

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

РУДЕНКО ІРИНА МИХАЙЛІВНА



УДК.550.424:504.054

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

Спеціальність 04.00.02 – геохімія

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата геологічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у відділі біогеохімії ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України».

Науковий керівник доктор геологічних наук, професор

Долін Віктор Володимирович,

Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», головний науковий співробітник відділу екогеології та термодинаміки геосфер

Офіційні опоненти: доктор геологічних наук, старший науковий співробітник

Шевченко Олексій Леонідович,

ННІ «Інститут геології», Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, професор кафедри гідрогеології та інженерної геології

доктор технічних наук, кандидат геолого-мінералогічних наук, старший науковий співробітник

Яковлєв Євген Олександрович,

Інститут телекомунікацій і глобального інформаційного простору НАН України, головний науковий співробітник відділу природних ресурсів

Захист відбудеться «02» листопада 2017 р. о 10⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.203.01 в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України за адресою: Україна, 03680 м. Київ-142, просп. Академіка Палладіна, 34. Електронна пошта: d26.203.01@gmail.com, office.igmr@gmail.com.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України за адресою: Україна, 03680 м. Київ-142, просп. Академіка Палладіна, 34.

Автореферат розісланий «__» вересня 2017р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.203.01

кандидат геологічних наук



І.А. Швайка

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Актуальність і важливість запропонованих досліджень визначається сучасним штучним дисбалансом ізотопів водню у біосфері, який збільшуватиметься в умовах розвитку ядерної енергетики. Зокрема, сучасний вміст техногенного тритію в біосфері більш як на порядок перевищує його кількість, утворену з природних джерел. Водень, як основа життя, є найбільш міграційно здатним елементом, що передається по всім трофічним ланцюгам в органічній та неорганічній формах. Біосферний дисбаланс у тріаді протій-дейтерій-тритій визначає формування екологічних ризиків. Сучасні умови зберігання тритієвих відходів у приповерхневих сховищах РАВ не відповідають вимогам екологічно-радіаційної безпеки та зумовлюють забруднення атмосфери, біогеоценозів, зони аерації, поверхневих вод та підземних водоносних горизонтів.

Унаслідок міграції тритійованої води через систему інженерних бар'єрів виникає загроза надходження важких ізотопів водню в організм людини за рахунок споживання питної води. Тритій, уведений всередину клітини, призводить до більшого ушкодження, ніж зовнішнє опромінювання. Тритій та продукти його розпаду стають постійними джерелами внутрішнього опромінення та факторами пошкодження органічних комплексів і ДНК унаслідок заміни ^3H на ^3He . Тритій здійснює сильний вплив на спадковість, відбувається порушення кровотворення та сприяє злоякісним утворенням. Навіть у малих концентраціях тритій здатний негативно впливати на живі організми і на їх генетичний апарат.

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 ізотопів водню» (2006-2010 рр., № ДР 0106U000428) «Фракціонування ізотопів водню у природно-техногенних біогеосистемах» (2011-2015 рр., № ДР 0111U000001), «Техногенні ізотопи 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

триту у системі «вода-мінерал» та встановлення кількісних характеристик накопичення триту 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 триту 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 триту унаслідок їх взаємодії з тритійованою водою.

Наукова новизна одержаних результатів

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

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 ($\alpha = 1,02$). У кліноптилоліті деяке ізотопне поважчання водню фіксується в каналних структурах, де коефіцієнт протій-тритуєвого фракціонування $\alpha = 1,05$. Неістотне ізотопно-воднє 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 ($105\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$) 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 палигорськиту, сапоніту та каолініту спостерігається істотне фракціонування ізотопів водню.

4. Вперше встановлено ефект розділення тритію і дейтерію з використанням 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 припинення процесів міграції та перерозподілу ізотопу в літосфері. Різна ефективність кожного з представлених адсорбентів дозволяє використовувати їх відповідно 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 його перерозподілу в структурі мінералів; у 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 р.).

Публікації. За матеріалами досліджень опубліковано 19 наукових праць, у тому числі: 6 статей у фахових виданнях, 8 – у матеріалах конференцій, 3 патенти та взято 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 таблиць. 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, старшому науковому співробітнику к. геол.-мін.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.н. Гречанівській О.Є. за надану інформацію стосовно мінералу кліноптилоліту, та Зубко О.В. за допомогу в обробці інформації.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтована актуальність теми та сформульована наукова задача, мета, об'єкти досліджень, наведена наукова новизна отриманих результатів та їх практичне значення, представлені наукові положення, що виносяться на захист, коротко викладено зміст дисертації по розділах.

Перший розділ «Джерела та форми знаходження тритію в природному середовищі» присвячено розгляду властивостей та шляхів надходження тритію в навколишнє середовище.

Тритій – це радіоактивний ізотоп водню, з періодом напіврозпаду $-12,262 \pm 0,004$ до $12,58 \pm 0,18$ років.

Накопичення тритію в природі обумовлено як природними, так і техногенними процесами. З розвитком ядерних технологій надходження тритію у навколишнє середовище від техногенних джерел дедалі більше зростає і у теперішній час найвагомішим джерелом надходження тритію в навколишнє середовище є атомна промисловість і ядерна енергетика.

Для України проблема захисту навколишнього середовища від тритієвого забруднення є дуже актуальною, враховуючи наявність великої кількості об'єктів, що використовують радіоактивні речовини (АЕС, сховища спецкомбінатів ДП УкрДО «Радон»), розміщених на ділянках з недостатньою гідрогеофільтраційною

захищеністю підземних вод.

У другому розділі «Природні мінерали, накопичувачі тритію» описуються особливості глинистих мінералів структурних типів 1:1, 2:1 та стрічково-канального. Ці мінерали мають здатність до поглинання та утримання важких ізотопів водню. Це відбувається за рахунок шаруватої будови, наявності в їх складі ОН-груп, та великих базальних поверхонь.

Шаруваті силікати структурного типу 1:1 представлені каолінітом Глухівського родовища (Україна). У структурі каолініту відсутні молекули води. У мінералах типу каолініту суцільні сітки ОН-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.

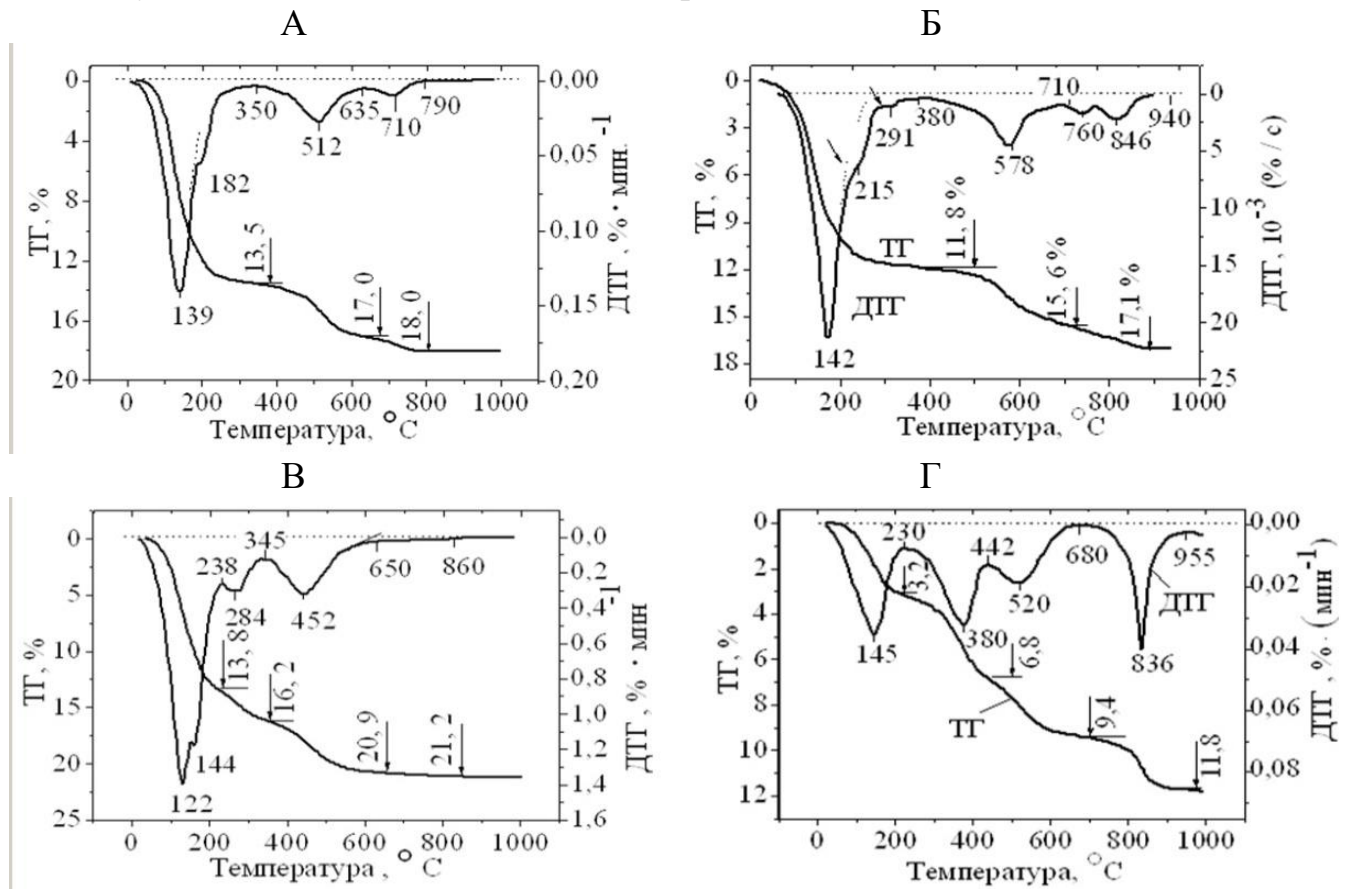


Рис. 1. Результати DT та DTG аналізів для мінералів структурного типу 1:2: монтморилоніту (А) і сапоніту (Б), та для мінералів зі стрічково-канальною структурою: палигорськіту (В) та сепіоліту (Г).

Шаруваті силікати структурного типу 2:1- представлені монтморилонітом та сапонітом. В макромолекулярних пакетах таких мінералів між двома гексагональними сітками алюміній-кремній-кисневих тетраедрів розташована одна октаедрична магній-киснево-гідроксильна сітка. Між пакетами знаходяться молекули води та обмінні катіони. У 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+}). Плоскі грані, тобто базальні поверхні частинок мінералу, зберігають

від'ємний заряд, чим забезпечується обмінний потенціал частинок мінералу.

Силікати зі стрічково-канальною структурою представлені палигорськітом та сепіолітом. Структура і хімічний склад сепіоліту і палигорськіту значною мірою подібні. Їх відмінність полягає в тім, що палигорськіт є діоктаедричним мінералом в той час як сепіоліт – триоктаедричним. «Триповерхові» стрічки в палигорскіті 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).

У всіх глинистих мінералах поверхнево-адсорбована та порова (інтерстиційна) волога виділяється при 105-110°C (рис. 1, табл.1).

Таблиця 1. Температури видалення фракцій вологи із структури глинистих мінералів.		
Мінерал	Температура видалення, °C	
	Міжшарова вода	Структурно – зв'язана вода
монтморилоніт	100-300	450-800
сапоніт	110-300	500-900
палигорськіт	110-345	345 - 860
сепіоліт	230 - 680	680 - 955
каолініт	-	400-800

Глини є чудовими гідроізоляторами з низькими коефіцієнтами гідравлічної проникності. Для забезпечення доступу молекул НТО до обмінних позицій необхідно створювати умови для підвищення гідравлічної проникності потенційного адсорбенту. З цією метою використані мінеральні суміші, де одним з компонентів є цеоліт, внаслідок його фільтраційних та адсорбційних властивостей.

У третьому розділі роботи «Оцінка ступеня фракціонування ізотопів водню в стаціонарних системах «мінерал – тритійована вода» представлені експериментальні дані щодо адсорбції тритію з водних розчинів та ефекту фракціонування ізотопів водню в стаціонарних водно-мінеральних системах.

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.

Дані про вміст води в різних структурних типах глинистих мінералів та цеоліту дозволяють скласти уявлення про їх обмінний потенціал. У каолініті (структурний тип 1:1) вміст поверхнево адсорбованої води не перевищує 2 %. У мінералах зі структурним типом 2:1 ємність поверхнево адсорбованої води є найбільшою (13,12 % в монтморилоніті та 12,57 % в сапоніті). У палигорськіті та сепіоліті кількість поверхнево адсорбованої води становить близько 10,5 %, а в кліноптилоліті – 7 %. Завдяки цьому мінерали мають потенціал для транзиту

молекул НТО в міжшаровий і каналний простір з подальшим молекулярним НТО \rightarrow H_2O обміном, та фракціонуванням ізотопів водню в мінеральній структурі.

Для визначення впливу поверхнево-адсорбованої вологи виконано експерименти з двома типами систем – з вихідними мінералами, в яких наявна така вода, і з попередньо термічно обробленими, з яких вона видалена.

Взаємодія мінеральної субстанції з протієвою водою, збагаченою тритієм (надалі «НТО»), супроводжувалася протій – тритієвим обміном між розчином і мінеральним адсорбентом, при якому зменшувалася питома активність тритію в «НТО».

Ефективність вилучення тритію з «НТО» термічно необробленими глинистими

мінералами збільшується в ряду систем: каолінит \approx сапоніт < палигорськіт < сепіоліт < монтморилоніт.

Тритій, сорбований цими мінералами розподіляється наступним чином: у

поверхнево адсорбованому стані 59,6–91,9 % (в середньому 75,5 %), у

міжшаровому просторі та каналних структурах 3,0–23,0 % (в середньому 12,5 %), у

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

У кліноптилоліті залишкова питома активність тритію становить 58 % від її початкової величини.

У каркасному

алюмосилікаті – кліноптилоліті внаслідок дифузійного молекулярного НТО \leftrightarrow H_2O обміну між водною та мінеральною фазами відбувається транзитне проникнення молекул НТО в канали кліноптилоліту. При цьому в 1 грамі кліноптилоліту накопичується до 4,03 Бк тритію. Це підтверджує раціональність його використання в фільтраційних системах з філосилікатами.

Для створення другої експериментальної серії вихідні мінерали були термічно оброблені в сушильній шафі при температурі 110°C протягом 5 годин. Після термічної обробки глинистих мінералів було зафіксовано збільшення їх здатності адсорбувати тритій з водного розчину. Здатність глинистих мінералів до накопичення тритію оцінена з використанням коефіцієнту накопичення тритію (K_{ac}):

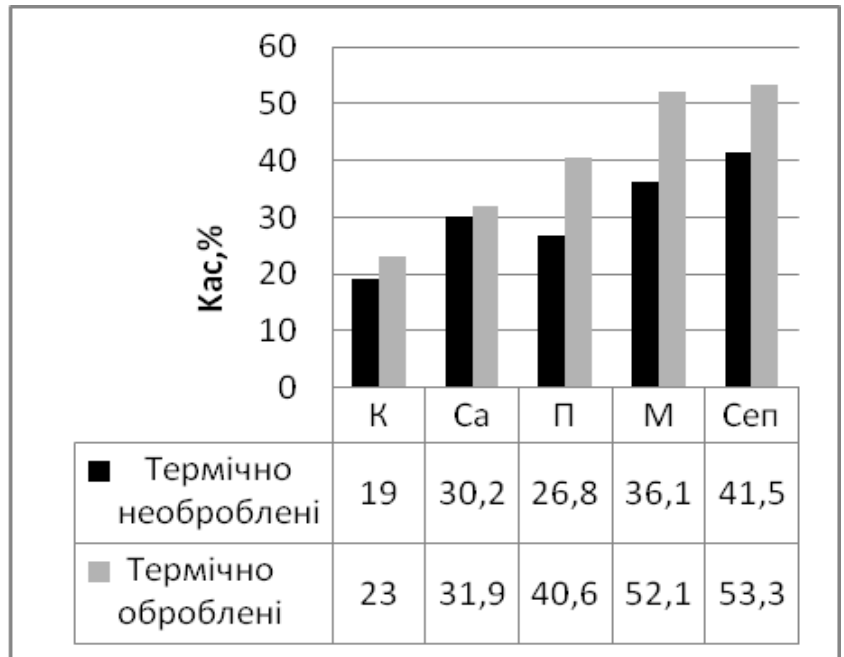


Рис. 2. Частка запасу тритію ($K_{ac}, \%$) в мінеральній масі експериментальних систем.

Умовні позначення (для цього та наступних рисунків): К- каолінит, Са - сапоніт, П - палигорськіт, М - монтморилоніт, Сеп - сепіоліт.

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

ізотопного обміну утворюються ОТ-групи, що веде до накопичення тритію в структурі каолініту, з коефіцієнтом обміну 0,83.

Системи з шаруватими силікатами структурного типу 2:1. Реалізація поверхнево-адсорбційних процесів в монтморилоніті зумовлює накопичення тритію в поверхнево-адсорбованій формі на рівні 69,7 % від загального запасу тритію, накопиченого в мінералі. При цьому відбувається максимальне фракціонування ізотопів водню ($\alpha = 1,21$).

Накопичення тритію в структурі монтморилоніту відповідає двоступеневій моделі. Спочатку відбувається формування прошарків з міжпакетних молекул НТО та їх взаємодії з протонами мінеральної структури, що веде до регідрації іонів Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} та їх вилученню із гексагональних кілець. На другій стадії за рахунок протій-тритієвого обміну відбувається перехід тритію з дисоційованих молекул води, розташованих у міжпакетних прошарках, у структурні позиції ОН-груп мінералу (рис. 3).

Процес протон-тритонного обміну в структурних позиціях монтморилоніту відбувається досить інтенсивно з коефіцієнтом фракціонування $\alpha = 1,17$, що забезпечує міцне закріплення в ньому тритію, вилученого із водного розчину.

У сапоніті внаслідок ізоморфних заміщень в решітці виникає надлишковий від'ємний заряд, компенсація якого забезпечується протонним обміном або адсорбуванням з міжшарового простору мінералу обмінних

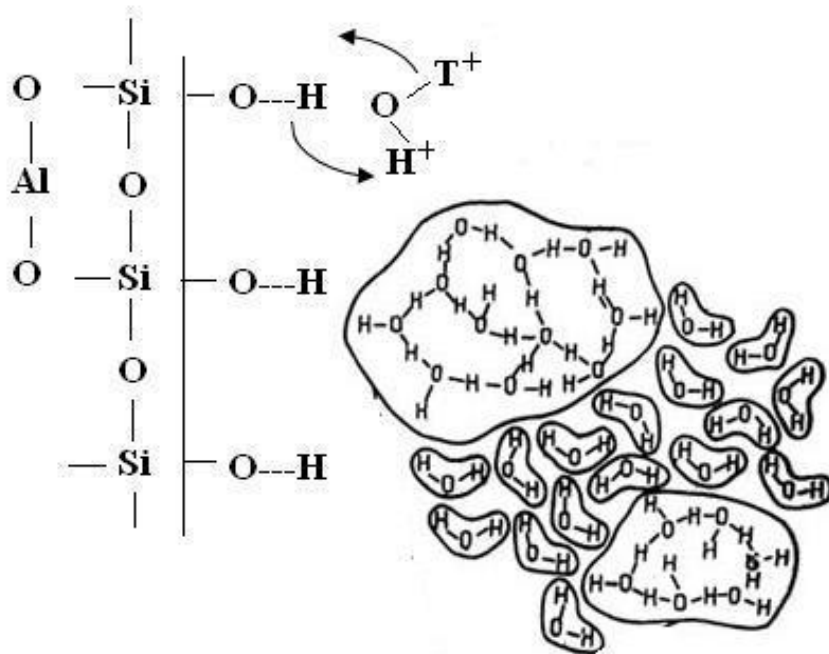


Рис. 4. Схема іонного $\text{T}^+ \leftrightarrow \text{H}^+$ обміну між кластерами молекул «НТО» та поверхнею каналу кліноптилоліту.

катіонів. Відбувається накопиченням тритію переважно в поверхнево-адсорбованій формі (91,9 %). Далі розпочинається процес молекулярного обміну між рідкою і мінеральною фазами, коли молекули НТО заміщують молекули H_2O в міжшаровому просторі сапоніту. Процес ізотопно-водневого обміну в структурі сапоніту менш значущий ($\alpha = 0,83$) і відбувається повільніше ніж у монтморилоніті внаслідок більшої енергії зв'язку в структурних ОН-групах.

Системи з шаруватими силікатами стрічково-канальної структури. Унаслідок взаємодії палигорськіту 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 . В подальшому проходить

обмін $(\text{TO})_{\text{liquid}}^-$ цеолітної та координаційно зв'язаної води з $(\text{HO})_{\text{str}}^-$ кристалічної структури палигорськіту та сепіоліту з накопиченням 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.

Загальний ефект ізотопно-водневого фракціонування у палигорськіті слабо проявлений ($\alpha = 1,02$). В сепіоліті ізотопно-водневе фракціонування більш значуще ($\alpha = 1,18$).

Система з каркасным силікатом. При взаємодії кліноптилоліту з «НТО» найбільша кількість тритію затримується у каналному просторі (до 73 %). Надходження тритійованої води в канали мінералу веде до заповнення молекулами НТО вільних зв'язків у ненасичених координаційних сферах лужних металів, що закріплені на стінках каналів та, зрештою, до пролонгованої іммобілізації тритію.

Далі відбувається постадійний ізотопний обмін між протієм і тритієм на міжфазовій границі поверхневих ОН-груп цеоліту та молекулярних кластерів води (рис. 4). Такий процес веде до формування більш енергетичних зв'язків і міцного закріплення тритію в поверхневих гідроксильних групах. Загалом у кліноптилоліті спостерігається слабкий ефект ізотопно-водневого фракціонування ($\alpha = 1,01$).

Таким чином істотний ефект тритій-протієвого фракціонування у необроблених глинистих мінералах спостерігається в монтморилоніті ($\alpha = 1,20$) та сепіоліті ($\alpha = 1,18$), що визначається їх структурними особливостями.

Унаслідок **термічного оброблення** 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

При взаємодії термічно оброблених мінералів із тритійованою водою найбільш інтенсивно проявляється адсорбція тритію із

водного розчину у поверхнево-адсорбованій воді (68,5—95,3 % від загально накопиченого в мінералі). Фіксація тритію в координаційних сферах лужних катіонів в каналах та міжшаровому просторі філосилікатів відбувається за механізмом, аналогічним тому, що притаманний термічно необробленим мінералам,

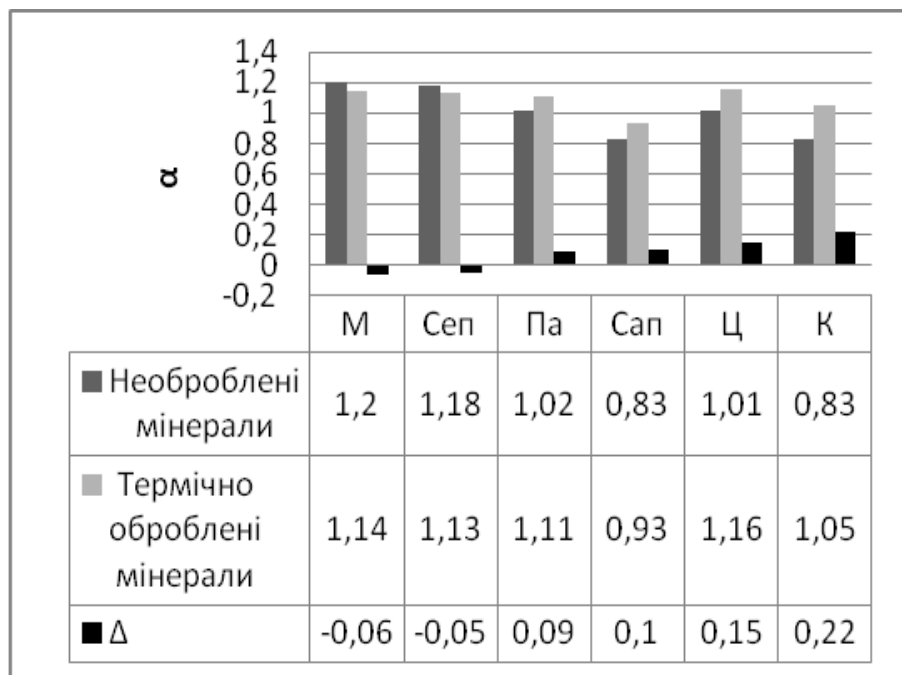


Рис. 5 Вплив термічної обробки на ізотопно-водневе фракціонування.

і становить від 2 % в сапоніті до 19,8 % в монтморилоніті. У структурно - зв'язаній формі накопичується істотно менша кількість тритію відповідно від 0,2 % в сепіоліті до 27,5 % в каолініті, в якому відсутній міжшаровий простір.

Унаслідок дії усіх механізмів інтегральний ефект фракціонування ізотопів водню в термічно оброблених глинистих мінералах найбільш істотно спостерігається в монтморилоніті ($\alpha = 1,14$), дещо менше – в сепіоліті (1,13), палигорськіті (1,11) та каолініті (1,05).

У термічно обробленому кліноптилоліті вміст тритію в інтерстиціальній та адсорбованій формі збільшується до 69 %. Відносно менша кількість тритію у каналному просторі (25 %), та адсорбованої води в міцно зв'язаних формах (6,7 %). Після термічного оброблення у кліноптилоліті збільшується коефіцієнт фракціонування в гідроксильних групах на 20 % ($\alpha = 1,05$). Інтегральний коефіцієнт ізотопно-водневого фракціонування α в кліноптилоліті становить 1,16.

Таким чином, термічне оброблення істотно впливає на фракціонування ізотопів водню в системі «мінерал-третійована вода» (рис. 5). У термічно обробленому каолініті з'являється ефект фракціонування, який не спостерігався у вихідному необробленому мінералі. У термічно обробленому палигорськіті α зростає на 9 % (від 1,02 до 1,11) у сапоніті – на 12 % (0,83 та 0,93). Після термічного оброблення монтморилоніту та сепіоліту величина α неістотно зменшується до 1,14 та 1,16 відповідно.

Таблиця 2. Склад глинисто-цеолітових композитів.

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

Унаслідок термічного оброблення кліноптилоліту збільшується фракціонування в усіх позиціях та спостерігається перерозподіл тритію, котрий знаходиться переважно в поверхнево-адсорбованій формі (68,5 %).

У четвертому розділі дисертації «Динамічні водно-мінеральні системи» описано результати експериментальних досліджень динаміки вилучення тритію мінеральними композитами з фільтрату «НТО». У складі композитів з різним співвідношенням глинистих мінералів (Табл. 2) використовувався цеоліт. Цей мінерал має адсорбційні властивості, а також слугує для регулювання фільтраційних властивостей суміші при розбуханні глин при їх контакті з тритійованою водою.

Крізь глинисто-цеолітову мембрану на першій стадії експерименту профільтовували тритійовану воду «НТО» для визначення параметрів фільтрації, адсорбції та ізотопно-водневого обміну між мінеральною та рідкою фазами. На другій стадії - крізь цю ж мембрану профільтовували протієву воду для визначення здатності мінерального сорбенту утримувати тритій, поглинутий з «НТО».

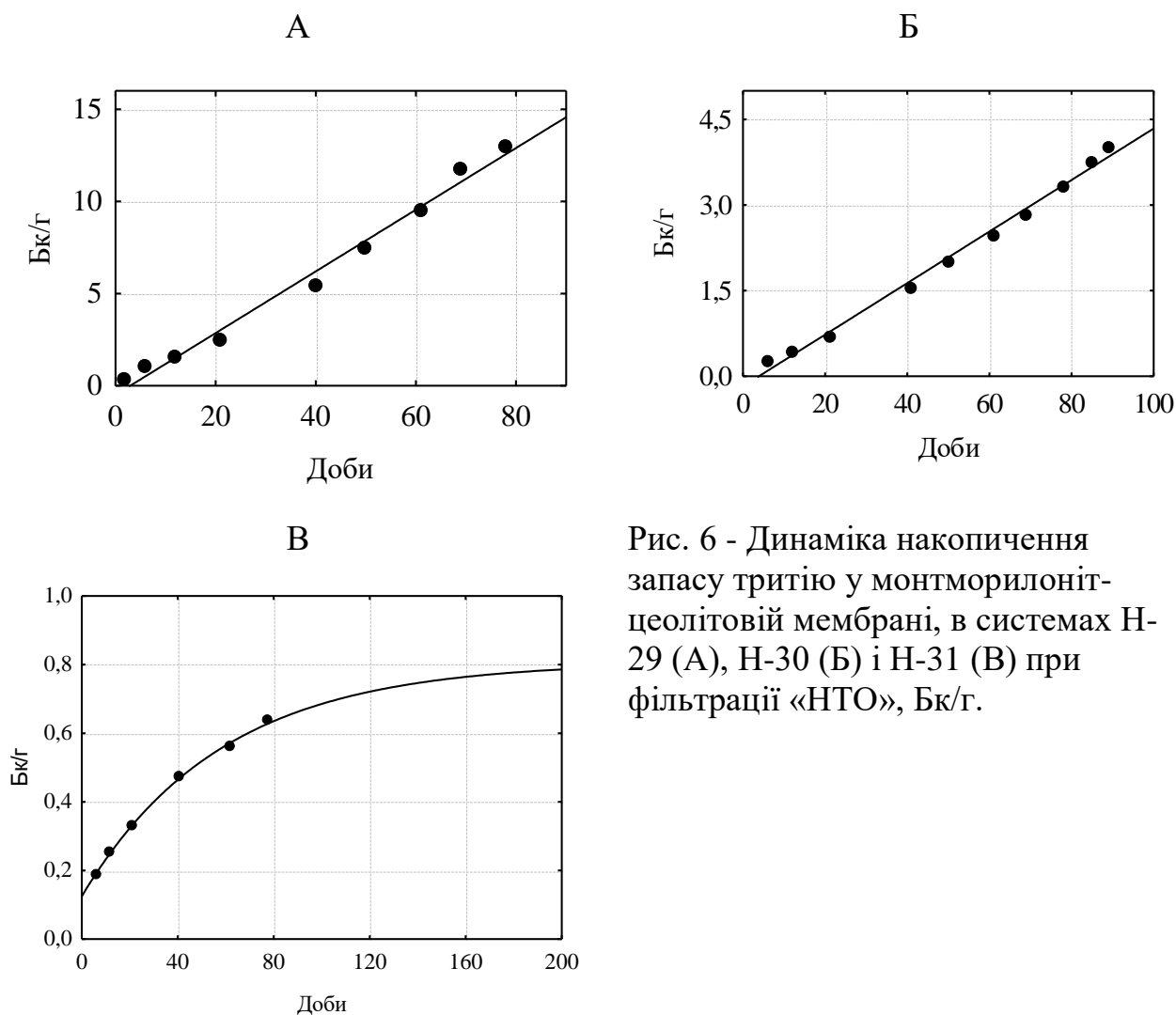


Рис. 6 - Динаміка накопичення запасу тритію у монтморилоніт-цеолітовій мембрані, в системах Н-29 (А), Н-30 (Б) і Н-31 (В) при фільтрації «НТО», Бк/г.

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} :

$$K_{ac} = Q_m \times Q_w^{-1} \times 100 \%, \quad (3)$$

$$Q_m = Q_w - Q_f \quad (4),$$

де: Q_m – запас тритію в елементарному об'ємі мінерального середовища, який обчислюється як різниця запасів тритію в НТО на вході в мінеральне середовище Q_w

(Бк/г) та його запасу у фільтраті Q_f після пропускання крізь піщано-глинисту суміш, Бк/г.

Головними факторами, що визначають швидкість фільтрації і прийнятну ефективність екстракції тритію з фільтрату є мінеральний склад та співвідношення мінеральних складових у композиті, а також товщина самої мембрани.

Вплив товщини мінеральної мембрани на протікання фільтраційних і адсорбційних процесів досліджено на модельних системах Н-29, Н-30 і Н-31 (табл. 2). Збільшення товщини монтморилоніт-цеолітової мембрани від 40 до 80 мм і від 80 до 120 мм призводить до зменшення швидкості фільтрації до шести разів, тобто до зменшення кількості тритію, що надходить до реакційних центрів у мінеральному адсорбенті. Внаслідок цього ступінь накопичення тритію в мінеральному адсорбенті (Бк/г) зменшувалась (рис.6).

А

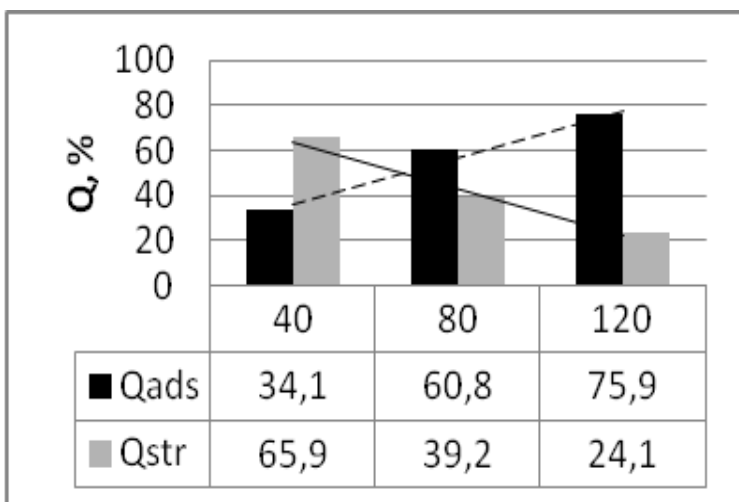
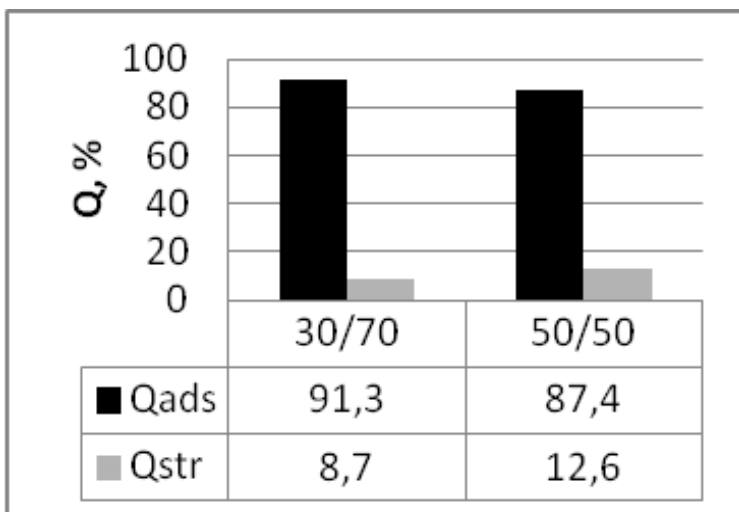


Рис. 7 - Розподіл запасу тритію в композитах систем Н-29, Н-30, Н-31 (А) і систем Н-18, Н-19 (Б) між поверхнево адсорбованою (Q_{ads}) і структурно зв'язаною (Q_{str}) формами знаходження, %.

Б



Більша кількість глинистого мінералу в композитній мембрані призводить до збільшення кількості тритію в адсорбованій формі - від 22 % в системі Н-29 до 58 % у системі Н-31 (рис. 7 А). Відповідно зменшується відсоток запасу, накопиченого у структурно зв'язаній формі - від 78 % в системі Н-29 до 42 % в системі Н-31.

Більший вміст глинистого мінералу в мембрані приводить до зменшення швидкості фільтрації і відповідно до зменшення об'єму профільтрованої тритійованої води.

Як наслідок накопичення тритію в такому композиті дещо зменшується. Тому коефіцієнт накопичення тритію для системи з 30 % монтморилоніту рівний 74,6, а з 50 % - 72,4 (Рис 7 Б). Разом з тим збільшення вмісту глинистого мінералу в композиті обумовлює більше накопичення тритію в структурно - зв'язаній формі (відповідно $Q_{str}=8,7$ та 12,6).

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 використано: палигорськіт, сепіоліт, монтморилоніт і сапоніт (табл.2).

В палигорськіт-цеолітовому композиті (Н-35) невелика швидкість фільтрації на початковій стадії процесу обумовлює більш довгий контакт молекул НТО зі структурними обмінними позиціями в мінералі. Це веде до більш інтенсивного вилучення тритію із фільтрату та його накопичення в адсорбенті (рис.8).

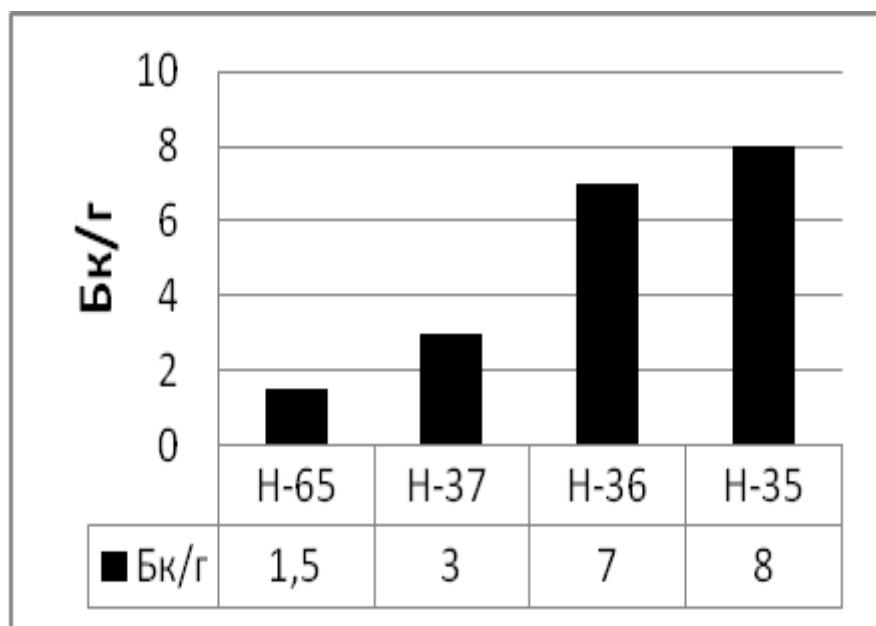


Рис. 8 - Розподіл запасу тритію в глинисто-цеолітових композитах, Бк/г.

У сепіоліт-цеолітовому композиті (Н-36) після етапу розбавлення «НТО» інтерстиціальною водою мінералів, процес вилучення тритію стабілізується протягом наступних 30 діб. 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.

У монтморилоніт-цеолітовому (Н-37) і сапоніт-цеолітовому (Н-65) композитах збільшення вилучення тритію із НТО, що фільтрується крізь композитну мембрану, починається з 15 доби фільтрації. 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.

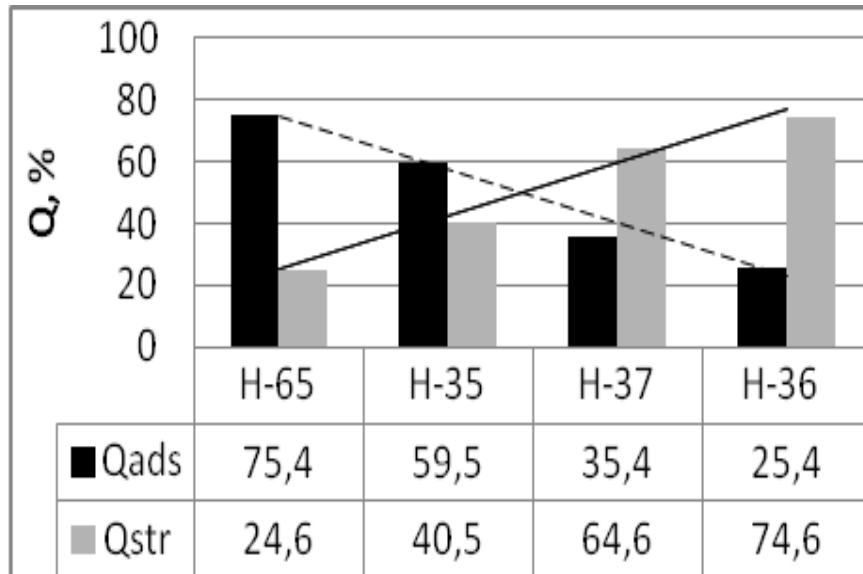


Рис. 9 - Розподіл запасу тритію в композитах між поверхнево адсорбованою (Q_{ads}) і структурно зв'язаною (Q_{str}) формами знаходження.

У сапоніт-цеолітовій мембрані фільтрація НТО супроводжується майже адитивним накопиченням тритію, вилученого із фільтрату за величиною і режимом близьким до монтморилоніт-цеолітового композиту.

На основі співставлення розподілу тритію між різними формами знаходження визначено, що більш ефективними в сенсі накопичення тритію в структурно - зв'язаній формі є сепіоліт-цеолітовий і монтморилоніт-цеолітовий композити (рис. 9).

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. Зміна співвідношення мінералів у складі композиту в системах Н-46, Н-47, Н-48 (табл.2) незначною мірою впливає на фільтраційні характеристики сепіоліт-цеолітових мембран.

Зі збільшенням кількості глинистого мінералу у мембрані від 50% (Н-46) до 70% (Н-48) питома активність тритію у фільтраті зменшується. При цьому відбувалося стабільне накопичення тритію в мінеральній мембрані і ефективність накопичення

тритію збільшувалася зі збільшенням вмісту глинистого мінералу (рис 10). Коефіцієнт накопичення тритію K_{ac} в системах: Н-46=31%, Н-47=36% і Н-48=41%.

Зростання кількості глинистого мінералу в композиті веде до збільшення фіксації тритію в міцно зв'язаній формі і відповідно відносному зменшенню в поверхнево-адсорбованій формі (рис. 11).

Важливою характеристикою мінеральних композитів є здатність утримувати забруднюючу речовину, вилучену із водних розчинів. Для кількісної оцінки здатності глинисто-цеолітових композитів утримувати тритій, вилучений із фільтрату, застосовано розрахунковий показник K_{ret} , який обчислюється за формулою:

$$K_{ret} = Q_M \times (Q_m)^{-1} \times 100 \%, \quad (5)$$

де: Q_M – запас тритію в елементарному об'ємі мінерального середовища після фільтрації H_2O (Бк/г); Q_m – запас тритію в елементарному об'ємі мінерального середовища після фільтрації НТО, (Бк/г).

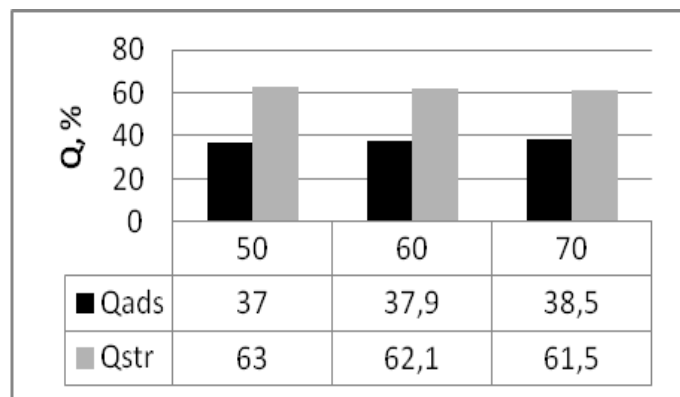
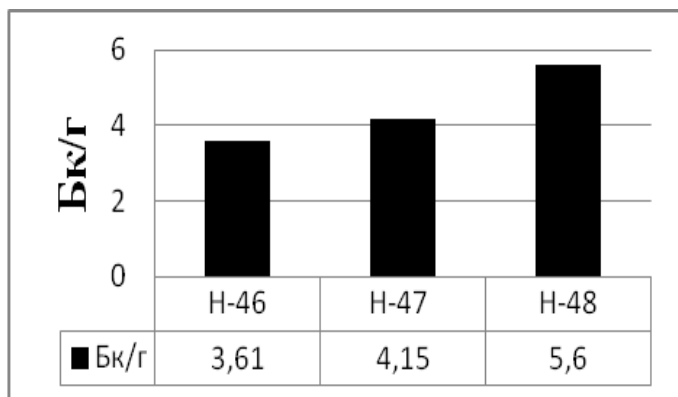


Рис. 10 - Накопичення тритію в композитах, Бк/г.

Рис. 11 - Розподіл тритію в композитах систем між поверхнево адсорбованою (Q_{ads}) і структурно зв'язаною (Q_{str}) формами знаходження, %.

За значенням показника K_{ret} 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.

Визначення можливості вилучення тритію з розчину DTO глинистими мембранами. У ядерній енергетиці важливою проблемою є створення економічно ефективних способів очищення уповільнювача важководних реакторів – дейтерієвої води – від тритію. З метою визначення можливості розділення важких ізотопів водню у водних розчинах на глинистих мембранах були підготовлені мінеральні суміші з цеоліту, монтморилоніту, палигорськіту та сепіоліту. На першому етапі експериментів тритій-дейтерієву воду (TDO) профільтрували крізь підготовлені мінеральні мембрани (табл. 3).

При фільтрації TDO крізь монтморилоніт-цеолітову мембрану на початку фільтрації вміст дейтерію і тритію у важкій воді зменшується майже синхронно на

41 % (рис. 12). У кінці фільтрації на 31 добу у «TDO» вміст дейтерію переважав на 19 % вихідний вміст тритію.

При фільтрації TDO крізь сепіоліт-цеолітову мембрану вміст дейтерію і тритію у фільтраті змінюється майже синхронно і складає відповідно для дейтерію від 65 до 69 % та від 64 до 71 % для тритію. Тобто різниця вмісту двох ізотопів у фільтраті після 17 діб фільтрації вихідної TDO не перевищує 1,9 %.

В палигорськіт-цеолітовому композиті в процесі фільтрації TDO більш чітко проявляється фракціонування важких ізотопів водню. За час експерименту в мінеральному композиті відбувалося накопичення обох важких ізотопів, з переважанням накопичення тритію (рис. 12). При цьому різниця в концентраціях Т і D становила майже 20 %.

На етапі промивання дистильованою водою мембран з монтморилонітом та сепіолітом відбувалося вилуговування дейтерію, при цьому тритій практично не вилуговується з твердої фази композиту.

Практичне застосування мінеральних адсорбентів у проникних реакційних бар'єрах (ПРБ). Оцінку можливості використання глинисто-цеолітових композитів в якості адсорбента тритію у ПРБ на шляху гідрогеофільтраційних потоків виконано за допомогою узагальнюючого показника ефективної бар'єрності мінерального адсорбенту K_{br} :

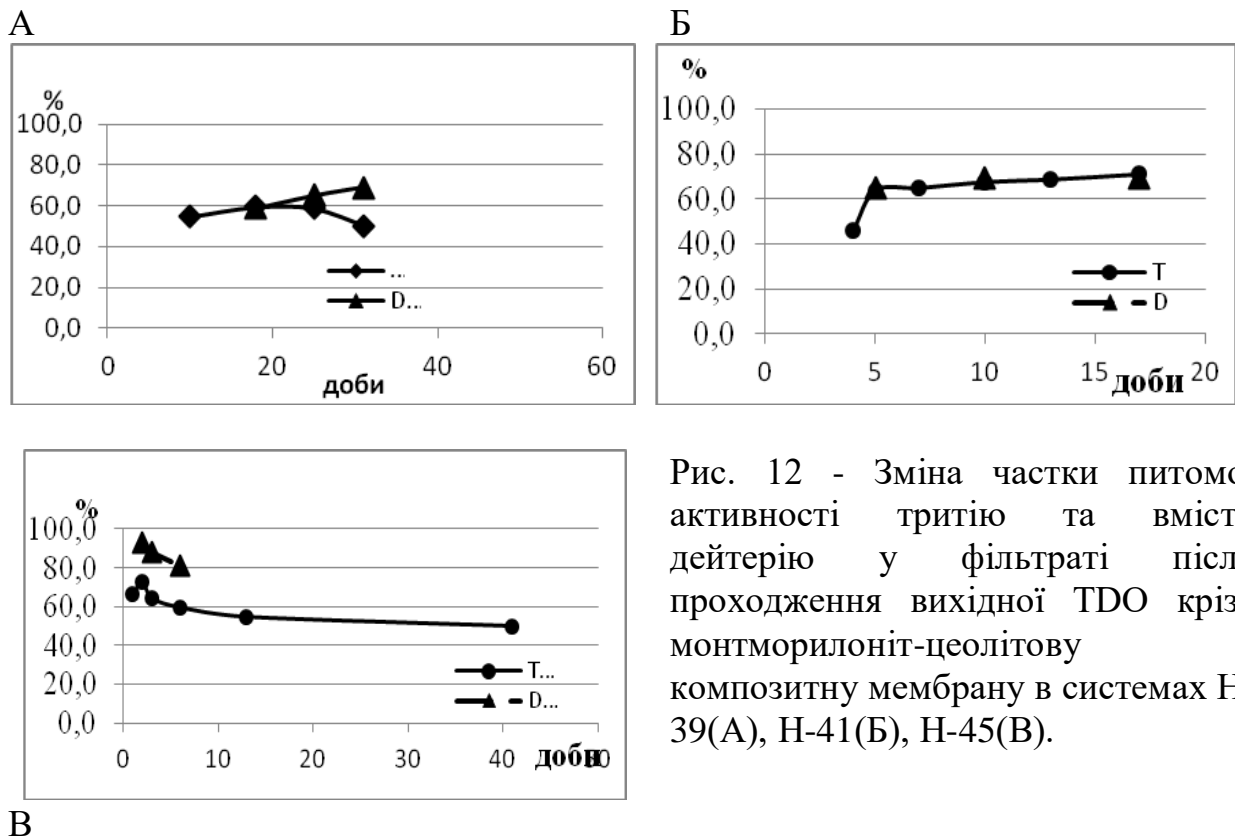


Рис. 12 - Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у фільтраті після проходження вихідної TDO крізь монтморилоніт-цеолітову композитну мембрану в системах Н-39(А), Н-41(Б), Н-45(В).

$$K_{br} = K_{ac} \times 0,01 K_{ret}, \quad (6)$$

де: K_{ac} – коефіцієнт накопичення тритію в адсорбенті, %; K_{ret} – коефіцієнт

утримання тритію в цьому ж адсорбенті, %.

За збільшенням значень показника K_{br} 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) .

Отримані результати експериментів свідчать, що досліджені глинисто-цеолітові композити можуть бути використані, як реакційний компонент ПРБ для очищення гідрогеофільтраційних потоків від тритієвого забруднення.

ВИСНОВКИ

1. У дисертації досліджено механізм ізотопно-водневого обміну та закономірності фракціонування ізотопів водню у системі «мінерал – НТО (ДТО)».

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 канальних 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, канальному 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 адсорбента 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 ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Монографії

1. Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського. Т. 7: Праці з геохімії та радіогеології. Кн. 1 / Комісія з наукової спадщини академіка В.І. Вернадського; Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України. – К., 2012. – 824с. (*Особистий внесок – проведення науково – допоміжних археографічних робіт*)

2. Вибрані наукові праці академіка В.І. Вернадського. Т. 7: Праці з геохімії та радіогеології. Кн. 2 / Комісія з наукової спадщини академіка В.І. Вернадського; Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України. – К., 2012. – 665с. (*Особистий внесок – проведення науково – допоміжних археографічних робіт*)

Статті у наукових фахових виданнях та патенти.

3. **Пушкаръов О.В.** Сепіоліт-цеолітові композити, як потенційні водопроникні бар'єри / . Пушкаръов О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Приймаченко В. М // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища – 2014. – № 23. – С. 75-84. *(Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та інтерпретація отриманих результатів)*

4. **Руденко І.М.** Покращення акумуляції тритію в водопроникних реакційних бар'єрах / І.М Руденко // Вісник БрГУ – 2015. – № 2. – С. 87–93.

5. **Пушкаръов О.В** Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту / Пушкаръов О.В, **Руденко І.М.**, Кошелєв М.В., Скрипкін В.В., Долін В.В. (мол), Приймаченко В.М // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища – 2016. – № 25. – С. 38-48. *(Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, математичні розрахунки та інтерпретація отриманих результатів)*

6. **Пушкаръов О.В.** Адсорбция трития из водных растворов термически обработанными глинистыми минералами / О.В. Пушкаръов, **І.М Руденко**, Скрипкін В. В. // Вісник КНУ. Геологія. – 2016. – Т.71. – С. 43-48. *(Особистий внесок – постановка і проведення експериментів та інтерпретація отриманих результатів)*

7. **Щербак О.В.** Оцінка ефективності радіогідрогеологічного моніторингу в зоні впливу Київського сховища радіоактивних відходів/ Щербак О.В., Долін В.В. (мол.), Руденко І.М., Куцка Я.О. // Вісник КНУ. Геологія. – 2016. – № 2(73). – С. 46–52. *(Особистий внесок – аналіз літератури та інтерпретація отриманих результатів).*

8. **Руденко І.М.** Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту/ Руденко І.М., Пушкаръов О.В., Долін В.Вік., Зубко О.В., Гречановська О.Є.// Мінерал. журн. – 2017. – 39, № 2. – С. 64–74.

9. Пат. 103033 Україна, МПК⁵¹G21F 9/00. Спосіб деконтамінації забрудненої тритієм води / В.В. Долін, О.В. Пушкаръов, **І.М Руденко**; власник ДУ «ІГНС НАН України». – № u 201506359; заявл. 26.06.2015; опублік. 25.11.2015, Бюл. № 22. – 3 с. *(Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та інтерпретація отриманих результатів)*

10. Пат. 103050 Україна, МПК⁵¹G21F 9/12. Спосіб адсорбування тритію з водних розчинів / В.В. Долін, О.В. Пушкаръов, **І.М Руденко**; власник ДУ «ІГНС НАН України». – № u 201507127; заявл. 16.07.2015; опублік. 25.11.2015, Бюл. № 22. – 3 с. *(Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та інтерпретація отриманих результатів)*

11. Пат. 11348 Україна, МПК⁵¹G21F 9/12. Спосіб очищення водних розчинів від тритієвого забруднення / В.В. Долін, О.В. Пушкаръов, **І.М Руденко**; власник ДУ «ІГНС НАН України». – № u 201607480; заявл. 08.07.2016; опублік. 25.01.2017, Бюл. № 2. – 3 с. *(Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень та інтерпретація отриманих результатів)*

Тези наукових доповідей

12. **Руденко І.М.** Використання глинистих мінералів в очищенні підземних вод від тритієвого забруднення / І.М Руденко // Актуальні проблеми дослідження навколишнього середовища: мат-ли V наук. Конф (Суми, 23-25.05.2013) ІГН НАН

України – Суми, 2013. – С. 316–318.

13. **Руденко І.М.** Використання глинистих порід у водопроникних реакційних бар'єрах / І.М Руденко // Проблеми гідрології, гідрохімії, гідроекології: мат-ли VI наук. Конф (Дніпро, 20-22.05.2014) – Дніпро, 2014. – С. 254–256.

14. **Руденко І.М.** Вплив термічної обробки на адсорбційні властивості глинистих мінералів відносно тритію / І.М Руденко // Materials of XI International Scientific and Practice Conference – 2015”, 30.07-07.08.2015. “Prospect of World Science”. Sheffield, - 2015. – V. 8. P. 16–22.

15. **Руденко І.М.** Сапоніт-цеолітові композити, як потенційні сорбенти тритію / І.М Руденко, О.В. Пушкар'єв // Materials of XI International Research and Practice Conference Prospects of World Science – 2015”, 27.06.2015 – 05.07.2015. “Education and Science”. Prague, - 2015. – V. 6. P. 36 – 43.

16. **Пушкар'єв О.В.** Використання сапоніт-цеолітових композитів для адсорбції тритію з водних розчинів/ О.В.Пушкар'єв, **І.М Руденко** // Екологія і природокористування в системі оптимізації відносин природи і суспільства мат-ли V наук. Конф (Тернопіль, 21-25.03.2016)– Тернопіль, 2016. – С. 91-92. (*Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, математичні розрахунки та інтерпретація отриманих результатів*)

17. **Щербак О.В.** Моделювання поверхні рівня ґрунтових вод як індикатора радіаційної безпеки території / О.В. Щербак, Т.О. Кошлякова, В.В. Долін (мол.), **І.М. Руденко**, Я.О. Куцка // Геоінформатика: теоретичні та прикладні аспекти: Тези доповідей XV Міжнар. наук. конф., (Київ, 10-13.05.2016). – К., 2016. – 9612_UA. (*Особистий внесок – аналіз літератури та інтерпретація отриманих результатів*).

18. **Пушкар'єв О.В.** Кліноптилолітовий адсорбент для захисту навколишнього середовища від тритієвого забруднення /О.В. Пушкар'єв, **І.М Руденко**, В.Вік. Долін// Екологічна безпека: сучасні проблеми та пропозиції. Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Харків, 21 квіт. 2017 р.). Том I – Харків, 2017. – С. 26-33(*Особистий внесок – проведення експериментальних досліджень, математичні розрахунки та інтерпретація отриманих результатів*)

19. **Руденко І.М.** Потенційна ємність адсорбції тритію з водних розчинів бентоніт-цеолітовими композитами / І.М Руденко, О.В. Пушкар'єв, В.Вік. Долін// Екологічна безпека: сучасні проблеми та пропозиції. Збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції (м. Харків, 21 квіт. 2017 р.). Том I – Харків, 2017. – С. 34-39.

АНОТАЦІЯ

Руденко І.М. Фракціонування важких ізотопів водню в системі «мінерал - вода». – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата геологічних наук за спеціальністю 04.00.02 – геохімія. – Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Київ, 2017.

У дисертаційній роботі викладено результати досліджень механізму ізотопно-водневого обміну та закономірностей фракціонування ізотопів водню у системі «мінерал – НТО (DTO)». Експериментально визначено особливості міжфазового

перерозподілу тритію у системах «мінерал – НТО» та кількісні характеристики накопичення тритію у структурі глинистих мінералів та цеоліту. Досліджено вплив термічної обробки на фракціонування ізотопів водню глинистими мінералами різних структурних типів і кліноптилоліту та адсорбційні властивості в закритих стаціонарних системах «мінерал – НТО». Експериментально досліджено процеси очищення дейтерієвої води від тритію з використанням глинисто-цеолітових мембран. Встановлено перспективність використання глинисто-цеолітових композитів у проникних реакційних бар'єрах (ПРБ). Визначено параметри іммобілізації тритію із водних розчинів в динамічному режимі (коефіцієнти акумуляції, утримання та бар'єрності).

Ключові слова: фракціонування, ізотопи водню, протій, дейтерій, тритій, тритійована вода, глинисто-цеолітовий композит, мінеральний адсорбент, каолінит, монтморилоніт, сапоніт, палигорськіт, сепіоліт, кліноптилоліт.

АННОТАЦИЯ

Руденко И.М. Фракционирования тяжелых изотопов водорода в системе «минерал - вода». - Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата геологических наук по специальности 04.00.02 – геохимия. – Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семененко НАН Украины, Киев, 2017.

В диссертационной работе изложены результаты исследований механизма изотопно-водородного обмена и закономерностей фракционирования изотопов водорода в системе «минерал - НТО (DTO)». Экспериментально определены особенности межфазного перераспределения трития в системах «минерал - НТО» и количественные характеристики накопления трития в структуре глинистых минералов и цеолита. Исследовано влияние термической обработки на фракционирование изотопов водорода глинистыми минералами различных структурных типов и клиноптилолита и адсорбционные свойства в закрытых стационарных системах «минерал - НТО». Экспериментально исследованы процессы очистки дейтериевой воды от трития с использованием глинисто - цеолитовых мембран. Установлено перспективность использования глинисто - цеолитовых композитов в проникающих реакционных барьерах (ПРБ). Определены параметры иммобилизации трития с водных растворов в динамическом режиме (коэффициенты аккумуляции, удержание и барьерности).

Ключевые слова: фракционирование, изотопы водорода, протий, дейтерий, тритий, тритированная вода, глинисто-цеолитовый композит, минеральный адсорбент, каолинит, монтмориллонит, сапонит, палигорскит, сепиолит, клиноптилолит.

SUMMARY

Rudenko I. Fractionation of heavy hydrogen isotopes in the "mineral – water" system. - Manuscript.

Dissertation is for the degree of candidate of geological sciences, specialty 04.00.02 – geochemistry. – M.P. Semenenko Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2017.

Modern storage conditions of tritium waste in near-surface RRW (Radiation Radioactive Waste) storage facilities do not meet the requirements of environmentally radiation safety and cause air pollution, ecosystems, aeration zone, surface and underground aquifers.

According to the proliferation of tritium in the environment, namely in ground and surface waters, the challenge is to develop simple, affordable methods of tritium immobilization. This paper examines the possibility of using tritium mineral adsorbents in engineering structures such as penetrating reactive barriers.

The thesis presents the results of research on the mechanisms and patterns of isotope-hydrogen exchange and fractionation of hydrogen isotopes in the "mineral - HTO." Experimental determination of interfacial redistribution of tritium in water-mineral systems and quantitative accumulation of tritium in the structure of clay minerals and zeolite.

The effectiveness of reducing the specific activity of tritium increases in the series systems: kaolinite \approx saponite < palygorskite < sepiolite < montmorillonite. The clinoptilolite is accumulated to 4.03 Bq / g tritium withdrawn from "HTO" aqueous solution and residual tritium specific activity "HTO" is 58% of its initial value. This confirms the rationale of its use in filtration systems with clays.

Investigated the effect of heat treatment on hydrogen isotope fractionation of clay minerals of different structural types and clinoptilolite and adsorption properties in closed stationary systems "mineral - HTO." The accumulation of tritium in a thermally-treated clay minerals increases from 1.7% (saponite) and 16% (montmorillonite), for clinoptilolite improving the ability to tritium removal from aqueous solution by 1.7 times. After the heat treatment of palygorskite, saponite and kaolinite there is a significant fractionation of hydrogen isotopes.

Determined the possibility of removal of tritium deuterium water using clay and zeolite membranes. The most effective mineral membrane for isotopic fractionation of heavy hydrogen isotopes in the filtration step TDO is palygorskite - zeolite composite. The sepiolite-zeolite composite maximal efficiency separation of heavy hydrogen isotopes may be provided a two-stage process: In the first stage filtration TDO, when there is an accumulation of deuterium and tritium in the mineral substance and the second stage when the composite mineral deuterium is washed out with distilled water.

Revealed the prospect of using clay-zeolite composites in the PRB. It was found tritium immobilization parameters of with aqueous solutions in dynamic mode (retention rate and a barrier). Study Mineral composites characterized by a wide range of hydraulic permeability and adsorptive isotope - exchange properties. It allows choose among them the most suitable options for mineral mixtures for specific technological requirements to prevent tritium pollution.

Keywords: fractionation of hydrogen isotopes, protium, deuterium, tritium, tritiated water, clay and zeolite composite mineral adsorbent, kaolinite, montmorillonite, saponite, palygorskite, sepiolite and clinoptilolite.