

Вплив структури мінерального адсорбенту на детритизацію водних розчинів

Олександр Васильович Пушкар'юв¹,

д. геол. н., старший науковий співробітник, провідний науковий співробітник,
¹ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України»,
пр-т Акад. Палладіна, 34-а, м. Київ, 03142, Україна,
e-mail: pushkarevigns@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4382-8620>;

Ірина Михайлівна Севрук¹,

к. геол. н., старший науковий співробітник,
e-mail: irina_mihalovna@ukr.net, WoS Researcher ID AAC-6140-2020;

Долін Віталій Вікторович¹,

молодший науковий співробітник,
e-mail: dolinvitaliy@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1962-9277>

Оцінена адсорбція тритію з водного розчину та ефект фракціонування ізотопів водню у стаціонарній системі «НТО-мінеральна речовина». Пояснений механізм затримки тритію в структурі природних адсорбентів (гібсит, гіпси, воластоніт та у гідроксиді кальцію). Найменша загальна здатність до вилучення тритію з водного розчину визначена у воластоніті (34,5%), найбільша – у гібситі (38,7%). Тритій, вилучений із тритійованої води розподіляється у мінеральній речовині між різними структурними позиціями – з найменшою енергією зв'язку у молекулярній формі НТО в поверхнево-адсорбованій вологі (1 фракція), із дещо більшою – у міжшаровій воді (2 фракція), та найбільшою в іонній формі –ОТ у структурних позиціях мінерального адсорбенту (3 фракція). В гібситі у поверхнево адсорбованій формі затримується до 39% від загальної кількості тритію, вилученого із водного розчину. Переважна затримка біля мінеральної поверхні поляризованих молекул НТО ніж молекул Н₂О обумовлює ефект фракціонування ізотопів водню ($\alpha = 1,14$). Обмін між ОН-групами структурних Al-гідроксильних шарів мінералу і ОТ-групами тритійованої води призводить до закріплення у цій формі до 55% тритію. Найбільша частина тритію (60,3%), вилученого гіпсом із водного розчину накопичується у поверхнево адсорбованій формі за механізмом міжфазового молекулярного НТО → Н₂О обміну з коефіцієнтом фракціонування $\alpha = 1,04$. Міцніша фіксація тритію відбувається в структурі мінералу (до 36%) з коефіцієнтом фракціонування $\alpha = 1,07$. Внаслідок наявності у воластоніті спутано-волокнистої мікротекстури, значна частина тритію, поглинутого за час експерименту з розчину тритійованої води була зафіксована у поверхнево адсорбованій формі (61,3%, коефіцієнт фракціонування $\alpha = 1,03$). Інша частина тритію (36,4%, $\alpha = 1,06$) зв'язується у ОТ-групах, які утворюються при гідролізі іонів кальцію при контакті воластоніту з водою. Гідроксилація оксиду кальцію при його контакті із тритійованою водою супроводжується зменшенням питомої активності тритію у водній фазі з фракціонуванням ізотопів водню ($\alpha = 1,23$) при утворенні гідроксильних груп.

Ключові слова: тритій, водень, важкі ізотопи водню, гіпс, гібсит, воластоніт, адсорбція, фракціонування.

Як цитувати: Пушкар'юв О. В. Вплив структури мінерального адсорбенту на детритизацію водних розчинів / О. В. Пушкар'юв, І. М. Севрук, В. В. Долін // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія», 2021. – Вип. 55. – С. 94-106. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-55-07>

In cites: Pushkarov O. V., Sevruk I. M., Dolin V. V. (2021). Influence of the structure of a mineral adsorbent on the detritization of aqueous solutions. Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology", (55), 94-106. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-55-07> [in Ukrainian]

Постановка проблеми. Утворений у ядерному реакторі тритій частково викидається в атмосферу та, головним чином, скидається в гідросферу. Значна частина тритію також надходить в навколишнє середовище в процесі перероблення відпрацьованого ядерного палива. Певний внесок у надходження тритію у водне середовище створюють приповерхневі сховища радіоактивних матеріалів різного походження. За оцінками МАГАТЕ зі зростанням масштабів ядерної енергетики накопичення тритію у навколишньому середовищі, передусім у поверхневій гідросфері, біосфері та підземних водах, збільшуватиметься. Затвердження на рівні Єврокомісії спеціальної дослідницької програми Euratom NFRP-14 «Cross-cutting support to improved knowledge on

tritium management in fission and fusion facilities» свідчить про нагальну необхідність проведення досліджень, щодо запобігання розповсюдження тритію у природно-техногенних біогеосистемах. Важливим завданням щодо захисту навколишнього середовища від тритієвого забруднення є пошук ефективних, простих, доступних, недороговартісних і низькоенергозатратних методів вилучення тритію з великих об'ємів низько- та середньоактивних водних розчинів.

Аналіз попередніх досліджень. Для очищення невеликих об'ємів високоактивних технологічних вод на АЕС застосовується метод ізотопного обміну в системі «водень – вода» (патенти RU 2380144, RU № 2060801, RU № 2525423, RU 2148426). При цьому досягається значний ізотоп-

ний ефект, але дані технології потребують значних енергетичних затрат для переведення забрудненої тритією води в паро-газовий стан (RU № 2295493). Існують також методи ізотопного фракціонування НТО шляхом низькотемпературної ректифікації (патенти RU 2201283, RU 2274607, RU 2400433, США 4799945, RU 2142914), що або потребує значних енергетичних витрат або відбувається з дуже незначним ізотопним ефектом на рівні 1,1 (патенти UA 57558, RU 2010772, RU 2091336).

У світовій практиці досить широко використовуються адсорбенти, утворені на основі природних мінералів. Для очищення води від іонів важких металів, різних солей, нафтопродуктів, фенолу, поверхнево-активних речовин, нітритів, нітратів, фосфатів тощо (патенти RU 2235687, RU 2296718, RU 2085500). Але жоден з цих методів, не розрахований для очищення водних розчинів від тритію.

Нашими попередніми дослідженнями була з'ясована можливість використання шаруватих силікатів та цеоліту для вилучення тритію із водних розчинів [6-13, 15, 16]. На базі отриманих результатів було визначено форми знаходження тритію, поглинутого з водних розчинів шаруватими силікатами структурних типів: 1:1, 2:1 та зі стрічково-канальною структурою, встановлено вплив термічної та хімічної модифікації глинистих мінералів і цеоліту на їх здатність адсорбувати тритій із водних розчинів, розроблено низку композиційних адсорбентів тритію на основі глинистих мінералів та цеоліту (патенти України UA 103033, UA 103050, UA 113348).

Виконані дослідження стосувалися головним чином здатності шаруватих та одного із представників каркасних силікатів до вилучення тритію із водних розчинів. Разом з тим, залишається невирішеною залежність адсорбційних властивостей мінеральних адсорбентів від їх структурних особливостей.

З метою вирішення цієї задачі нами були залучені до експериментальних досліджень міне-

ра-ли іншого складу і структури із класів: гідроксидів, сульфатів та ланцюгових силікатів.

Метою статті – є викладення результатів дослідження впливу структурних особливостей мінеральних адсорбентів на вилучення тритію з протій-третієвої води «НТО» та можливостей використання більш розширеного спектру мінералів в якості таких адсорбентів.

Об'єктом досліджень є процеси ізотопно-водневого обміну в представлених мінералах при їх взаємодії з водними розчинами.

Предметом досліджень є: гібсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$) та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ із класу гідроксидів, гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) із класу сульфатів, воластоніт $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ із класу ланцюгових силікатів та міжфазовий розподіл тритію унаслідок їх взаємодії з тритійованою водою.

Матеріали та методи. Оцінку можливості розширення спектру природних сорбентів для вилучення тритію із тритійованої води («НТО») виконано на серії експериментів в стаціонарних системах. Для підготовки експериментальних систем використано мінерали гібсит ($\text{Al}(\text{OH})_3$) та $\text{Ca}(\text{OH})_2$ із класу гідроксидів, гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) із класу сульфатів, воластоніт $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ із класу ланцюгових силікатів, оксид кальцію (CaO) та «НТО».

Головною структурною одиницею **гібситу**, який представляє собою аналог октаедричної складової структури монтморилоніту, є шар іонів Al, розміщений між двома шарами кисню [3]. В структурі гібситу катіонами Al зайнято лише 2/3 октаедричних положень, а утворені Al-гідроксильними октаедрами шари розміщуються таким чином, що нижні атоми кисню одного октаедричного шару розміщуються безпосередньо над верхніми атомами кисню іншого октаедричного шару (рис. 1). Одна елементарна комірка гібситу складається із двох таких шарів, вміщує 8 Al-гідроксильних груп та має параметри по осям «a» $\approx 8,64 \text{ \AA}$, «b» $\approx 5,07 \text{ \AA}$ і «c» $\approx 9,72 \text{ \AA}$.

Згідно Бріндлі і Накахірі [18], нагрівання гібситу в інтервалі температур 140-200°C призво-

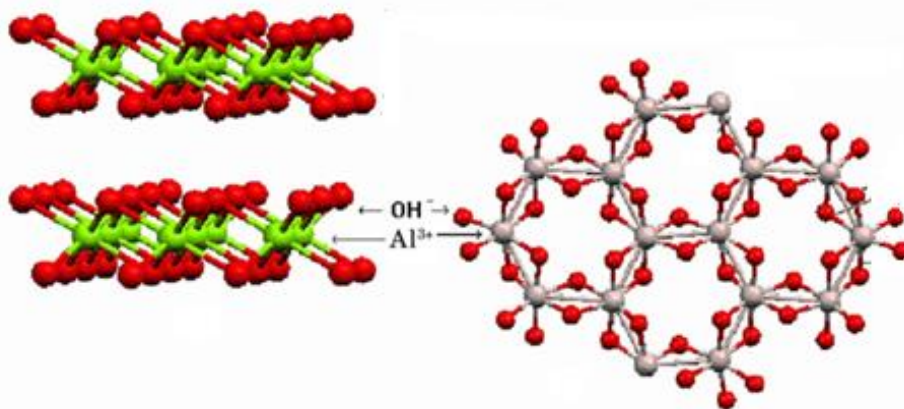
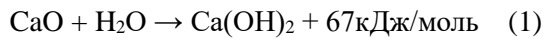


Рис. 1. Структура гібситу [21] / Fig. 1. Structure of hibaite [21]

дить до часткової втрати води з утворенням γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, в інтервалі температур 220-240°C гібсит перетворюється у безводний глинозем $(\gamma+\gamma)\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ і за температурою 300°C відбувається остаточне обезводнення вихідного мінералу. Вважалося, що при контакті з тритійованою водою, гібсит за рахунок великої кількості гідроксильних груп зможе адсорбувати тритій з водного розчину.

Включення до експериментальних досліджень гібситу давало можливість дещо визначитися з тими процесами, які ми спостерігали піддаючи термічній обробці зразки монтморилоніту після їх взаємодії з тритійованою водою [6].

Оксид кальцію енергійно реагує з водою з утворенням гідроксиду кальцію та з виділенням значної кількості тепла (1):



Сильні основні властивості гідроксиду кальцію обумовлюють лужну реакцію водного розчину, що з ним контактує. Експерименти з оксидом кальцію дозволяли з'ясувати ступінь можливої адсорбції тритію з тритійованої води в про-

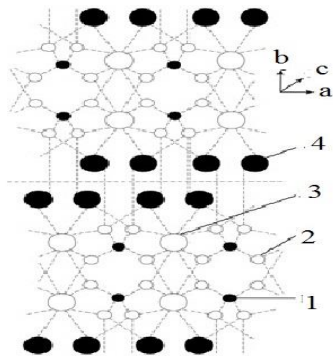


Рис. 2. Кристалічна структура гіпсу:
1 – S^{6+} , 2 – O^{2-} , 3 – Ca^{2+} , 4 – H_2O [4].
Fig. 2. Crystalline structure of gypsum:
1 – S^{6+} , 2 – O^{2-} , 3 – Ca^{2+} , 4 – H_2O [4]

Для порівняльної характеристики процесів, що відбуваються в стаціонарних системах «мінерал+НТО» було створено експериментальну систему із залученням безводного силікату кальцію – **воластоніту** $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$, що має ланцюжкову будову (рис. 4).

Ланцюжки, що формуються цими кварцовими чотиригранниками з'єднані по сторонам через кальцій, утворюючи восьмигранники (рис. 5).

Спутано-волокониста мікротекстура воластоніту (рис. 6) внаслідок великої питомої поверхні голчастих мікрозерен і, відповідно, значного поверхневого адсорбційного потенціалу може забезпечити поглинання мінеральною масою деякої кількості НТО з розчину тритійованої води. При контакті поверхні воластоніту з водою іони кальцію, що знаходяться в його структурі гідро-

цесі її взаємодії з оксидом кальцію при екзотермічній реакції утворення гідроксиду $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в умовах сильно лужного розчину.

Аналогічним завданням було з'ясування можливого ізотопно-водневого обміну та ступеню утримання тритію в мінеральному адсорбенті в експериментальній системі, що складалася із **гіпсу** – двоводного сірчаного кальцію ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) і «НТО». У шаруватій кристалічній структурі гіпсу два листа аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$, тісно пов'язані з іонами Ca^{2+} , які складають подвійні шари (рис.2), орієнтовані вздовж площині (010). Молекули H_2O займають місця між зазначеними подвійними шарами, чим пояснюється досить досконала спайність, характерна для гіпсу. Іони кальцію оточені шістьма кисневими іонами, що належать до груп SO_4 і двома молекулами води, які пов'язують кожний іон Ca з одним іоном кисню в тому ж подвійному шарі та з іншим іоном кисню в сусідньому шарі (рис. 3). Наявність молекул H_2O в різних структурних позиціях гіпсу обумовлювала можливість їх обміну із молекулами НТО з розчину тритійованої води та фіксації тритію у мінеральній субстанції.

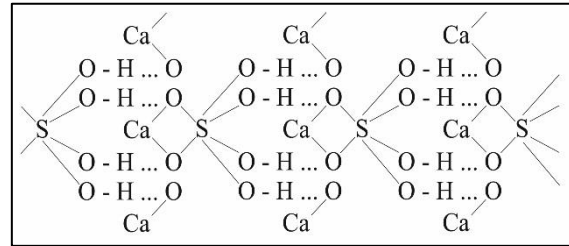


Рис. 3. Схема іонних зв'язків в структурі гіпсу.
Fig. 3. Scheme of ionic bonds in the structure of gypsum

лізуються, утворюючи гідроксид кальцію. Це забезпечує лужність диспергованої маси мінералу, внаслідок чого створюється сильний буферний ефект в кислих розчинах.

Для отримання вихідних даних з метою виявлення та оцінки ступеню ізотопно-водневого фракціонування було створено модельні системи, склад яких наведено в таблиці 1.

Досягнення рівноважного стану в двофазних водно-мінеральних експериментальних системах забезпечувалося стаціонарним режимом в закритому об'ємі при довготривалій взаємодії фаз. Для цього, мінеральна маса поміщалася у скляні посудини та заливалася тритійованою водою, а самі посудини щільно закривалися (рис. 7). Тривалість експериментів складала близько 300 діб.

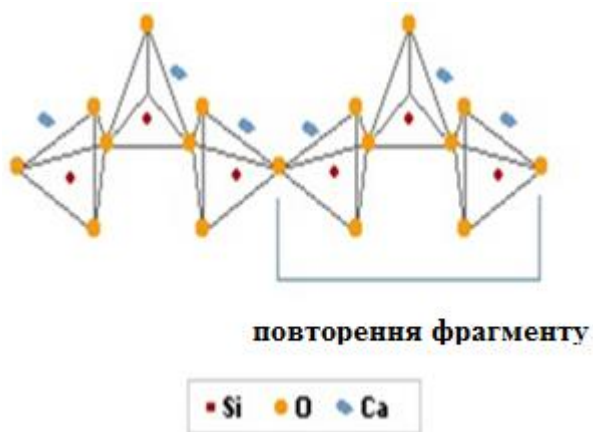


Рис. 4. Ланцюжкове розміщення тетраедрів SiO_2 в структурі волластоніту [19].

Fig. 4. Chain placement of SiO_2 tetrahedra in the structure of wollastonite [19]

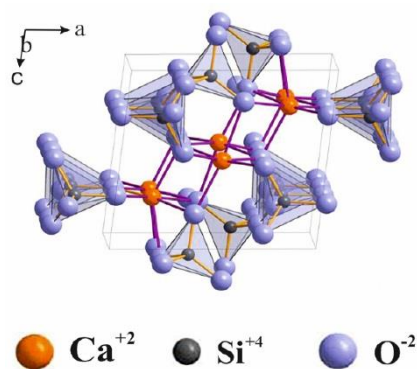


Рис. 5. Структура елементарної комірки волластоніту [20].

Fig. 5. Structure of the elementary cell of wollastonite [20]



Рис. 6. Спутано-волокниста мікротекстура волластоніту. СЕМ, 1700x [19].

Fig. 6. Tangled fibrous microtexture of wollastonite. SEM, 1700s [19]

Таблиця 1

Склад модельних водно-мінеральних систем

	Гібсит	Гіпс	Воластоніт	СаО
Маса мінеральної наважки, г	100	73	100	56
Об'єм НТО, дм ³	300	300	300	500



Рис. 7. Схема стаціонарної експериментальної системи.

Fig. 7. Scheme of a stationary experimental system

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. Після декантації залишкового розчину і зважування із мінеральної субстанції виділялися фракції вологи, що відповідають різним структурним позиціям в досліджуваних мінералах. Визначення розподілу тритію між різними структурними позиціями мінералів виконано з використанням устаткування для термогравіметричного аналізу.

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

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. Проби залишкового розчину та екстрагованих фракцій вологи профільтрувалися і очищалися від органічних домішок шляхом окислення додаванням в розчин $K_2Cr_2O_7$. Після дистиляції порції проб об'ємом 8 мл змішували із сцинтилятором Hi Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вміст тритію в підготовлених таким чином емульсіях визначався за допомогою рідинного сцинтиляційного β -спектрометра Quantulus 1220 LKW Wallac (свідчення про державну метрологічну атестацію № 6961 від 17.11.2009). Відносна похибка вимірювання складала $\pm 5\%$.

Виклад основного матеріалу досліджень.

В результаті виконаних експериментальних досліджень було встановлено наступне. Взаємодія тритійованої води з мінеральною субстанцією супроводжувалася зменшенням питомої активності робочого розчину «НТО» і міжфазовим перерозподілом ізотопів водню з накопиченням тритію в мінеральній фазі (таблиця 2).

Серед досліджених мінералів найменша здат-

Таблиця 2

Зниження питомої активності тритію в НТО в експериментальних системах

Система	Вага мінеральної наважки, г	Об'єм «НТО», dm^3	Питома активність тритію в розчині над мінералом, $Bk \times dm^{-3}$		Зменшення питомої активності тритію в розчині над мінералом, %
			до експерименту	після експерименту	
Гібсит	100	300	2560	1568	38,7
Гіпс	73	300	2560	1599	37,5
Воластоніт	100	300	2560	1676	34,5
$Ca(OH)_2$	56	500	2560	1646	35,7

ність до вилучення тритію з водного розчину відзначена у воластоніті (34,5 %), а найбільша – у гібситі (38,7 %). За цим показником досліджені мінерали утворюють ряд:

воластоніт < гідроксид кальцію < гіпс < гібсит

Тритій, вилучений з водного розчину розподіляється між різними позиціями в мінеральних адсорбентах згідно їх структурних особливостей. При цьому утворювалися різні за енергією зв'язки, для розриву яких необхідним є енергетичний вплив у температурних інтервалах, визначених за даними, наведеними в [2, 3]. Найменш міцно зв'язаною формою є поверхнево адсорбовані молекули НТО, для екстрагування яких необхідно прогрівання мінеральної маси до температури 110 - 120°C (1 фракція вологи).

Більш міцно зв'язаною формою є міжшарова вода в шаруватих мінералах (гібсит, гіпс) утворена внаслідок молекулярного НТО \rightarrow H_2O обміну. Для видалення такої вологи необхідно

прогрівання мінеральної маси до 250-300°C (2 фракція вологи).

Найбільш надійно відбувається іммобілізація тритію при ізотпно-водневому $OT \rightarrow OH$ заміщенні в структурних позиціях шаруватих силікатів. Екстрагування цієї форми знаходження тритію можливе лише при руйнуванні структурних пакетів шаруватих силікатів, для досягнення чого необхідно прогрівання мінеральної маси до 700 - 1100°C (3 фракція вологи).

Інший температурний режим був необхідний для видалення НТО зі структур гідроксиду кальцію та воластоніту. Утворений в результаті екзотермічної реакції гідроксид кальцію повністю втрачає поглинуту воду при нагріванні в інтервалі температур 510 - 600°C з перетворенням в оксид кальцію. Тобто виділення цієї фракції дозволяє визначитися з емнісним потенціалом гідроксиду кальцію щодо міцного закріплення молекул НТО в його структурі і розподілом тритію між поверхнево адсорбованою і міцно зв'язаною формами.

У воластоніті, окрім поверхнево адсорбованої вологи, яка виділяється з мінеральної маси при температурах 100 - 110°C, волога, адсорбована мінералом завдяки його мікрОВОЛОКНИСТОЇ текстурі виділяється при температурі 350°C. При температурі 600°C із воластоніту екстрагується фракція вологи, утворена при гідролізі іонів кальцію на поверхні структури мінералу.

Кількісну оцінку розподілу тритію, вилученого з водного розчину «НТО» між різними структурними позиціями в досліджених мінералах виконано з використання розрахункового показника – коефіцієнта розподілу Kr_i (%), який обчислюється згідно виразу (1):

$$Kr_i = Q_i \times Q_m^{-1} \times 100 \quad (1)$$

де: Q_m – запас тритію в мінералі, Бк; Q_i – запас тритію в i -й фракції, вилученій у відповідному температурному інтервалі, Бк.

При розподілі тритію між різними структурними позиціями мінералів спостерігалися прояви ізотопно-водневого фракціонування. Для кількісної оцінки цього процесу значення питомої активності, відображені в $Bk \times dm^{-3}$ були перераховані у концентраційні характеристики. Їх розрахунок виконано з використанням виразу, що дозволяє визначити кількості атомів тритію відповідно до питомої активності важкого ізотопу водню у досліджуваній субстанції [17]

$$N = \frac{A}{\lambda}; \quad (\lambda = 0,693 / T_{1/2}) \quad (2)$$

де: N – кількості атомів тритію, що відповідають питомій активності досліджуваної субстанції; A – питома активність тритію, $Bk \times dm^{-3}$; λ = $0,693 / T_{1/2}$ – константа розпаду тритію; $T_{1/2}$ – період напіврозпаду тритію, сек.

Для визначення питомих кількостей атомів тритію у тритійованій воді та у вилучених із мінеральної фази водних фракціях, вираз (2) було трансформовано у вираз (3):

$$N_{T_i} = A_i \times v_i \times T_{1/2} / (0,693 \times m \times 1000) \quad (3)$$

де: N_{T_i} – питома кількість атомів тритію у вихідній і залишковій після завершення експерименту «НТО» (атом \times мл $^{-1}$) та у відповідній (i -й) фракції, екстрагованої з 1 г тестового зразку (атом \times г $^{-1}$); A_i – питома активність тритію у цій фракції, $Bk \times dm^{-3}$; v_i – об'єм i -ої водної фракції, мл; $T_{1/2}$ – період напіврозпаду тритію, сек.; m – маса тестового зразку, г.

Розрахунки коефіцієнтів фракціонування ізотопів водню при взаємодії тритійованої води з мінеральним адсорбентом, виконано за виразом (4) [5]:

$$\alpha = \frac{T_m}{H_m} / \frac{T_w}{H_w} \quad (4)$$

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 практично не змінюється і величини H_m і H_w залишаються на рівні $6,69 \times 10^{22}$ атомів $H \times ml^{-1}$.

Питома активність тритію в адсорбованій вологі у вихідному мінералі не перевищувала фонові значення $5 Bk \times dm^{-3}$ і до початку експерименту увесь тритій в модельних системах знаходився в тритійованій воді. Перерозподіл тритію в системі в цілому і в структурі мінералів 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. З урахуванням викладеного, вираз (4) трансформовано у вираз (5):

$$\alpha = T_m \times T_w^{-1} \quad (5)$$

Отримані дані проведених досліджень в стаціонарних системах дозволили визначити закономірності розподілу тритію між різними структурними позиціями досліджуваних мінералів і встановити наявність проявів ефекту фракціонування ізотопів водню. Результати визначення частки запасу тритію у водних фракціях екстрагованих з різних структурних позицій мінералів (Kr_i) та розраховані значення коефіцієнтів ізотопно-водневого фракціонування (α) наведено в таблицях 3, 4, 5, 6, та на рис. 8, 9, 10.

Частина тритію, що вилучається гібситом з водного розчину затримується у поверхнево адсорбованій формі ($Kr_i = 39,3$, таблиця 3, рис. 8, фракція 1) за механізмом молекулярного НТО \rightarrow H_2O обміну. При цьому, внаслідок динамічних адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні мінеральних частинок в граничному шарі важчі молекули НТО затримуються з більшою перевагою ніж молекули H_2O . Одночасно, переважна затримка поляризованих молекул НТО біля поверхні мінеральних частинок гібситу обумов-

лює ефект фракціонування ізотопів водню ($\alpha = 1,14$, фракція 1, таблиця 3, рис. 8).

Наявність в структурі гібситу Al-гідроксильних шарів обумовлювала можливість обміну між OH-групами мінералу і OT-групами тритійованої води. В результаті такого обміну більша частина тритію, поглинутого мінералом з водного розчину затримується в структурних Al-гідроксильних шарах гібситу ($K_{r1} = 54,7$, таблиця 3, рис. 8, фракція 2). Видалення цієї форми знаходження тритію зі структури гібситу в інтервалі температур 220-240°C супроводжувалося його перетворенням у безводний глинозем

$(\gamma+\chi)Al_2O_3+3H_2O$. При довготривалій взаємодії «НТО» з вихідним гібситом відбувся рівноважний обмін між OH-групами структури мінералу і OT-групами розчину з коефіцієнтом фракціонування $\alpha = 0,99$ (таблиця 3, рис. 8, фракція 2).

Остаточна і незначна частина тритію, поглинутого гібситом ($K_{r1} = 6,0$, таблиця 3, рис. 8, фракція 3) дещо більш міцно затримується в його структурі і виділяється з мінералу при його повному обезводненню. У цій формі ізотопний H \leftrightarrow T обмін мінералом і розчином НТО не відбувається.

Розподіл тритію між різними структурними

Таблиця 3

Розподіл тритію між фракціями вологи з різною енергетикою зв'язку у структурі гібситу

	Температура прогрівання, °C	Об'єм фракції, мл	Питома активність фракції, Бк×дм ⁻³	Qi, Бк	Kr _i , %	Коефіцієнт фракціонування, α
1 фракція	120	10,8	1707	19,9	39,3	1,14
2 фракція	250	17,2	1491	27,7	54,7	0,99
3 фракція	700	27,95	100	3,0	6,0	0,07
Всього:		55,95		50,5	100,0	

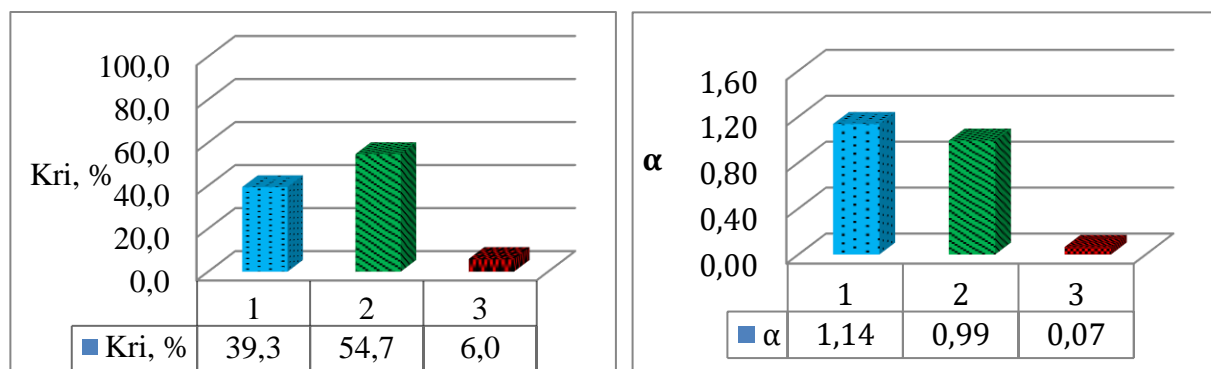


Рис. 8. Розподіл тритію між різними структурними позиціями гібситу (Kr) та коефіцієнти фракціонування ізотопів водню (α)

Fig. 8. Distribution of tritium between different structural positions of hibsite (Kr) and hydrogen isotope fractionation coefficients (α)

позиціями гіпсу обумовлюється його фізико-хімічними властивостями і визначається енергетикою зв'язку молекул води з кальцієм і сіркою в іонній структурі мінералу (рис. 3). Після довготривалої взаємодії гіпсу з розчином тритійованої води відбулося входження тритію в різні структурні позиції мінералу. В температурному інтервалі 65-115°C з переходом двоводного гіпсу $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ в напівводний гіпс $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ із мінеральної фази вилучається частина тритію, поглинутого гіпсом за механізмом міжфазового молекулярного НТО \rightarrow H_2O обміну ($K_{r1} = 60,3$, таблиця 4, рис. 9, фракція 1). Цей процес супроводжувався частковим ефектом фракціонування ізотопів водню ($\alpha = 1,04$, таблиця 4, рис. 9, фракція 1).

Із заміщенням OH-груп кристалічної решітки гіпсу на OT-групи, при якому закріплюється в мінеральній структурі до 36% поглинутого з розчину тритію продовжувалося часткове ізотопно-водневе фракціонування ($K_{r1} = 36,2$, $\alpha = 1,07$, таблиця 4, рис. 9, фракція 2). Ця форма знаходження тритію більш енергетично зв'язана з мінеральною структурою гіпсу і виділяється з наступною фракцією вологи за більш високою температурою прогрівання (до 300 °C) внаслідок перебудови кристалічної решітки напівводного $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ при його подальшому зневодненні.

В структурі остаточно зневодненого при температурах вище 300 гіпсу, перетвореному у нерозчинний безводний ангідрит майже повніс-

тю відсутній водень і, відповідно його важкий ізотоп – тритій ($Kr_1 = 3,5$, $\alpha = 0,8$, таблиця 4, рис. 9, фракція 3).

Внаслідок наявності у воластоніта спутано-волоконистої мікротекстури, значна частина тритію, поглинутого за час експерименту з «НТО» була зафіксована в мінеральній масі у поверхнево адсорбованій формі ($Kr_1 = 61,3$, таблиця 5, рис. 10, фракція 1). Інша частина тритію була зв'язана у гідроксильних групах, що утворюються при гідролізі іонів кальцію, що знаходяться на поверхні структури воластоніту при його контакті з водою ($Kr_1 = 36,4$, таблиця 5, рис. 10, фракція 2). Фракціонування ізоотопів водню при цьому майже не відбувалося ($\alpha = 1,03$, фракція 1 та $\alpha = 1,06$, фракція 2, таблиця 5, рис. 10). Слід зазначити, що більш енергетично зв'язаних форм знаходження тритію в структурі воластоніту майже не утворювалося ($Kr_1 = 2,3$, $\alpha = 0,81$, таблиця 5, рис. 10, фракція 3).

Перетворення CaO у гідроксид при його взаємодії з тритійованою водою супроводжувалося зв'язуванням з кальцієм молекул НТО розчину з формуванням в утвореному з'єднанні гідроксильних груп. При цьому, згідно Рабиновичу і Беллу [1, 14] важкі ізоотопи водню утворюють міцніший ковалентний зв'язок з киснем в порівнянні з протієм. Тому ймовірний процес дисоціації молекул води, які містять змішані ізоотопи водню при утворенні гідроксиду кальцію може переважно йти за схемою (6):



Як наслідок, при екзотермічній реакції утворення Ca(OH)₂ разом зі зв'язуванням водних молекул із оксидом кальцію, можливим є деякий ізоотопно-водневий зсув з проявами ізоотопного фракціонування. Відомо, що при заміні протію на дейтерій в сполуках з OH-групою енергія розриву водневих зв'язків збільшується приблизно-

Таблиця 4

Розподіл тритію між фракціями вологи з різною енергетикою зв'язку у структурі гіпсу

	Температура прогрівання, °С	Об'єм фракції, мл	Питома активність фракції, Бк×дм ⁻³	Qi, Бк	Kr _i , %	коефіцієнт фракціонування, α
1 фракція	100	39,1	1615	75,0	60,3	1,04
2 фракція	300	22,6	1676	45,0	36,2	1,07
3 фракція	1100	2,95	1246	4,4	3,5	0,80
Всього:		64,65		124,3	100,0	1,04

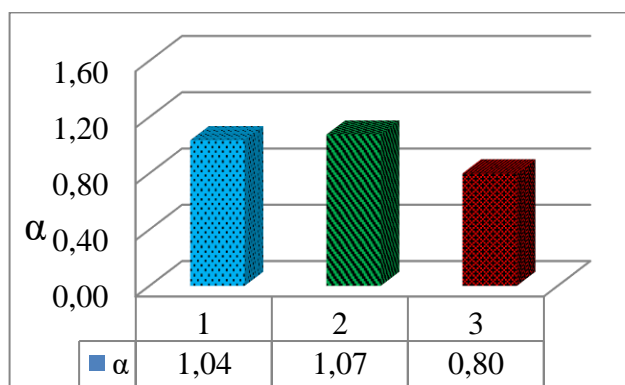
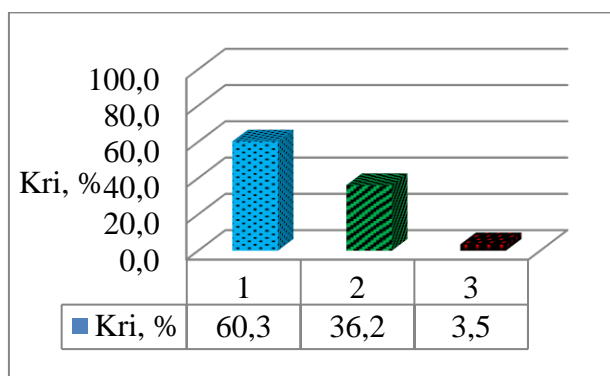


Рис. 9. Розподіл тритію між різними структурними позиціями гіпсу (Kr) та коефіцієнти фракціонування ізоотопів водню (α).

Fig. 9. Distribution of tritium between different structural positions of gypsum (Kr) and hydrogen isotope fractionation coefficients (α)

Таблиця 5

Розподіл тритію між фракціями вологи з різною енергетикою зв'язку у структурі воластоніту

	Температура прогрівання, °С	Об'єм фракції, мл	Питома активність фракції, Бк×дм ⁻³	Qi, Бк	Kr _i , %	коефіцієнт фракціонування, α
1 фракція	110	38,4	1723	66,2	61,3	1,03
2 фракція	350	22,2	1769	39,3	36,4	1,06
3 фракція	600	1,9	1353	2,5	2,3	0,81
Всього:		62,5		108,0	100,0	1,03

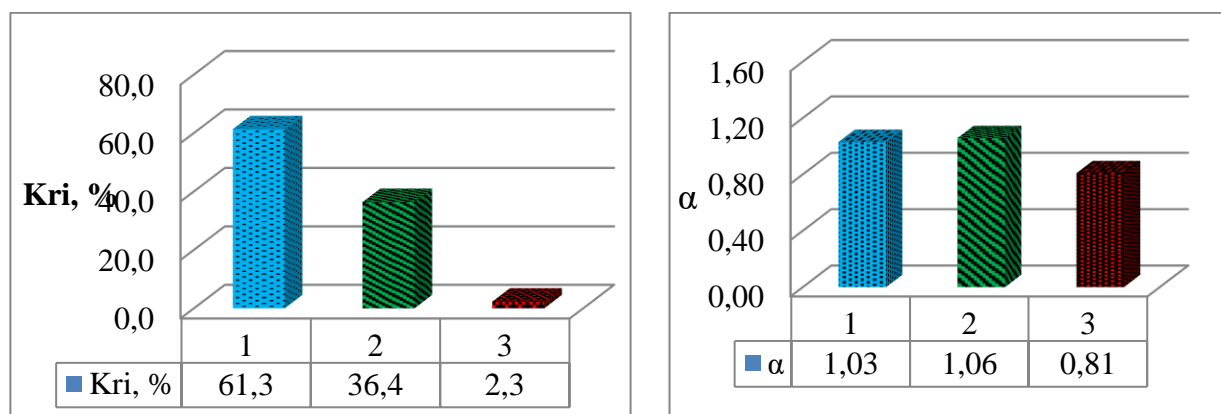


Рис. 10. Розподіл тритію між різними структурними позиціями воластоніту (Kr) та коефіцієнти фракціонування ізотопів водню (α).

Fig. 10. Distribution of tritium between different structural positions of volastonite (Kr) and hydrogen isotope fractionation coefficients (α)

но на 100 кал/моль [14]. У випадку з тритієм завдяки ізотопному ефекту слід очікувати ще більш міцного ковалентного полярного зв'язку О–Т. Дослідження ізотопних ефектів у процесах перенесення протону, виконані Р. Беллом [1], свідчать, що H_2O , D_2O і T_2O мають співставні іонні добутки, а параметри фракціонування ізотопів водню при $25^\circ C$, визначені як співвідношення коефіцієнтів дисоціації протію, дейтерію і тритію становлять відповідно: $K^H/K^D=7,47$ і $K^H/K^T=16,4$ (мольних одиниць). Більший ізотопний ефект слід очікувати в екзотермічній реакції утворення гідроксиду кальцію, яка супроводжується виділенням 67 кДж/моль .

В наших експериментах було встановлено,

що в процесі гідроксилації кальцію при його контакті із тритійованою водою зменшується питома активність тритію у водній фазі (таблиця 2) з одночасним фракціонуванням ізотопів водню в гідроксильних групах $Ca(OH)_2$ з коефіцієнтом $\alpha = 1,23$ (таблиця 6).

Висновки. 1. В усіх досліджених системах відбулося зменшення питомої активності тритійованої води внаслідок вилучення тритію мінеральними адсорбентами із водного розчину. При цьому, механізми цього процесу, накопичення та розподілу тритію між різними структурними позиціями досліджених мінералів повністю залежали від їх структури та фізико-хімічних властивостей.

Таблиця 6

Вилучення тритію з розчину тритійованої води при утворенні гідроксиду кальцію

	Температура прогрівання, $^\circ C$	Об'єм фракції, мл	Питома активність фракції, $Bk \times dm^{-3}$	Q_i , Bk	Kr_i , %	коефіцієнт фракціонування, α
фракція	600	83,65	1587	169,5	100,0	1,23

2. В гібситі за механізмом молекулярного НТО $\rightarrow H_2O$ обміну у поверхнево адсорбованій формі затримується до 39% вилученого з тритійованої води тритію ($Kr_i = 39,3$, фракція 1). Внаслідок динамічних адсорбційно-десорбційних процесів на поверхні мінеральних частинок в граничному шарі важчі молекули НТО затримуються з більшою перевагою ніж молекули H_2O , що обумовлює ефект фракціонування ізотопів водню $\alpha = 1,14$.

3. Розподіл тритію між різними структурними позиціями гіпсу обумовлюється його фізико-хімічними властивостями і визначається енергетикою зв'язку молекул води з кальцієм і сіркою в іонній структурі мінералу. З найменшою енергетикою в мінералі зв'язана гідратна вода, яка ви-

діляється з двоводного гіпсу при перетворенні його в напівводну форму в інтервалі температур $65 - 115^\circ C$. В цій вологій вміщується до 60% поглинутого мінералом тритію ($Kr_i = 60,3$, фракція 1) та відмічається слабе фракціонування ізотопів водню з коефіцієнтом фракціонування $\alpha = 1,04$. Внаслідок заміщення ОН-груп кристалічної решітки гіпсу на ОТ-групи в мінеральній структурі закріплюється до 36% поглинутого з розчину тритію з частковим ізотопно-водневим фракціонуванням ($Kr_i = 36,2$, $\alpha = 1,07$, фракція 2). У більш енергетично зв'язаних формах тритій в гіпсі майже не накопичується і фракціонування ізотопів водню не відбувається (див. таблицю 4, рис. 10, $Kr_i = 3,5$, $\alpha = 0,8$, фракція 3).

4. Наявність у воластоніту спутано-волоки-

стої мікротекстури забезпечує можливість вилучення тритію з тритійованої води і фіксації молекул НТО в мінеральній масі у поверхнево адсорбованій формі. Дещо міцніше відбувається зв'язування тритію в процесі гідроксилації атомів кальцію при контакті поверхні воластоніту з тритійованою водою.

5. Реакція гідроксилації СаО при його взаємодії з тритійованою водою супроводжується переважним зв'язуванням з кальцієм ОТ-груп, утворених при дисоціації молекул НТО, оскільки важкі ізотопи водню утворюють більш міцний ковалентний зв'язок з киснем ніж з протієм. Внаслідок цього при утворенні гідроксиду кальцію в середовищі тритійованої води відбувається фракціонування ізотопів водню з коефіцієнтом $\alpha = 1,23$.

6. Виконані експериментальні дослідження дозволили визначити ступінь впливу структурних і фізико-хімічних особливостей мінеральних адсорбентів на їх здатність вилучати тритій із водних розчинів та з'ясувати деякі аспекти механізму міжфазового ізотопно-водневого обміну у водно-мінеральних системах.

7. Отримані нові наукові результати, щодо впливу структурних і фізико-хімічних властивостей мінеральних адсорбентів на їх здатність вилучати тритій із водних розчинів та нові дані, щодо особливостей механізму міжфазового ізотопно-водневого обміну у водно-мінеральних системах забезпечують, із залученням результатів наших попередніх досліджень, можливість більш ефективно розробки методів детритизації водних розчинів.

Список використаної літератури

1. Белл, Р. Протон в химии [Текст] / Р. Белл. – М.: Мир, 1977. – 384 с.
2. Дир У.А. Пороодообразующие минералы / У.А. Дир, Дж. Зусман, Р.А. Хауи // Москва: Мир – 1965. – Т. 3. Листовые силикаты. – 318 с.
3. Дир У.А. Пороодообразующие минералы / У.А. Дир, Дж. Зусман, Р.А. Хауи // Москва: Мир – 1965. – Т. 5, Несиликатные минералы. – 404 с.
4. Кузьменков М. И. Химическая технология вяжущих веществ. [Електронний ресурс] / М. И. Кузьменков, О. Е. Хотянович // Мінськ, 2008. Режим доступу: <https://studopedia.info/5-77070.html>
5. Несмеянов, А.Н. Радиохимия [Текст] / А.Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1972. – 591 с.
6. Пушкарёв А. В. Адсорбция трития из водных растворов термически обработанными глинистыми минералами [Текст] / А. В. Пушкарёв, И. М. Руденко, В. В. Скрипкин // Вісник КНУ ім. Тараса Шевченка. Серія: Геологія. – 2015. – № 71. – С. 43–48. DOI: <https://doi.org/10.17721/1728-2713.71.07>
7. Пушкарёв О. В. Сепіоліт-цеолітові композити, як потенційні водопроникні бар'єри [Текст] / О. В. Пушкарёв, І. М. Руденко, В. В. (мол.) Долін, В. М. Приймаченко // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища – 2014. – № 23. – С. 75–84.
8. Пушкарёв О. Активация азотной та гуминовыми кислотами алюмосиликатів для покращення адсорбції тритію з водних розчинів [Текст] / О. Пушкарёв, І. Руденко, О. Зубко, В. Долін // Вісник КНУ ім. Тараса Шевченка. Серія: Геологія – 2019. – № 1 (84). – С. 16–20. DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.84.02>
9. Пушкарёв О.В. Мінеральний адсорбент тритію на основі сапоніту та цеоліту [Текст] / О.В. Пушкарёв, І.М. Руденко, М.В. Кошелєв, В.В. Скрипкін, В.В. Долін (мол.), В.М. Приймаченко // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища – 2016. – № 25 – С. 38–48.
10. Пушкарёв О.В. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами [Текст] / О.В. Пушкарёв, В.М. Приймаченко // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища – 2010. – № 18. – С. 149–158.
11. Пушкарёв О.В. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води [Текст] / О.В. Пушкарёв, В.М. Приймаченко, І.О. Золкін // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища – 2012. – № 20. – С. 98–108.
12. Пушкарёв О.В. Динаміка накопичення тритію в мінеральному середовищі [Текст] / О.В. Пушкарёв, А.С. Литовченко, Р.О. Пушкарёва, Е.О. Яковлев // Мінеральні ресурси України – 2003. – № 3. – С. 42–45.
13. Пушкарёв О.В. Вплив термічної обробки палигорськіту на адсорбцію тритію з водних розчинів [Текст] / О.В. Пушкарёв, І.М. Руденко, А.М. Розко, В.В. Долін (мол.) // Мінералогічний журнал – 2018. – № 3 (40). – С. 97–104. DOI: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.097>
14. Рабинович, И.Б. Влияние изотопии на физико-химические свойства жидкостей [Текст] / И.Б. Рабинович. – М.: Наука, 1968. – 308 с.
15. Руденко, І.М. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптілоліту [Текст] / І.М. Руденко, О.В. Пушкарёв, В.В. Долін (мол.), А.М. Розко, В.В. Долін (мол.), О.В. Зубко, О.С. Гречановська // Мінералогічний журнал – 2017. – № 2 (39). – С. 64–74. DOI: <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064>
16. Руденко, І.М. Фракціонування важких ізотопів водню в системі мінерал – вода. дис. ... канд. геол. наук: 04.00.02. / Руденко Ірина Михайлівна. – К., 2017. – 153 с.
17. Эванс, Э. Тритий и его соединения [Текст] / Э. Эванс. – М.: Атомиздат. 1970. – 312 с.

18. Brindley G. W. X-ray diffraction and gravimetric study of the dehydration reactions of gibbsite [Text] / G. Brindley, M. Nakahira // Zeitschrift fur Kristallographie. – 1959. – № 112. – P. 136–149. DOI: <https://doi.org/10.1524/zkri.1959.112.jg.136>
19. Hare C. H. Mechanisms of Corrosion Protection with Surface Treated Wollastonite Pigments [Text] / C. H. Hare // The Journal of Protective Coatings – 1998. – № 14. – P. 47–82.
20. Safety data for wollastonite. Available online: <https://web.archive.org/web/20070815213541/http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/WO/wollastonite.html> (accessed on 14 September 2020).
21. VII - caulinita e haloisita. Available online: https://www.researchgate.net/figure/Figura-4-Figura-4-Estrutura-do-tipo-brucita-A-e-do-tipo-gibbsita-B-com-vista_fig2_292726910 (accessed on 16 September 2020).

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу

Влияние структуры минерального адсорбента на детритизацию водных растворов

Александр Васильевич Пушкарёв¹

д. геол. н., ст. н. с., вед. н. с.,

¹ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины», пр-т Акад. Палладина, 34-а, г. Киев, 03142, Украина;

Ирина Михайловна Севрук¹

к. геол. н., ст. н. с.;

Долин Виталий Викторович¹

м. н. с.

Оценена адсорбция трития из водного раствора и эффект фракционирования изотопов водорода в стационарной системе «НТО-минеральное вещество». Объяснен механизм удержания трития в структуре природных адсорбентов (гипс, волластонит и гидроксиде кальция). Наименьшая общая способность к извлечению трития из водного раствора отмечена в волластоните (34,5%), наибольшая - в гипсе (38,7%).

Тритий, извлеченный из тритированной воды распределяется в минеральном веществе между различными структурными позициями — с наименьшей энергией связи в молекулярной форме НТО в поверхностно-адсорбированной влаге, с несколько большей — в межслоевой воде и наибольшей в ионной форме OT^- в структурных позициях минерального адсорбента.

В гипсе в поверхностно адсорбированной форме задерживается до 39% от общего количества трития, извлеченного из водного раствора. Большая задержка у минеральной поверхности поляризованных молекул НТО, чем молекул H_2O обуславливает эффект фракционирования изотопов водорода ($\alpha = 1,14$). Обмен между ОН-группами структурных Al-гидроксильных слоев минерала и OT-группами тритированной воды приводит к закреплению в этой форме до 55% трития.

Наибольшая часть трития (60,3%), изъятая гипсом из водного раствора, накапливается в поверхностно адсорбированной форме по механизму межфазового молекулярного НТО $\rightarrow H_2O$ обмена с коэффициентом фракционирования $\alpha = 1,04$. Прочная фиксация трития происходит в структуре минерала (до 36%) с коэффициентом фракционирования $\alpha = 1,07$.

Вследствие наличия в волластоните спутанно-волокнутой микротекстуры, значительная часть трития, поглощенного из НТО была зафиксирована в поверхностно адсорбированной форме (61,3%, коэффициент фракционирования $\alpha = 1,03$). Остальная часть трития (36,4%, $\alpha = 1,06$) связывается в OT-группах, образующихся при гидролизе поверхностных ионов кальция при контакте волластонита с водой.

Гидроксидация оксида кальция при его контакте с тритированной водой сопровождается уменьшением удельной активности трития в водной фазе с фракционированием изотопов водорода ($\alpha = 1,23$) при образовании гидроксильных групп.

Ключевые слова: тритий, водород, тяжелые изотопы водорода, гипс, гипс, волластонит, адсорбция, фракционирование.

Influence of the structure of a mineral adsorbent on the detritization of aqueous solutions

Oleksandr Pushkarov¹,

DSc (Geology), Senior Research, Leading Researcher,

¹SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"

34-a, Acad. Palladin Av., Kyiv, 03142, Ukraine;

Iryna Sevruck¹,

PhD (Geology), Senior Researcher,

Vitaliy Dolin¹,

Junior Researcher

ABSTRACT

Introduction. Formed in a nuclear reactor, tritium is mainly discharged into the hydrosphere. A significant part of tritium also enters the environment during the reprocessing of spent nuclear fuel. Currently, the problem is the development of effective, simple, affordable, inexpensive and low-energy methods for extracting tritium from large volumes of low- and intermediate-level aqueous solutions.

Review of previous publications. At nuclear power plants, it is widely used for the purification of small volumes of highly active process waters by isotopic exchange in the "hydrogen-water" system [patents RU 2380144, RU 2060801, RU 2525423, RU 2148426]. There are methods for isotopic fractionation of HTO by low-temperature rectification, which either requires significant energy consumption or occurs with a very insignificant isotopic effect at the level of 1.1 [patents UA 57558, RU 2010772, RU 2091336]. In world practice, mineral adsorbents are widely used, but there are no developments designed to purify aqueous solutions from tritium. Our previous studies have clarified the possibility of using layered silicates and zeolite for the extraction of tritium from aqueous solutions (patents UA 103033, UA 103050, UA 113348). The ability of other minerals to adsorb tritium from aqueous solutions remains unresolved. In order to solve this problem, we involved in experimental research minerals from the classes of hydroxides, sulfates and chain silicates.

Purpose. The aim of the work is to determine the influence of the structural features of mineral adsorbents on the removal of tritium from proto-tritium water ("HTO") and the possibility of using a more expanded spectrum of minerals as such adsorbents.

Results. Up to 39% of tritium extracted from tritiated water is retained in **hibbsite** in surface adsorbed form. In the boundary layer, heavier HTO molecules are retained with a greater advantage than H₂O molecules ($\alpha = 1.14$). **Gypsum:** due to the substitution of OH groups of the gypsum crystal lattice by OT groups in the mineral structure, up to 36% of the absorbed tritium solution with partial isotope-hydrogen fractionation is fixed. Due to the presence of tangled fibrous microtexture in **wollastonite**, a significant part of tritium absorbed during the experiment from a solution of tritiated water is fixed in a surface adsorbed form (61.3%, fractionation coefficient $\alpha = 1.03$). The reaction of hydroxylation of **CaO** when it interacts with tritiated water is accompanied by a predominant binding to calcium of OT groups formed by the dissociation of HTO molecules because heavy hydrogen isotopes form a stronger covalent bond with oxygen than with protium ($\alpha = 1.23$).

Conclusions. The highest total ability to extract tritium from aqueous solution was observed in hibbsite (38.7%), and the lowest - in wollastonite (34.5%). The obtained new scientific results with the involvement of the results of our previous studies provide an opportunity for more effective development of methods for detritalization of aqueous solutions.

Keywords: tritium, hydrogen, heavy hydrogen isotopes, gypsum, hibbsite, wollastonite, adsorption, fractionation.

References

1. Bell R. (1977). *Proton in chemistry*. Moscow: Mir, 384. [in Russian]
2. Deer W.A., Zisman J., Howie R.A. (1965). *Rock-forming minerals*. Moscow: Mir, 3. Sheet silicates. 318. [in Russian]
3. Deer W.A., Zisman J., Howie R.A. (1965). *Rock-forming minerals*. Mir, Moscow, 5, Nesilikatnye minera., 404. [in Russian]
4. Kuzmenkov MI, Khotyanovich OE (2008). *Chemical technology of binders*. Available at: <https://studopedia.info/5-77070.html> [in Russian]
5. Nesmeyanov A.N. (1972). *Radiochemistry*. Moscow: Chemistry, 591. [in Russian]
6. Pushkarov, O.V., Rudenko, I.M., Skrypkin, 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. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.71.07> [in Russian]
7. Pushkar'ov, O.V., Rudenko, I.M., Dolin, V.V. (Jr.), Pryjmachenko, V.M. (2014). *Sepiolite-zeolite composites as a potential reactivity waterproof barriers*. *Collected scientific papers of Institute of environmental geochemistry*, 23, 75-84. [in Ukrainian]
8. Pushkarev V., Rudenko I., Zubko O., Dolin V. (Jr.) (2019). *Nitrogen and humic acid activation of aluminosilicates for improving the adsorption of tritium from water solutions*, *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv: Geology*. 1(84). 16-20. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.84.02> [in Ukrainian]

9. Pushkarov, O.V., Rudenko, I.M., Koshelev, M.V., Skripkin, V.V., Dolin, V.V. (Jr.), Pryimachenko, V.M. (2016). Mineral adsorbent of tritium based on sap-onite and zeolite. *Collected scientific papers of Institute of environmental geochemistry*, 25, 38-48. [in Ukrainian]
10. Pushkrov, O.V., Pryimachenko, V.M. (2010). Interaction between hot and clay minerals. *Collected scientific papers of institute of environmental geo-chemistry*, 18, 149-158. [in Ukrainian]
11. Pushkarov, O.V., Pryimachenko, V.M., Zolkin, I.O. (2012). Bentonite-ceolite composites' properties with respect to tritium extraction from tritium water. *Collected scientific papers of Institute of environmental geochemistry*, 20, 98-108. [in Ukrainian]
12. 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]
13. Pushkarov O.V., Rudenko, I.M., Rozko A.M., Dolin, V.V. (Jr.) (2018). Influence of the thermal treatment of palygorskite on the adsorption of tritium from water solutions. 40, 3, 97–104. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.097> [in Ukrainian]
14. Rabinovich I.B. (1968). *Vliyanie izotopii na fiziko-himicheskie svoystva zhidkostey*. Moscow: Nauka, 308. [in Russian]
15. Rudenko, I.M., Pushkarov, O.V., Dolin, V.V. (Jr.), Zubko, O.V., Grechanovskaya E.E. (2017). Tritium indicator of effectiveness of thermomodification of adsorption properties of clinoptilolite. *Miner. J.*, 39 (2), 64–74. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064> [in Ukrainian]
16. Rudenko, I.M. (2017). Fractionation of heavy hydrogen isotopes in the "mineral – water" system. PhD thesis. Kyiv. [in Ukrainian]
17. Evans E. (1970). *Tritium and its compounds*. Moscow: Atomizdat. 312. [in Russian]
18. Brindley G. W. and Nakahira M. (1959). X-ray diffraction and gravimetric study of the dehydration reactions of gibbsite. *Zeitschrift fur Kristallographie*, Bd. 112. 136-149. <https://doi.org/10.1524/zkri.1959.112.jg.136>
19. Hare C. H. (1998). Mechanisms of Corrosion Protection with Surface Treated Wollastonite Pigments. *The Journal of Protective Coatings*. 14. 47-82.
20. Safety data for wollastonite. Available at: <https://web.archive.org/web/20070815213541/http://physchem.ox.ac.uk/MSDS/WO/wollastonite.html>
21. Wypych Fernando (2009). VII - caulinita e haloisita. Available at: https://www.researchgate.net/figure/Figura-4-Figura-4-Estrutura-do-tipo-brucita-A-e-do-tipo-gibbsita-B-com-vista_fig2_292726910

Authors Contribution: All authors have contributed equally to this work

Received 2 March 2021

Accepted 28 April 2021