

УДК 549.02:54.027

О. Пушкар'єв, канд. геол.-мінералог. наук,  
старш. наук. співроб., пров. наук. співроб.,  
E-mail: pushkarevigns@gmail.com

І. Руденко, канд. геол. наук, наук. співроб.,  
E-mail: Irina\_mihalovna@ukr.net

О. Зубко, наук. співроб.,  
E-mail: zhubko@rambler.ru

В. Долін (мол.), інж. I кат.,  
E-mail: dolinvitaliy@gmail.com

ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України",  
пр. акад. Палладіна, 34-а, м. Київ-142, 03680, Україна

## АКТИВАЦІЯ АЗОТНОЮ ТА ГУМІНОВИМИ КИСЛОТАМИ АЛЮМОСИЛІКАТІВ ДЛЯ ПОКРАЩЕННЯ АДСОРБЦІЇ ТРИТІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

Актуальною проблемою захисту навколишнього середовища від впливу підприємств паливного ядерно-енергетичного комплексу є пошук ефективних засобів вилучення тритію із промислових стоків. У практиці запобігання забрудненню навколишнього середовища відходами промислової діяльності широко використовуються мінеральні адсорбенти, серед яких значне місце займають бентонітові (монтморилонітові) і палигорські глини та мінерали із групи цеолітів (кліноптилоліти та інші). Для підвищення адсорбційної здатності мінеральних адсорбентів розробляються різного роду методи їх активації. Для визначення ефективності активації адсорбційної здатності таких мінеральних адсорбентів щодо вилучення тритію з водних розчинів виконано серію експериментів, де як активатори використані азотна та гумінові кислоти. У результаті виконаних робіт встановлено, що кислотна активація збільшує вилучення тритію з водних розчинів на 6 % у монтморилоніті і на 52 % у палигорській. Додаткова модифікація гуміновою кислотою збільшує вилучення тритію з водних розчинів монтморилонітом ще на 33 % (що загалом становить 39 %), а в палигорській на 16 % (загалом 68 %). Активація азотною та гуміновою кислотами кліноптилоліту не виявилась ефективною щодо збільшення вилучення тритію з водних розчинів.

Ключові слова: тритій, водень, важкі ізотопи водню, монтморилоніт, палигорський, кліноптилоліт, адсорбція, фракціонування.

**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. 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. Внаслідок міграції тритійованої води через систему інженерних бар'єрів виникає загроза надходження важких ізотопів водню в організм людини за рахунок споживання питної води. Проблема тритієвого забруднення навколишнього природного середовища з підприємств паливного ядерно-енергетичного комплексу (АЕС, підприємства з переробки відпрацьованого ядерного палива, пункти збереження радіоактивних відходів) зумовлює необхідність розроблення простих, доступних методів іммобілізації тритію.

**Аналіз попередніх досліджень і публікацій.** Як показали наші попередні дослідження, існує група природних речовин, представлених глинистими мінералами та цеолітами, які мають необхідні властивості для утримання тритію у своїй структурі (Пушкар'єв та ін., 2003, 2012, 2014, 2016<sup>1</sup>, 2016<sup>2</sup>; Пушкар'єв та Приймаченко, 2010; Руденко, 2015; Руденко та ін., 2017). Ці мінеральні адсорбенти широко використовуються у хімічній промисловості для очищення скидів від паливно-мастильних матеріалів (Куваєва та ін., 1987), у системі водопостачання для очищення води від домішок (Спосіб адсорбційного очищення питної води. UA 27589) тощо. У світі виконуються ефективні розробки щодо вдосконалення адсорбційних властивостей мінеральних речовин шляхом їх кислотної активації. Кислотна активація бентонітової глини є поширеним способом отримання пористих сорбентів для органічних і неорганічних речовин (Christidis et al., 1997; Eloussaief and Benzina, 2010) та кислотних каталізаторів (Breen and Watson, 1998; Hart and Brown, 2004). Окрім того, кислотна активація зі збереженням шаруватої структури необхідна як початковий етап хімічного модифікування філосилікатів великими

органічними молекулами (Breen and Watson, 1998). Визначення впливу такої модифікації на активацію адсорбції тритію з водних розчинів має важливе значення, враховуючи наростаючий розвиток паливного ядерно-енергетичного комплексу у світі і в Україні. Одним з аспектів цього напряму досліджень є з'ясування можливості та ефективності використання протонних модифікаторів – азотної кислоти (HNO<sub>3</sub>) та протонно-гідроксильного розчину гумінової кислоти.

**Мета досліджень.** Метою досліджень є збільшення адсорбційної здатності шаруватих та каркасних силікатів шляхом їх кислотної модифікації та обробки розчином гумінової кислоти для підвищення ефективності екстракції тритію з водних розчинів.

**Матеріали та методи.** Кислотна обробка мінерального адсорбенту дозволяє збільшити кількість протон-обмінних груп, що знаходяться на поверхні мінеральних частинок. Очікується, що додавання розчину гумінової кислоти може покращити адсорбційну здатність глинистих мінералів внаслідок додаткового збільшення протон-обмінних центрів на поверхні частинок. Це зумовлено тим, що гумінові кислоти належать до природних поліфункціональних високомолекулярних, в основному поліароматичних, оксикарбонових органічних сполук. Основою їх структури є конденсовані системи, що включають ациклічні й ароматичні кільця, бічні ланцюги і функціональні групи при ядрі та у бічних відгалуженнях (рис. 1). Протон-обмінні групи у гумусовій речовині зазвичай представлені: легко обмінними – карбоксильними (R–COOH), спиртовими (R–CH<sub>2</sub>–OH), фенольними (–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–OH) та аміногрупами (–NH<sub>2</sub>) і важко обмінними – амідними (R–CO–NH<sub>2</sub>), альдегідними (R–CHO), карбоксилатними групами та кетонами (R–CO–R). Здатність природної органічної речовини (торфів, вугілля, ґрунтів) накопичувати ряд хімічних елементів пояснюється сорбцією, комплексоутворенням та іонним обміном, у першу чергу, з гуміновими кислотами. Тому передбачалося, що гумінова кислота дозволить модифікувати обмінні канали у мінеральному сорбенті та збільшити їх обмінну ємність, а поверхневі протон-обмінні групи сприятимуть протій-тритієвому обміну з утриманням важкого ізотопу водню в ОН-групах.

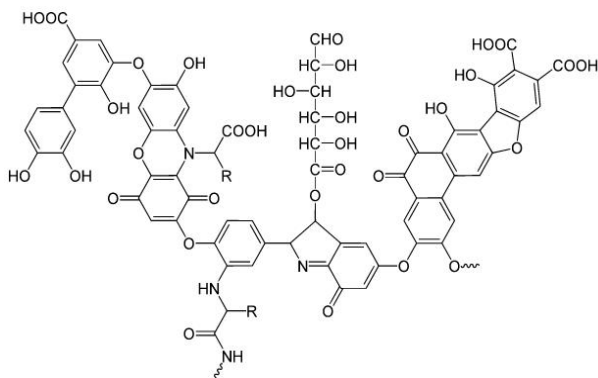


Рис. 1. Структурна формула гумінової кислоти (Руденко, 2015)

Експерименти виконувались у стаціонарних умовах для забезпечення можливості визначення балансу і ефективності міжфазового перерозподілу тритію в системах "мінеральний адсорбент – тритійована вода". Поверхнево модифіковані мінерали поміщалися у скляні посудини, які заливалися тритійованою водою (НТО) і герметично закривалися для запобігання обміну експериментальних систем з повітрям. Експерименти тривали до досягнення рівноважної концентрації тритію в системах. По їх завершенні з водної фази відбиралися проби, які, після очищення від органічних домішок (окиснення додаванням до розчину  $K_2Cr_2O_7$ ) та дистиляції, змішувалися із сцинтилятором Hi Safe 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Для визначення можливого фракціонування ізотопів водню між різними структурними позиціями у модифікованих мінералах, мінеральний адсорбент нагрівався при відповідних температурах для виділення фракцій вологи (поверхнево-адсорбованої, міжшарової або каналної та міцно-зв'язаної в ОН-групах) (Руденко, 2017).

Для створення експериментальних систем, щодо визначення впливу модифікаторів на адсорбційні властивості мінеральних адсорбентів, було обрано три мінерали: шаруваті силікати з Черкаського родовища – монтморилоніт зі структурним типом 2:1 і палигорський зі стрічково-каналною структурою та каркасний алюмосилікат – кліноптилоліт Сокирницького родовища. (Пушкарьов та ін., 2003, 2012; Пушкарьов та Приймаченко, 2010; Руденко та ін., 2017).

Експерименти складалися з двох серій. У першій серії мінеральна маса лише оброблялася азотною кислотою ( $HNO_3$ ). У другій серії адсорбент додатково модифікувався розчином гумінової кислоти.

Підготовка вихідної мінеральної маси для експериментальних систем складалася з таких стадій:

1. Мінеральний адсорбент промивали азотною кислотою ( $HNO_3$ ) до рівноважного насичення  $H^+$ -іонами, після чого промивали дистиллятом з 6-кратною декантацією до досягнення рН-розчином рівня 3–4.

2. Мінеральна маса осушувалася для звільнення від поверхнево адсорбованої води, шляхом нагріву при  $110^\circ C$  протягом 5 годин, щоб уникнути розбавлення тритійованої води при її наступній взаємодії з адсорбентом. Розчин гумінової кислоти готували таким чином:

1. Просували при  $105^\circ C$  порошкоподібну буровугільну гумінову кислоту.

2. Готували півмолярний розчин НТО з попередньо зневодним при  $200^\circ C$   $Na_2CO_3$ . До підготовленого лужного розчину НТО додавали наважку просушеної гумінової кислоти для отримання 1 %-розчину.

Для створення першої серії експериментальних систем оброблені кислотою мінеральні адсорбенти заливали тритійованою водою у співвідношенні  $100\text{ см}^3/300\text{ мл}$ . Для другої серії експериментів до аналогічно оброблених

мінеральних адсорбентів об'ємом  $100\text{ см}^3$  додавали розчини  $80\text{ мл}$  1 %-гумінової кислоти та  $220\text{ мл}$  НТО.

Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався за допомогою рідинного сцинтиляційного  $\beta$ -спектрометра Quantulus 1220 (LKW Wallac) з похибкою виміру не більше  $\pm 5\%$ .

**Результати експериментів та їх обговорення.** Для отримання з'ясування оцінки ефективності модифікації мінеральних адсорбентів розраховано два показники: питомий запас тритію в одиниці маси мінералу ( $Q_m$ ) та коефіцієнт фракціонування ізотопів водню ( $\alpha$ ) за виразами (1) і (2):

$$Q_m = Q_w - Q_f, \quad (1)$$

де  $Q_m$  – питомий запас тритію в одиниці маси мінералу,  $Bкxг^{-1}$ ;  $Q_w$  та  $Q_f$  – запас тритію в НТО до та після експерименту,  $Bк$ ;  $m$  – маса адсорбенту,  $г$ :

$$\alpha = \frac{T_m}{H_m} / \frac{T_w}{H_w}, \quad (2)$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт фракціонування ізотопів водню,  $T_m$ ,  $H_m$  – концентрація атомів тритію і протію у мінеральній масі,  $атомxмл^{-1}$ ;  $T_w$ ,  $H_w$  – концентрація атомів тритію і протію в НТО,  $атомxмл^{-1}$  після досягнення рівноважного стану в системі "мінеральний адсорбент – НТО".

Показник питомого запасу тритію дає змогу виконувати розрахунки адсорбційної ємності для різних мас мінерального адсорбенту. В умовах закритих експериментальних систем ця величина обчислюється як різниця запасу тритію в тритійованій воді до і після її взаємодії з мінералом, віднесена до маси адсорбенту (1). Розподіл тритію, що потрапив у структуру мінералів, між різними структурними позиціями може супроводжуватися ізотопно-водневим фракціонуванням, для оцінки якого використано коефіцієнт фракціонування  $\alpha$  (2) згідно з (Несмеянов, 1972). Ефективність модифікації мінеральних адсорбентів щодо адсорбції тритію з водних розчинів та ізотопно-водневого фракціонування оцінена відносно ідентичних необроблених мінералів за виразом (3):

$$q = \frac{(Q_i - Q_0)}{Q_0} \quad (3)$$

де  $q$  – ступінь впливу модифікації на питомий запас тритію в мінеральній масі,  $\%$ ;  $Q_0$  – питомий запас тритію у необробленому мінералі,  $Bкxг^{-1}$ ;  $Q_i$  – питомий запас тритію у модифікованому мінералі,  $Bкxг^{-1}$ .

Отримані результати щодо ефективності модифікації мінеральних адсорбентів містяться у таблиці 1.

У макромолекулярних пакетах монтморилоніту, який належить до групи мінералів типу 2:1, між двома гексагональними сітками алюміній-кремній-кисневих тетраєдрів розташована одна октаєдрична алюміній-киснево-гідроксильна сітка (Дур, 1966). У такому центральному шарі з кожних трьох октаєдрів лише два заселені трьохвалентними катіонами ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), які впорядковано чергуються з вакантними октаєдрами. Верхні та нижні поверхні елементарних пакетів монтморилоніту вкриті атомами кисню, тому зв'язок між пакетами слабкий, де діють лише Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили. Часткове ізоморфне заміщення іонів  $Al^{3+}$  іонами  $Mg^{2+}$ , ( $Fe^{2+}$ ) і, меншою мірою, іонів  $Si^{4+}$  іонами  $Al^{3+}$  призводить до виникнення структурного негативного заряду, який компенсується обмінними катіонами. Між шарами пакетів, тобто в міжшаровому просторі, містяться молекули води та обмінні катіони лужних та лужноземельних елементів. Вода в монтморилонітах легко адсорбується між пакетами у вигляді цілого числа заповнених шарів молекул з одночасною зміною параметрів решітки по осі "с" від  $9,6$  до  $12,5-28\text{ \AA}$  (Лазаренко, 1971; Тарасевич и Овча-

ренко, 1975) та легко видаляється з поміж пакетів. Кількість таких шарів і, відповідно, параметри решітки деякою мірою визначаються природою міжшарового обмінного катіонного комплексу.

У результаті кислотної обробки монтморилоніту відбувається вилугування з міжшарового простору гідратованих катіонів лужних та лужноземельних металів.

Після контакту тритійованої води із зневодненою поверхнею кислотного обробленого монтморилоніту вакантні катіонні позиції заповнюються протонами, гідратованими молекулами НТО. Такий процес зумовлює накопичення в мінеральному адсорбенті до 6 % тритію (табл. 1).

Таблиця 1

Питомий запас тритію в одиниці маси мінералу ( $Q_m$ ) та коефіцієнт фракціонування ізотопів водню ( $\alpha$ ) за різних умов модифікації

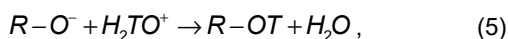
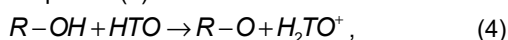
Мінерал	Питомий запас тритію в мінеральній масі, Бк/г	q, %	Коефіцієнт фракціонування ( $\alpha$ )
<i>Монтморилоніт</i>			
необроблений	8,075	-	1,2
промийтий розчином $HNO_3$	8,56	6	1
промийтий розчином $HNO_3$ з додаванням гумінової кислоти	11,22	39	1,03
<i>Палигорськіт</i>			
необроблений	6,6	-	1,02
промийтий розчином $HNO_3$	10,1	52	0,95
промийтий розчином $HNO_3$ з додаванням гумінової кислоти	11,5	68	1,02
<i>Цеоліт</i>			
необроблений	4,03	-	1,01
промийтий розчином $HNO_3$	3,94	-2	0,87
промийтий розчином $HNO_3$ з додаванням гумінової кислоти	4,04	0	0,97

В палигорськіті під час обробки азотною кислотою молекули води, координаційно зв'язаної зі стінками каналів, заміщуються нітратними групами. Число гідратації таких груп дорівнює 6 (Ерден-Груз, 1930). При взаємодії кислотного обробленого палигорськіту з тритійованою водою у гідратованих оболонках нітратних груп, молекули  $H_2O$  заміщуються молекулами НТО, що забезпечує накопичення тритію до 52 % (табл. 1).

На стінках структурних каналів цеоліту розміщуються обмінні катіони лужних та лужноземельних елементів, з якими координовані молекули води (Armbruster and Gunter, 2001; Breck, 1974). Кислотна обробка цеоліту може зумовити часткове вилучення цих катіонів, що компенсують поверхневий негативний заряд кремній-кисневих тетраедрів. Внаслідок чого утворюються центри гідратованих протонів із утримуючою здатністю значно меншою, ніж у заміщених катіонів і, відповідно, з меншою можливістю до координаційно-приповерхневого зв'язування молекул НТО з тритійованої води (табл. 1).

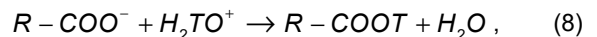
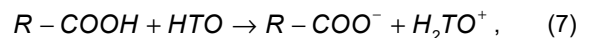
Взаємодія розчину гумінової кислоти з монтморилонітом відбувається за рахунок електростатичних та ковалентних зв'язків. Адсорбовані на поверхні частинок монтморилоніту макромолекули гумінової кислоти містять у своєму складі значну кількість обмінних груп (-OH, -COOH, =NH та -NH<sub>2</sub>), внаслідок чого створюється додаткова кількість обмінних центрів (рис. 2.). Ці групи легко обмінюються з дисоційованими молекулами тритійованої води ( $HTO \leftrightarrow H^+ + TO^-$ ;  $HTO \leftrightarrow T^+ + OH^-$ ) за механізмом протонно-тритонного обміну.

В органічних сполуках за участю спиртових і фенольних гідроксильних груп ізотопний обмін відбувається згідно з виразами (4, 5) з константою дисоціації обмінних груп згідно з виразом (6):



$$K_a = \frac{[R-O^-][H_2TO^+]}{[R-OH]}. \quad (6)$$

В органічних сполуках за участю аліфатичних та ароматичних карбонових кислот (Лурье, 1971) ізотопний обмін відбувається також за катіонним механізмом згідно з виразами (7, 8) з константою дисоціації обмінних груп згідно з виразом (9):



$$K_a = \frac{[R-CO_2^-][H_2TO^+]}{[R-CO_2H]}. \quad (9)$$

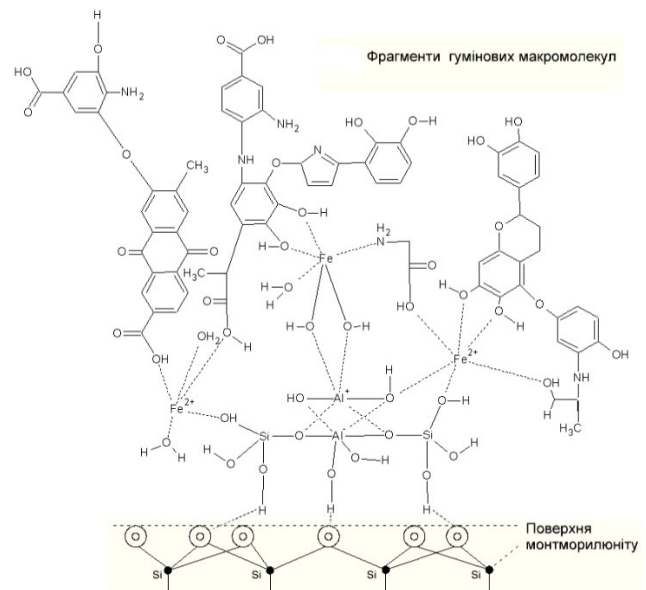
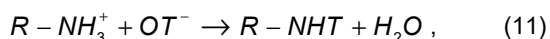
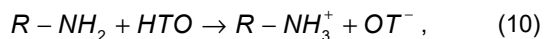
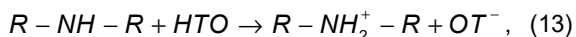


Рис. 2. Взаємодія гумінових комплексів з поверхнею монтморилоніту

У випадку аміно- та іміно-груп ізотопний обмін відбувається за аніонним механізмом згідно з виразами (10, 11, 13, 14) з константою дисоціації обмінних груп згідно з виразами (12, 15):



$$K_a = \frac{[R - NH_3^+][OT^-]}{[R - NH_2]}, \quad (12)$$



$$K_a = \frac{[R - NH_3^+ - R][OT^-]}{[R - NH - R]}. \quad (15)$$

Цілком імовірно, що саме вищенаведені механізми забезпечують зростання адсорбційної здатності монтморилоніту і збільшення питомого запасу тритію в мінеральній масі на 39 % (табл. 1).

У палигорськіті, який також належить до шаруватих силікатів, модифікація гуміновою кислотою відбувалася подібно до монтморилоніту. Згідно з (Österberg et al., 1993) розміри макромолекули гумінової кислоти перевищують 100 нм, в той час, як розміри каналів у палигорськіті не перевищують 0,92–0,94 нм по висоті та близько 1,2 нм по ширині (Тарасевич, 1988). Оскільки макромолекули гумінової кислоти значно перебільшують розміри каналів палигорськіту їх модифікуюча здатність реалізується лише шляхом взаємодії з поверхнею мінеральних частинок. Внаслідок цього додаткове збільшення адсорбційної здатності мінералу порівняно з кислотною обробкою склало 16 % та, загалом, у комбінації з попередньою кислотною обробкою – 68 % (табл. 1).

Взаємодія гумінової кислоти з кліноптилолітом зумовлюється його структурними особливостями. У структурі цього каркасного, жорстко структурованого алюмо-силікату є три типи каналів, які утворюють двомірну систему. Канали першого типу з розміром вікон 4,0–5,6 нм розташовані паралельно осі а у 8-членних кільцях. Канали другого типу з розміром вікон 4,4–7,2 нм проходять паралельно осі с у 10-членних кільцях. Канали третього типу з розміром вікон 4,1–4,7 нм орієнтовані під кутом 50° до осі а у 8-членних кільцях. Розмір макромолекул гумінових кислот значно перевищує розмір каналів у цеоліті. Тому для кліноптилоліту можлива лише поверхнева модифікація гуміновими кислотами, яка не збільшує адсорбційної здатності мінералу і, відповідно, не збільшує зв'язування молекул НТО (табл. 1).

Слід відзначити, що кислотна обробка і модифікація гуміновою кислотою монтморилоніту, палигорськіту та кліноптилоліту не супроводжується збільшенням ефекту ізотопно-водневого фракціонування (табл. 1).

### Висновки

1. При взаємодії тритійованої води із зневодненою поверхнею кислотного обробленого монтморилоніту, вакантні катіонні позиції заповнюються протонами, гідратованими молекулами НТО, що зумовлює накопичення в мінеральному адсорбенті до 6 % тритію.

2. У палигорськіті у результаті обробки азотною кислотою молекули води, що координаційно зв'язані зі стінками каналів заміщуються нітратними групами, число гідратації яких дорівнює 6. Заміщення молекул Н<sub>2</sub>О у гідратованих оболонках нітратних груп молекулами НТО забезпечує збільшення вмісту тритію в мінералі на 52 %.

3. При кислотній обробці цеоліту відбувається заміщення обмінних катіонів лужних та лужноземельних елементів, координованих зі стінками каналів гідратованими протонами із утримуючою здатністю значно меншою, ніж у заміщених катіонів і, відповідно, з меншою можливістю

до координаційно-приповерхневого зв'язування молекул НТО з тритійованої води.

4. Модифікація глинистих мінералів гуміновою кислотою змінює їх адсорбційну здатність відповідно до їх структурних особливостей. Обмінні групи гумінової кислоти створюють більшу додаткову кількість поверхневих обмінних центрів у розбухаючому монтморилоніті, ніж у більш жорстко консолідованому палигорськіті. Внаслідок цього у монтморилоніті модифікація гуміновою кислотою додатково збільшує адсорбційну здатність і, відповідно, накопичення тритію з тритійованої води на 33 % із загальних 39 %. У палигорськіті таке збільшення становить лише 16 % (із загальних 68 %).

5. У цеоліті активація гуміновою кислотою не призводить до збільшення адсорбційної здатності мінералу і, відповідно, до збільшення здатності екстрагувати тритій із тритійованої води.

6. В активованих азотною та гуміновою кислотами монтморилоніті, палигорськіті та цеоліті не встановлено знакового збільшення фракціонування ізотопів водню.

### Список використаних джерел

- Дир, У.А., Хауи, Р.А., Зусманн, Дж. (1966). Пороодообразующие минералы. М.: Мир.
- Куваева, М. М., Гончарова, Т. В., Совозо, М. Ш. и др. (1987). Получение адсорбентов из палигорскитовых глин. *Химия и технология топлив и масел*, 5, 13–15.
- Лазаренко, Е.К. (1971). Курс минералогии. М.: Высшая школа.
- Лурье, Ю.Ю. (1971). Справочник по аналитической химии. М.: Химия.
- Несмеянов, А.Н. (1972). Радиохимия. М.: Химия.
- Пушкаръов, О. В., Руденко, І. М., Долін, В. В. (мол.), Приймаченко, В. М. (2014). Сепіоліт-цеолітові композити як потенційні водопроникні бар'єри. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 23, 75–84.
- Пушкаръов, О.В., Руденко, І.М., Кошелєв, М.В., Скрипкін, В.В., Долін, В.В. (мол.), Приймаченко, В.М. (2016). Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 25, 38–48.
- Пушкаръов, О.В., Приймаченко, В.М., Золкін, І.О. (2012). Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 20, 98–108.
- Пушкаръов, О.В., Руденко, І.М., Скрипкін, В. В. (2016). Адсорбція тритію із водних розтворів термічеськи обробленими глинистими мінералами. *Вісник Київського національного університету. Геологія*, 71, 43–48.
- Пушкаръов, О.В., Литовченко, А.С., Пушкаръова, Р.О., Яковлев, Е.О. (2003). Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі. *Мінеральні ресурси України*, 3, 42–45.
- Пушкаръов, О.В., Приймаченко, В.М. (2010). Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. *Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища*, 18, 149–158.
- Руденко, І.М. (2015). Покращення акумуляції тритію в водопроникних реакційних бар'єрах. *Вісник БрГУ*, 2, 87–93.
- Руденко, І.М., Пушкаръов, О.В., Долін, В.В. (мол.), Зубко, О.В., Гречановська, О.Є. (2017). Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. *Мінералогічний журнал*, 39 (2), 64–74.
- Руденко, І.М. (2017). Фракціонування важких ізотопів водню в системі мінерал – вода. *Дис. ... канд. геол. наук*. 04.00.02. Київ.
- Тарасевич, Ю. И. (1988). Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наукова думка.
- Тарасевич, Ю.И., Овчаренко, Ф.Д. (1975). Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка.
- Эрден-Груз, Т. (1976). Явления переноса в водных растворах. М.: Мир.
- Armbruster, T., Gunter, M.E. (2001). Crystal structures of natural zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1–61.
- Breck, D.W. Zeolite (1974). Molecular sieves. Structure, chemistry and use. N.Y., London, Sydney, Toronto.
- Breen, C. Watson, R. (1998). Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites. *Appl. Clay Sci*, 12, 479–494.
- Christidis, G.E. Scott, P.W., Dunham, A.C. (1997). Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl. Clay Sci*, 12, 4, 329–347.
- Eloussaief, M. (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *J. of Hazard. Mat.*, 178, 753–757.
- Hart, M.P. Benzina, M. (2004). Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212, 315–3.
- Österberg, R., Lindqvist, I., Mortensen, K. (1993). Particle size of humic acid. *Soil Science Society of America. Journal*, 57, 283–285.

### References

- Armbruster, T., Gunter, M.E. (2001). Crystal structures of natural zeolites. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45, 1-61.

Breck, D.W. Zeolite (1974). Molecular sieves. Structure, chemistry, and use. N.Y., London, Sydney, Toronto.

Breen, C., Watson, R. (1998) Acid-activated organoclays: preparation, characterization and catalytic activity of polycation-treated bentonites. *Appl. Clay Sci*, 12, 479-494.

Christidis, G.E. Scott, P.W., Dunham, A.C. (1997). Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl. Clay Sci*, 12, 4, 329-347.

Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J. (1966). Pore-forming minerals. Moscow: Mir. [in Russian]

Eloussaief, M. (2010). Efficiency of natural and acid-activated clays in the removal of Pb (II) from aqueous solutions. *J. of Hazard. Mat.*, 178, 753-757. DOI:10.1016/j.jhazmat.2010.02.004

Erden-Gruz, T. (1976). Transport phenomena in aqueous solutions. Moscow: Mir. [in Russian]

Hart, M.P. Benzina, M. (2004). Surface acidities and catalytic activities of acid-activated clays. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212, 315-3. DOI: 10.1016/j.molcata.2003.11.013.

Kuvaeva, M. M., Goncharova, T. V., Sovozu, M. Sh. et. al (1987). Obtaining adsorbents from palygorskite clays. *Chemistry and technology of fuels and oils*, 5, 13-15. [in Russian]

Lazarenko, E.K. (1971). Course of Mineralogy. Moscow: Vysshaya shkola. [in Russian]

Lure, Yu.Yu. (1971). Reference book on analytical chemistry. Moscow: Himiya. [in Russian]

Nesmeyanov, An.N. (1972). Radiochemistry. Moscow: Himiya. [in Russian]

Österberg, R., Lindqvist, I., Mortensen, K. (1993). Particle size of humic acid. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 283-285.

Pushkarov, O.V., Rudenko, I.M., Koshelev, M.V., Skripkin, V.V., Dolin, V.V. (Jr.), Prymachenko, V.M. (2016). Mineral adsorbent of tritium based on saponite and zeolite. *Collected scientific papers of Institute of environmental geochemistry*, 25, 38-48. [in Ukrainian]

Pushkarov, O.V., Prymachenko, V.M., Zolkin, I.O. (2012). Bentonite-zeolite composites' properties with respect to tritium extraction from tritium water. *Collected scientific papers of Institute of environmental geochemistry*, 20, 98 -108. [in Ukrainian]

Pushkarov, O.V., Rudenko, I.M., Skrypkyn, V. V. (2016). Adsorption of tritium from aqueous solutions of treated clay minerals. *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*, 71, 43-48. [in Russian]

Pushkar'ov, O.V., Rudenko, I.M., Dolin, V.V. (Jr.), Prymachenko, V.M. (2014). Sepiolite-zeolite composites as a potential reactivity waterproof barriers. *Collected scientific papers of Institute of environmental geochemistry*, 23, 98-107. [in Ukrainian]

Pushkarov, O.V., Lytovchenko, A.S., Pushkarova, R.O., Yakovliev, E.O. (2003) The dynamics of the accumulation of tritium in the mineral environment. *Mineral resources of Ukraine*, 3, 42-45. [in Ukrainian]

Pushkarov, O.V., Prymachenko, V.M. (2010). Interaction between hto and clay minerals. *Collected scientific papers of institute of environmental geochemistry*, 18, 149 -158. [in Ukrainian]

Rudenko, I.M. (2015). Improving the Accumulation of Tritium in Water Reactive Barriers. *Vesnik BrSU*, 2, 87-93. [in Russian]

Rudenko, I.M. (2017). Fractionation of heavy hydrogen isotopes in the "mineral – water" system. *PhD thesis*. Kyiv. [in Ukrainian]

Rudenko, I.M., Pushkarov, O.V., Dolin, V.V. (Jr.), Zubko, O.V., Hrechynska, O.Ie. (2017). Tritium indicator of effectiveness of thermomodification of adsorption properties of clinoptilolite. *Miner. J.*, 39 (2), 64-74. [in Ukrainian]

Tarasevich, Yu. I. (1988). The structure and chemistry of the surface of layered silicates. Kiev: Naukova dumka. [in Russian]

Tarasevich, Yu.I., Ovcharenko, F.D. (1975). Adsorption on clay minerals. Kiev: Naukova dumka. [in Russian]

Надійшла до редколегії 29.08.18

V. Pushkarev, Cand. Sci. (Geol.-Min.), Leading Researcher,  
E-mail: pushkarevigns@gmail.com

I. Rudenko, Cand. Sci. (Geol.), Researcher,  
E-mail: Irina\_mihalovna@ukr.net

O. Zubko, Researcher,  
E-mail: zhubko@rambler.ru

V. Dolin (Jr.), Engineer,  
E-mail: dolinvitaliy@gmail.com

SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine",  
34-a Acad. Palladin Ave., Kyiv-142, 03680, Ukraine

## NITROGEN AND HUMIC ACID ACTIVATION OF ALUMOSILICATES FOR IMPROVING THE ADSORPTION OF TRITIUM FROM WATER SOLUTIONS

*The urgent problem of protecting the environment from the impact of enterprises of the fuel nuclear power complex is the search for effective means to localize tritium from industrial wastewater. In the practice of preventing environmental pollution with industrial waste, mineral adsorbents, among which a significant place is occupied by bentonite (that is, montmorillonite) and palygorskite clays and minerals from the group of zeolites (clinoptilolites and others) are widely used. To increase the adsorption capacity of mineral adsorbents, various methods for their activation are being developed. To assess the effectiveness of the activation of the adsorption capacity of such mineral adsorbents on the removal of tritium from aqueous solutions, a series of experiments was performed, where nitric and humic acids were used as activators. As a result of the work performed, it was found that acid activation increases the removal of tritium from aqueous solutions by 6% in montmorillonite and 52% in palygorskite. A further modification with humic acid, respectively, increases the removal of tritium from aqueous solutions by montmorillonite by an additional 33% (39% in total) and in palygorskite by 16% (68% in total). Activation of clinoptilolite by nitric and humic acids was not effective in increasing the extraction of tritium from aqueous solutions.*

**Keywords:** tritium, hydrogen, heavy isotopes of hydrogen, montmorillonite, palygorskite, clinoptilolite, adsorption, fractionation.

A. Пушкарев, канд. геол.-минералог. наук, старш. науч. сотр.,  
вед. науч. сотр.,

E-mail: pushkarevigns@gmail.com

I. Руденко, канд. геол. наук, науч. сотр.,

E-mail: Irina\_mihalovna@ukr.net

A. Зубко, науч. сотр.,

E-mail: zhubko@rambler.ru

В. Долин (мл.), инж. I кат.,

E-mail: dolinvitaliy@gmail.com

ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины",

Пр. Акад. Палладина, 34-а, г. Киев-142, 03680, Украина

## АКТИВАЦИЯ АЗОТНОЙ И ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ АДСОРБЦИИ ТРИТИЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*Актуальной проблемой защиты окружающей среды от воздействия предприятий топливного ядерно-энергетического комплекса является поиск эффективных средств локализовать тритий из промышленных стоков. В практике предотвращения загрязнения окружающей среды отходами промышленной деятельности широко используются минеральные адсорбенты, среди которых значительное место занимают бентонитовые (монтмориллонитовые) и палигорскитовые глины, а также минералы из группы цеолитов (клиноптилолиты и другие). Для повышения адсорбционной способности минеральных адсорбентов разрабатываются различного рода методы их активации. Для определения эффективности активации адсорбционной способности таких минеральных адсорбентов по извлечению трития из водных растворов выполнена серия экспериментов, где в качестве активаторов использованы азотная и гуминовые кислоты. В результате выполненных работ установлено, что кислотная активация увеличивает извлечение трития из водных растворов на 6% в монтмориллоните и на 52% в палигорските. Дополнительная модификация гуминовой кислотой увеличивает извлечение трития из водных растворов монтмориллонитом еще на 33% (что, в общем, составляет 39%) и в палигорските на 16% (всего 68%). Активация азотной и гуминовой кислотами клиноптилолита не оказалась эффективной для увеличения экстракции трития из водных растворов.*

**Ключевые слова:** тритий, водород, тяжелые изотопы водорода, монтмориллонит, палигорскит, клиноптилолит, адсорбция, фракционирование.