

Вплив структури мінерального адсорбента на ефективність фракціонування важких ізотопів водню у водних розчинах

Олександр Пушкар'юв ¹,

д. геол. н., ст. наук. співроб., пров. наук. співроб.,

¹ ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», Київ, Україна,
e-mail: pushkarevigns@gmail.com,  <https://orcid.org/0000-0002-4382-8620>;

Ірина Севрук ¹,

к. геол. н., ст. досл., заст. директора,

e-mail: irina_mihalovna@ukr.net;  <https://orcid.org/0000-0003-2407-0735>;

Юрій Деміхов ¹

к. геол.-мін. н., ст. наук. співроб., зав. лабораторією,

e-mail: y_demikhov@ukr.net;  <https://orcid.org/0000-0002-3576-6570>;

Олександр Зубко ¹

наук. співроб.

e-mail: zubko2019alex@gmail.com;  <https://orcid.org/0000-0002-2521-8087>;

Віталій Долін ¹,

мол. наук. співроб.,

e-mail: dolinvitaliy@gmail.com;  <https://orcid.org/0000-0002-1962-9277>;

Іван Шраменко ¹,

к. геол.-мін. н., ст. наук. співроб., пров. наук. співроб.,

e-mail: shramenko_ivan@ukr.net;  <https://orcid.org/0000-0002-7010-0934>

Дослідженнями авторів встановлено можливість очищення тритійованої води від тритію з використанням мінеральних адсорбентів. Для визначення залежності фракціонування важких ізотопів водню у тритій-дейтерій-протієвому водному розчині від структури мінерального адсорбента були створені вісім експериментальних водно-мінеральних систем. Як адсорбенти використані: каолініт Глуховецького родовища (структурний тип 1 : 1), шаруваті силікати структурного типу 2 : 1 – октаедричний монтморилоніт (Черкаське родовище) та тетраедричний сапоніт (Варварівське родовище), палигорськіт Черкаського родовища та сепіоліт із родовища Вікалваро (Іспанія), а також кліноптилоліт Сокирницького родовища. Експерименти виконувались в стаціонарних умовах. Визначення температурних інтервалів для екстрагування із мінеральної маси фракцій вологи, що відповідають певним структурним позиціям у монтморилоніті, сапоніті, палигорськіті та сепіоліті виконано за допомогою термогравіметричного та диференційно-термогравіметричного аналізів. Зміни співвідношення дейтерію (D) і тритію (T) в робочому розчині експериментальних систем відбувалось залежно від структурного типу мінерального адсорбента. За час взаємодії робочого розчину із мінеральними адсорбентами спостерігалось диференційоване вилучення важких ізотопів водню із розчину. Найбільший зсув ізотопного D/T співвідношення у залишковому розчині був зафіксований в системах із монтморилонітом і сапонітом. В мінеральних адсорбентах ізотопи водню розподілялись залежно від їх структурної будови. Найбільший зсув ізотопного дейтерій/тритієвого відношення в процесі поверхневої адсорбції відбувся в системах із цеолітом і монтморилонітом. У процесі обміну гідроксильними групами між розчином H(DT)O і структурами силікатів субстрату найбільший зсув ізотопного дейтерій / тритієвого відношення стався у палигорськіті, кліноптилоліті й каолініті.

Ключові слова: структура, мінеральний адсорбент, фракціонування, ізотопи водню, водний розчин.

Як цитувати: Пушкар'юв Олександр. Вплив структури мінерального адсорбента на ефективність фракціонування важких ізотопів водню у водних розчинах / Олександр Пушкар'юв, Ірина Севрук, Юрій Деміхов, Олександр Зубко, Віталій Долін, Іван Шраменко // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія», 2024. – Вип. 61. – С. 85-96. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-61-06>

In cites: Pushkarov Oleksandr, Sevruc Iryna, Demikhov Yuriy, Zubko Oleksandr, Vitaliy Dolin, Shramenko Ivan (2024). Influence of mineral adsorbent on efficiency of fractionation of heavy hydrogen isotopes in aqueous solutions. Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology", (61), 85-96. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2024-61-06> [in Ukrainian]

Аналіз останніх досліджень. У процесі штатної експлуатації важководних ядерних реакторів внаслідок активації дейтерію відбувається забруднення уповільнювача (важкої води) тритієм, що потребує заміни уповільнювача. Не менш важливими проблемами є необхідність очищення від тритію дейтерієвої води, яка використовується у ядерній промисловості та підвищення ефек-

тивності технологій концентрування тритію з метою його подальшого використання. Для вирішення цих проблем можуть використовуватися процеси фракціонування ізотопів водню шляхом електролізу водних розчинів [7]. Існують методи ректифікації води, де використовується розділення і фракціонування ізотопів водню. В основі цих методів лежить неоднакова летючість H₂O,

© Пушкар'юв Олександр, Севрук Ірина, Деміхов Юрій, Зубко Олександр,

Долін Віталій, Шраменко Іван, 2024

HDO, DTO і НТО внаслідок різниці температур їх кипіння (патенти USA 4799945, UA 57558). У процесі ректифікації парова фаза збагачується більш летючої H_2O , а рідка фаза - менш летючої важкою формою водню, що обумовлює концентрування дейтерію і тритію в кубовому залишку колони ректифікації. Головним недоліком таких способів є низька ефективність фракціонування ізотопів з коефіцієнтом близько 1.1, їх висока енергоємність та вибухонебезпечність.

Існують дослідження для оцінки потенційних можливостей ізотопів водню в методах визначення віку та як індикаторів для ґрунтових і поверхневих вод [15, 20]. У дослідженні показано, що тритій і дейтерій можуть взаємодіяти з глинистими мінералами коли вода дифундує через глину Девідсона, але не наводять даних щодо типу глинистих мінералів породи та впливу їхньої структури на можливість фракціонування важких ізотопів водню.

У виданні *Environment International* опубліковано результати дослідження щодо фракціонування важких ізотопів водню у біологічних системах [16], де немає посилань на вплив мінерального субстрату на фракціонування важких ізотопів водню. Тобто, у даний час відсутні публікації щодо визначення важливості впливу типу і структури мінерального адсорбента на фракціонування важких ізотопів водню у водних розчинах.

Вирішення проблеми розділення важких ізотопів водню має важливе значення для очищення технологічних вод на підприємствах паливно-енергетичного комплексу від утвореного в них тритію для повторного використання дейтерію на важководних реакторах. Існуючі способи вилучення важких ізотопів з води є енергозатратними, та потребують великих матеріальних витрат. Наші попередні дослідження дали змогу встановити можливість очищення мінеральними композитами тритійованої води від тритію [1-6]. Було також виконано короткострокове дослідження можливості очищення дейтерієвої води від тритію в динамічних системах під час її фільтрації крізь мінеральні мембрани, де як адсорбенти використані монтморилонітова, палигоськітова та сепіолітова глини. Враховуючи, що глинисті мінерали є потужними гідроізоляторами, для забезпечення можливості фільтрації водного розчину крізь створені мембрани у мінеральну масу додавали кліноптилоліт.

Разом з тим, залишились невизначеними залежність ступеня фракціонування важких ізотопів водню від особливостей глинистих мінералів різних структурних типів та вклад у цей процес кліноптилоліту у виконаних нами динамічних експериментах. Для виокремлення впливу різних

мінералів на процес фракціонування ізотопів водню у водному розчині заплановані експерименти виконувались в стаціонарних умовах з використанням дейтерії-тритієвої води і у термін, що надавав змогу досягти рівноваги у водно-мінеральних системах.

Метою досліджень є визначення впливу структури мінерального адсорбента на ефективність фракціонування важких ізотопів водню у водних розчинах.

Матеріали і методи. Експериментальні системи були створені з використанням порід, утворених глинистими мінералами різних структурних типів, а саме: каолінітом Глуховецького родовища (Україна), монтморилонітовою і палигорськітовою глинами (далі монтморилоніт і палигорськіт) Черкаського родовища (Україна), сапонітом Варварівського родовища (Україна), сепіолітом з родовища Вікалваро (*Vicálvaro*) (Іспанія) та кліноптилолітом Сокирницького родовища цеолітів (Україна). Головними структурними елементами глинистих мінералів є гексагональні сітки кремній-кисневих тетраедрів, з'єднаних з також гексагональними сітками алюмінію (магній, залізо) – кисень – гідроксильних октаедрів [12]. Відмінність мінеральних різновидів полягає в тому, що структурні елементи в них сполучаються дещо по-різному.

У структурному типі 1 : 1, представником якого є каолініт, в елементарному структурному пакеті одна кремній-киснева тетраедрична сітка зчленується з однією октаедричною сіткою. У октаедричній алюмо-кисневій сітці найближче оточення іонів алюмінію складається з чотирьох ОН-груп і двох іонів кисню, які є спільними для обох сіток кожного шару [12]. Суміжні шари в такому мінералі розміщуються таким чином, що гідроксильні групи октаедричної сітки одного шару стикаються з кисневими атомами тетраедричної сітки суміжного шару і між ними виникають водневі зв'язки типу О-Н, які заважають розбухання пакета кристалічної ґратки. В результаті молекули води і обмінні катіони не можуть проникати в міжпакетний простір і тому каолініт має невелику ємність обміну ($3 \cdot 10^{-3} - 15 \cdot 10^{-3}$ моль/100 г).

Разом з тим, в умовах зволоженості мінералу молекули важкої води можуть заповнювати шпарини між мінеральними частинками з формуванням початкового адсорбційного шару. Далі можливе включення механізмів ізотопного обміну за рахунок взаємодії OD- і OT-груп з дисоційованих молекул важкої води з внутрішніми ОН-групами в приповерхневих сітках Al-гідроксильних октаедрів у кристалах каолініту.

У макромолекулярних пакетах мінералів типу 2 : 1, представлених в експериментальних

системах монтморилонітом і сапонітом (група смектитів), між двома гексагональними сітками алюміній-кремній-кисневих тетраєдрів розташована одна октаєдрична алюміній-киснево-гідроксильна (в монтморилоніті) або магній-киснево-гідроксильна (в сапоніті) сітка [12]. У діоктаєдричному монтморилоніті в центральному шарі з кожних трьох октаєдрів тільки два заселені тривалентними катіонами (Al^{3+} , Fe^{3+}), які впорядковано чергуються з вакантними октаєдрами. У триоктаєдричному сапоніті в октаєдричному шарі знаходяться двовалентні іони Mg^{2+} і вакантні позиції в ньому відсутні.

Поверхні елементарних пакетів монтморилоніту і сапоніту покриті атомами кисню, тому зв'язок між пакетами слабкий, де діють Ван-дер-Ваальсові міжмолекулярні сили. Між пакетами знаходяться молекули води, за рахунок яких на поверхні мінеральних часток формується подвійний дифузний шар (Wersin, 2004). Вхідження молекул робочого розчину в міжшаровий простір монтморилоніту прискорюється, коли розбухає суха мінеральна маса під час її контакту з водною фазою унаслідок збільшення відстані між структурними пакетами в монтморилоніті від 9,6 до 28 Å і дещо менше в сапоніті. При цьому створюються умови для регідратації обмінних катіонів (Na, K, Ca, Li та ін.), вилученню їх з гексагональних кілець структури в міжшаровий простір і збільшенню можливості для обміну протона структурної ОН-групи мінералу з важкими ізотопами водню молекул НДО і НТО розчину.

Структура мінералів зі стрічково-канальною структурою утворюється спареними кремній-кисневими ланцюжками піроксенового типу [8]. Стрічки за своєю будовою подібні структурним шарам силікатів типу 2 : 1, а їх товщина становить 0,92–0,94 нм. Ширина стрічок в палигорськіті становить близько 1,2 нм, а в сепіоліті 1,8 нм. Стрічки з'єднуються між собою вздовж осі "с" атомами кисню так, що створюють в площині "ав" квінаксную (шахову) структуру [18]. Триповерхові стрічки в структурі палигорськіті і сепіоліту чергуються з цеолітними каналами, де знаходяться молекули води двох типів. Один тип пов'язаний з координаційно ненасиченими іонами на бічних стінках каналів (це координаційно зв'язана вода). Інший тип води не пов'язаний з якимись кристалграфічними місцями і тільки заповнює цеолітні порожнини (цеолітна вода).

Сепіоліт родовища Вікалваро є типовим представником мінералів зі стрічково-канальною структурою [9]. Мінерал має величину елементарної комірки $13,37 \times 26,95$ Å, в якій розмір каналів дорівнює $3,7 \times 10,6$ Å [14], характерний голчастий габітус кристалів довжиною до 4–5

мкм, що у суцільних масах утворюють сплутано-волокнисту мікротекстуру. Обмінна катіонна ємність мінералу коливається в межах 4–40 мг-екв/100 г. У водно-мінеральних системах за взаємодії палигорськіту та сепіоліту з водним розчином молекули важкої води можуть проникати крізь канали мінеральної структури та обмінюватись з протієвими молекулами цеолітної і координаційно зв'язаної води.

Детальна характеристика кліноптилоліту та можливість його використання для вилучення тритію із водних розчинів наведена у публікації [6].

Для підготовки експериментальних систем були подрібнені наважки використаних мінеральних речовин масою 150 г до розміру часток 0,01–0,025 мм. Мінеральні адсорбенти були переведені у Na-форму. Для цього мінеральна субстанція витримувалась протягом трьох діб у 1 N розчині NaCl, після чого її декантували, промивали дистильованою водою для видалення залишків сольового розчину. Отриманий матеріал поміщали у скляні посудини та заливали 500 см³ дистильованого робочого розчину протій-дейтерій-третієвої води із вмістом дейтерію 0,495 % і питомою активністю тритію 6678 Бк·дм⁻³. Досягнення рівноважного стану в двофазних водно-мінеральних експериментальних системах забезпечувалось стаціонарним режимом в закритому об'ємі за довготривалої взаємодії фаз. Тривалість експериментів складала близько 300 діб. Міжфазовий перерозподіл ізотопів водню визначався шляхом вимірювання їх вмісту у водному залишку і в мінеральному середовищі. Для цього, після закінчення експериментів із декантованого залишкового розчину були відібрані проби на визначення вмісту дейтерію і тритію. Оцінювання ступеня фракціонування ізотопів водню у різних структурних позиціях глинистих мінералів виконано за допомогою спеціального устаткування [6].

Сутністю цього методу є використання герметичних металевих контейнерів та нагрівального пристрою із контрольованим режимом прогрівання фіксованих наважок мінеральної маси, відібраних після проведення експериментів (рис. 1).

Визначення температурних інтервалів для екстрагування із мінеральної маси фракцій вологи, що відповідають певним структурним позиціям у монтморилоніті, сапоніті, палигорськіті та сепіоліті виконано за допомогою прецизійного термогравіметричного (DT) та диференційно-термогравіметричного (DTG) аналізів на приладі *Derivatograph Q 1500-D* (фірма MOM, Угорщина). Роботи на дериватографі виконувалися відповідно до прийнятої для даних досліджень методики [13]. Термограми знімалися при лінійній швидкості нагрівання 10°C/хв в діапазоні температур

20–1030 °C у повітряному середовищі (аналітик Кошелєв М.В., н.с., Інститут проблем матеріалознавства НАН України). Режим прогрівання као-

лініту для видалення різних структурних типів вологи було визначено за літературними даними [12].

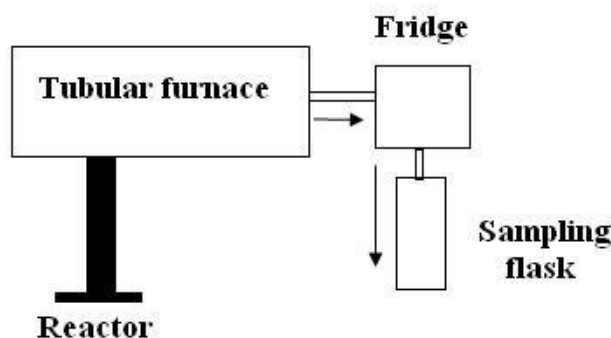


Рис. 1. Принципова схема устаткування для термогравіметричного видалення вологи з мінеральних наважок /

Fig. 1. Schematic diagram of equipment for thermogravimetric dehumidification from mineral samples

У процесі нагрівання монтморилоніту більша частина міжшарової води виділяється в інтервалі від 100 до 200 °C з ендотермічним піком за температури 140 °C (рис. 2, *a*). Деяка її кількість зберігається до температури 300 °C. Загалом із повітряно-сухого монтморилоніту на цій стадії видалається волога, що складає до 13,5 % маси мінералу.

Подальше прогрівання призводить до руйнування структури монтморилоніту з повільним виділенням конституційної води (ОН), що фіксується двома ендотермічними піками за 512 і 710 °C. На цій стадії мінерал втрачає ще близько 4,5 % своєї маси. Базальна міжшарова відстань зменшується приблизно до 9,8 Å і відбувається зміна параметрів *a* і *b* кристалічної ґратки (0).

Дегідратація сапоніту протікає в декілька стадій (рис. 2, *b*). Порова та поверхнево адсорбована вода, що накопичились у мінеральній масі

унаслідок взаємодії із тритійованою водою в ході експерименту, видаляються за нагрівання до 100–110 °C. В температурному інтервалі 110–300 °C із мінералу екстрагується міжшарова вода з ендотермічним піком за температури 140–142 °C. На цій стадії мінерал втрачає ~12 % своєї маси. Далі починається процес дегідроксолації з ендотермічними піками за 578 °C, 760 °C і 846 °C. Процес аналогічний тому, що спостерігається під час прогрівання монтморилоніту, але з деякими відмінностями, що пов'язані із особливостями структурної будови сапоніту. До того ж, мінерал втрачає ще орієнтовно 5 % своєї маси. За 578 °C базальна міжшарова відстань у сапоніті зменшується до 9,7 Å [17]. Подальша усадка структури відбувається у ході прогрівання до температур вище 750 °C, коли міжшарова відстань зменшується до 9,5 Å.

У палигорскіті й сепіоліті після видалення

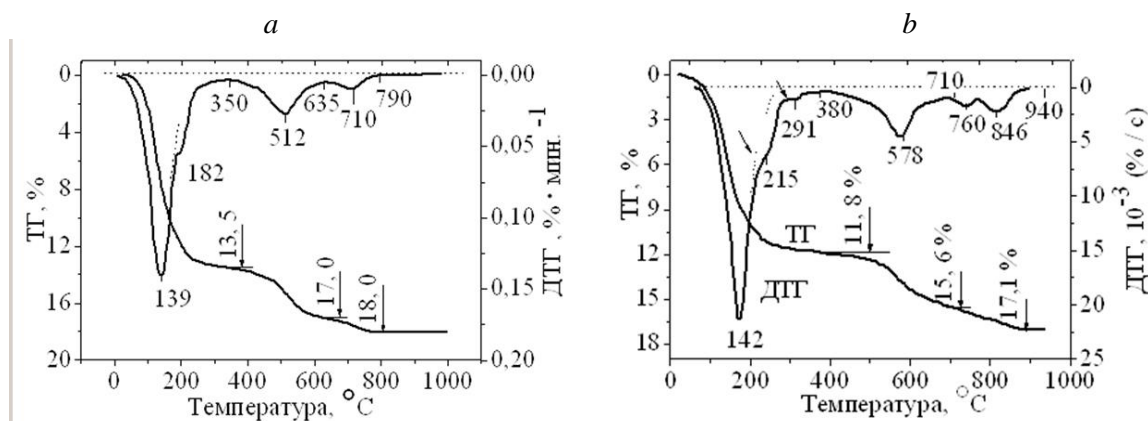


Рис. 2. Результати DT та DTG аналізів для мінералів структурного типу 1:2: монтморилоніту (*a*) і сапоніту (*b*) /

Fig. 2. Results of DT and DTG analyzes for minerals of structural type 1:2: montmorillonite (*a*) and saponite (*b*)

порової та поверхнево адсорбованої води (100–110 °C) майже без перерви починається випаровування цеолітної води, що знаходиться в кана-

лах структури мінералів. Для палигорскіту цей процес відбувається в температурному інтервалі 110–238 °C з ендотермічним піком за температу-

ри 122 °С (рис. 3, *a*). При цьому мінерал втрачає близько 14 % своєї маси.

Подальше прогрівання в температурному інтервалі 238–345 °С (з ендотермічним піком за температури 284 °С) призводить до мобілізації дещо міцніше зв'язаної зі стінками каналів гід-

ратної води (ОН₂) і втрати ще ~2 % маси мінералу. Руйнування структури палигорськіту із видаленням з неї гідроксильних груп відбувається в температурному інтервалі 345–860 °С з ендотермічним піком за температури 452 °С та з втратою маси мінералу ~5 %.

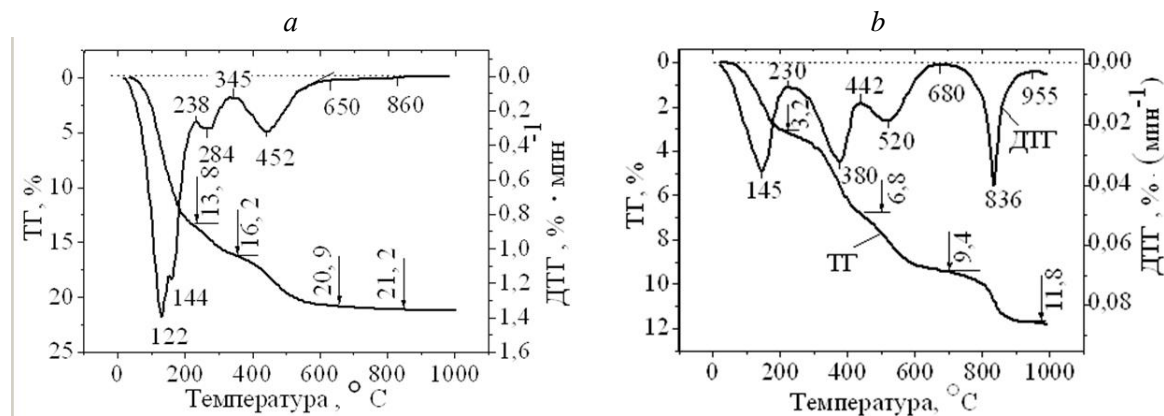


Рис. 3. Результати DT та DTG аналізів для мінералів зі стрічково-канальною структурою: палигорськіту (*a*) та сепіоліту (*b*) /

Fig. 3. Results of DT and DTG analyzes for minerals with a ribbon-channel structure: palygorskite (*a*) and sepiolite (*b*)

В сепіоліті режим дегідратації має складніший вигляд (рис. 3, *b*). Перший ендотермічний пік за 145 °С пов'язаний з екстрагуванням цеолітної води. Водночас мінерал втрачає ~3 % своєї маси. Гідратна вода видаляється в температурному інтервалі 230–680 °С (з ендотермічними піками за 380 °С і 520 °С), коли мінерал втрачає ще близько 6 % своєї маси.

Руйнування структури сепіоліту із видаленням кристалізаційної води (ОН-груп) відбувається в температурному інтервалі 680–955 °С з більшими енергетичними затратами, ніж під час руйнування структури палигорськіту. Про це свідчить більш високотемпературний і глибший ендотермічний пік за температури 836 °С, ніж той, що спостерігався на графіках *DT* та *DTG* у палигорськіті. Втрата маси сепіоліту під час видалення з його структури гідроксильних груп становить близько 2,5 %.

У каолініті наявність поверхнево-адсорбованої води залежить від ступеня диспергованості мінеральної маси і, як правило, у повітряно-сухому стані складає не більше 1,5–2 %. Більша частина води відповідно до його структури, міститься у формі конституційних ОН-іонів (рис. 4).

Руйнування структури каолініту з виділенням конституційних ОН-іонів відбувається в діапазоні температур 400–600 °С, що супроводжується широким ендотермічним піком на диференціальних кривих прогрівання. Остаточна втрата конституційної води досягається прогріванням мінералу до температури 800 °С [12].

Відносно велика кількість гідроксильних груп в каолініті, ідеалізована структурна форму-

ла якого має вигляд $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$, дає змогу очікувати ефект ізотопно-водневого обміну між тритійованою водою і мінеральною фазою за рахунок заміщення структурних ОН-груп мінералу на ОТ-групи водної фази. Разом з тим, слід зазначити, що така можливість залежить від інтенсивності процесів протон-третійного обміну унаслідок переміщення надлишкових протонів по гексагональних кільцях в структурі каолініту.

Отримані дані термогравіметричного (*DT*) та диференційно-термогравіметричного (*DTG*) аналізів уможливили визначити температури, за яких випаровується волога із глинистих мінералів. Ідентифікація екстрагованих за різних температурах фракцій вологи з певними структурними позиціями у глинистих мінералах виконана з урахуванням інформації, викладеної у довідковій літературі [12, 8].

Поверхнево адсорбована на поверхні кристалітів волога (фракція 1) виділяється за температур 110–120 °С. Більша частина міжшарової води з монтморилоніту і сапоніту, цеолітної і координаційно зв'язаної води з палигорськіту і сепіоліту (2 фракція) екстрагується в інтервалі температур 120–300 °С.

Процес дегідроксилації з руйнуванням зв'язків структурних ОН-груп протікає в глинистих мінералах з різною структурою за дещо різних температур і загалом вкладається в інтервал 350–800 °С (3 фракція).

Згідно з [6], були також визначені температурні інтервали екстрагування фракцій вологи із кліноптилоліту.

Після закінчення експериментів із фракцій

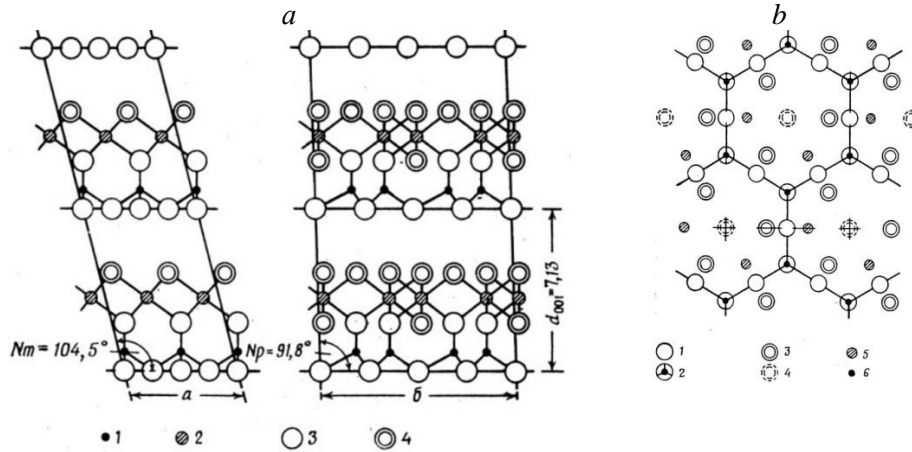


Рис. 4. Структура каолініту: а – упаковка послідовних шарів у проєкціях 100 (а) та 010 (б): 1 – атоми кремнію; 2 – атоми алюмінію; 3 – атоми кисню; 4 – іони гідроксилу [10]. б – сітка гексагональних кілець в проєкції 001: 1 – атоми кисню в площині кілець; 2 – атоми кисню на висоті 2,19 Å; 3 – іони (ОН) на висоті 4,31 Å; 4 – іони (ОН) на висоті 2,19 Å; 5 – атоми алюмінію на висоті 3,25 Å; 6 – атоми алюмінію на висоті 0,6 Å [11] /

Fig. 4. Structure of kaolinite; а – packing of successive layers in 100 (а) and 010 (б) projections: 1 – silicon atoms; 2 – aluminum atoms; 3 – oxygen atoms; 4 – hydroxyl ions [10]. б – a grid of hexagonal rings in the 001 projection: 1 – oxygen atoms in the plane of the rings; 2 – oxygen atoms at a height of 2.19 Å; 3 – ions (OH) at a height of 4.31 Å; 4 – ions (OH) at a height of 2.19 Å; 5 – aluminum atoms at a height of 3.25 Å; 6 – aluminum atoms at a height of 0.6 Å [11]

вологи, екстрагованих із мінеральних наважок мінеральних адсорбентів у відповідних температурних інтервалах, відбирались проби для визначення в них питомої активності тритію згідно наведеної вище методики та виміру в них вмісту дейтерію.

Вміст дейтерію у пробах води визначено у лабораторії ізотопної геохімії Державної установи "Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України" під керівництвом завідуючого лабораторії Ю.М. Деміхова на маспектрометрі МІ 1201 СГ, відповідно з прийнятою методикою за протоколом визначення складу стабільних ізотопів водню у воді ТУ 1213-

17-51188.

Результати експериментів та їх обговорення. Довготривала взаємодія робочого розчину Н(ДТ)О з мінеральною субстанцією в стаціонарних умовах призвела до встановлення рівноважного стану в експериментальних системах та міжфазовому перерозподілу ізотопів водню. Важкі ізотопи водню, що були поглинуті мінеральними адсорбентами розподілились між різними структурними позиціями мінералів, з яких були виділені відповідні водні фракції (табл. 1, 3) за температур, визначених окремо для кожного, використаного у експериментах мінералу (рис. 2, 3, 4).

Таблиця 1 / Table 1

Питома активність тритію у залишковому розчині Н(ДТ)О (декантаті) і фракціях вологи, що відповідають певним структурним положенням у мінеральних адсорбентах (Бк/дм³) / Specific activity of tritium in the residual Н(ДТ)О solution (decanatate) and water fractions corresponding to certain structural positions in mineral adsorbents (Bq/dm³)

Адсорбент	Декантат	1 фр	2 фр	3 фр
Монтморилоніт	5912	5779	6259	6075
Сапоніт	5882	6499	5738	6679
Плигорський	5967	5703	5330	5524
Сепіоліт	5658	6345	5964	5550
Цеоліт	6416	5688	6300	5659
Каолініт		6064	5910	

На основі отриманих значень питомої активності тритію розраховано концентрацію ізотопу у залишковому розчині (декантаті) та екстрагованих фракціях вологи (табл. 2) за виразом (1):

$$C_{Ti} = Ai / 1000 * 5,62 * 10^8, \quad (1)$$

де C_{Ti} – концентрація тритію в i -тій фракції, (атом/см³); Ai – питома активність тритію в i -тій фракції, Бк/дм³; $5,62 * 10^8$ – кількість атомів три-

тію, що відповідає 1 Бк питомої активності; розраховано також частку тритію у відповідних водних фракціях систем (P_{Ti}) від його вмісту у вихідній Н(DT)О за виразом (2):

$$P_{Ti} = C_{Ti} / C_{H(DT)O}, \quad (2)$$

де P_{Ti} – частка тритію у відповідній водній фракції системи, %; C_{Ti} – концентрація тритію в i -тій фракції, атом/см³; $C_{H(DT)O}$ – концентрація тритію у вихідному робочому розчині Н(DT)О, (3,8*10⁹ атом/см³).

З урахуванням отриманих значень вмісту дейтерію у залишковому розчині Н(DT)О (декантаті) та водних фракціях, що відповідають певним структурним положенням у мінералах адсорбентів розраховано його частку у відповідній

водній фракції системи (P_{Di}) від його вмісту у вихідній Н(DT)О за виразом (3):

$$P_{Di} = C_{Di} / C_{H(DT)O}, \quad (3)$$

де P_{Di} – частка дейтерію у відповідній водній фракції системи, %; C_{Di} – концентрація дейтерію в i -тій фракції, г/см³; $C_{H(DT)O}$ – концентрація дейтерію у вихідному робочому розчині Н(DT)О, (4,95*10⁻³ г/см³).

Отримані розрахункові показники (P_{Ti} , P_{Di}) засвідчили, що за час експерименту в усіх системах інтенсивність вилучення важких ізотопів водню мінеральними адсорбентами із розчину Н(DT)О була дещо різною. Для кількісної характеристики цього ефекту запропоновано розрахунковий коефіцієнт, що відображає ступінь зміни

Таблиця 2 / Table 2

Концентрація тритію у фракціях вологи та його частка від концентрації у вихідному розчині Н(DT)О / Tritium concentration in aqueous fractions and its share from the concentration in the original Н(DT)О solution

Адсорбент	Декантат		1 фр		2 фр		3 фр	
	С, атом/см ³	P _T , %	С, атом/см ³	P _T , %	С, атом/см ³	P _T , %	С, атом/см ³	P _T , %
Монтморилоніт	3,3*10 ⁹	88,5	3,2*10 ⁹	86,5	3,5*10 ⁹	93,7	3,4*10 ⁹	91,0
Сапоніт	3,3*10 ⁹	88,1	3,7*10 ⁹	97,3	3,2*10 ⁹	85,9	3,8*10 ⁹	100,0
Плигорськіт	3,4*10 ⁹	89,4	3,2*10 ⁹	85,4	3,0*10 ⁹	79,8	3,1*10 ⁹	82,7
Сепіоліт	3,2*10 ⁹	84,7	3,6*10 ⁹	95,0	3,4*10 ⁹	89,3	3,1*10 ⁹	83,1
Цеоліт	3,6*10 ⁹	96,1	3,2*10 ⁹	85,2	3,5*10 ⁹	94,3	3,2*10 ⁹	84,7
Каолініт			3,4*10 ⁹	90,8	3,3*10 ⁹	88,5		

Таблиця 3 / Table 3

Вміст дейтерію у залишковому розчині Н(DT)О (декантаті) та фракціях вологи, що відповідають певним структурним положенням у мінералах адсорбентів (г/100 см³) / Deuterium content in the residual Н(DT)О solution (decantate) and water fractions corresponding to certain structural positions in the adsorbent minerals (g/100 cm³)

Адсорбент	Декантат	1 фр	2 фр	3 фр
Монтморилоніт	0,49	0,48	0,47	0,49
Сапоніт	0,47	0,46	0,47	0,47
Плигорськіт	0,48	0,48	0,48	0,48
Сепіоліт	0,47	0,45	0,47	0,47
Цеоліт	0,49	0,49	0,48	0,49
Каолініт	0,5	0,49		0,5

Таблиця 4 / Table 4

Концентрація дейтерію у фракціях вологи та його частка від концентрації у вихідному розчині Н(DT)О /

Deuterium concentration in aqueous fractions and its share from the concentration in the original Н(DT)О solution

Адсорбент	Декантат		1 фр		2 фр		3 фр	
	г/см ³	P _D , %	г/см ³	P _D , %	г/см ³	P _D , %	г/см ³	P _D , %
Монтморилоніт	4,9*10 ⁻³	99,0	4,8*10 ⁻³	97,0	4,8*10 ⁻³	97,0	4,7*10 ⁻³	94,9
Сапоніт	4,7*10 ⁻³	94,9	4,6*10 ⁻³	92,9	4,6*10 ⁻³	92,9	4,7*10 ⁻³	94,9
Плигорськіт	4,8*10 ⁻³	97,0	4,8*10 ⁻³	97,0	4,8*10 ⁻³	97,0	4,8*10 ⁻³	97,0
Сепіоліт	4,7*10 ⁻³	94,9	4,5*10 ⁻³	90,9	4,5*10 ⁻³	90,9	4,7*10 ⁻³	94,9
Цеоліт	4,9*10 ⁻³	99,0	4,9*10 ⁻³	99,0	4,9*10 ⁻³	99,0	4,8*10 ⁻³	97,0
Каолініт	5,0*10 ⁻³	101	4,9*10 ⁻³	99,0	4,9*10 ⁻³	99,0		

співвідношення концентрацій дейтерію і тритію у водних фракціях систем відносно їх співвідношення у початковому розчині $H(DT)O$ за виразом (4):

$$K_D = P_D / P_T, \quad (4)$$

де K_D – співвідношення часток дейтерію і тритію у водних фракціях систем; P_D – частка дейтерію у водних фракціях системи, %; P_T – частка тритію

у водних фракціях системи, %.

За час взаємодії мінеральних адсорбентів із розчином $H(DT)O$ практично у всіх експериментальних системах спостерігався зсув співвідношення важких ізотопів водню у водному залишку (декантаті) і структурних позиціях в мінеральних адсорбентах відносно їх співвідношення у початковому розчині $H(DT)O$ (табл. 5).

Таблиця 5 / Table 5

Співвідношення часток дейтерію і тритію, поглинутих із вихідного розчину $H(DT)O$ у водному залишку (декантаті) і структурних позиціях в мінеральних адсорбентах (водних фракціях) експериментальних систем /

The ratio of deuterium and tritium particles absorbed from the original $H(DT)O$ solution in the aqueous residue (decantate) and structural positions in mineral adsorbents (aqueous fractions) of experimental systems

Adsorbent	Decantate	1 fr	2 fr	3 fr
Montmorillonite	1,12	1,14	1,03	1,04
Saponite	1,12	0,98	1,08	0,95
Palygorskite	1,06	1,14	1,21	1,17
Sepiolite	1,10	1,00	1,02	1,14
Zeolite	1,01	1,16	1,05	1,14
Kaolinite		1,11	1,12	

Зміни співвідношення дейтерію і тритію в робочому розчині $H(DT)O$ експериментальних систем відбувались залежно від структурного типу мінерального адсорбента (табл. 5, рис. 5). За час взаємодії робочого розчину $H(DT)O$ із мінеральними адсорбентами спостерігалось диференційоване вилучення важких ізотопів водню із розчину. Найбільший зсув ізотопного дейтерій / тритієвого співвідношення у залишковому розчині (декантаті) був зафіксований в системах, де мінеральний адсорбент представлений шаруватими силікатами – монтморилонітом, сапонітом і сепіолітом (рис. 5, a).

У структурі мінеральних адсорбентів вилучені із розчину $H(DT)O$ ізотопи водню розподілялись дещо по-різному залежно від структурної будови мінеральної речовини. Найбільший зсув ізотопного дейтерій/тритієвого відношення в процесі поверхневої адсорбції відбувався в системах, де мінеральний субстрат був представлений кліноптилолітом, палигорськітом і монтморилонітом (відповідно $K_D = 1,16$, табл. 5, рис. 5, b, *fr 1* і $1,14$, рис. 5, b, *fr 1*), що вірогідно було обумовлено наявністю некомпенсованих поверхневих зарядів у мінеральній речовині та розвинутої питомої поверхні.

Обмін гідроксильними групами між розчином $H(DT)O$ і структурами силікатів субстрату супроводжувався найбільшим зсувом ізотопного дейтерій / тритієвого відношення у палигорськіті ($K_D = 1,21$ табл. 5, рис. 5, c, *fr 2*), сепіоліті ($K_D = 1,14$ табл. 5, рис. 5, d, *fr 3*) і каолініті ($K_D = 1,12$ табл. 5, рис. 5, c, *fr 2*).

Отже, наявність різних типів структурної будови у шаруватих і каркасного силікатів, а також різних типів зв'язків у їхніх структурах має суттєве значення для наслідків взаємодії мінеральних адсорбентів з важководними розчинами, яке може супроводжуватися розділенням важких ізотопів водню та бути використаним для очищення технологічних вод АЕС від тритію.

Висновки. 1. Фізичні властивості ізотопів водню і термодинамічна нерівноцінність ізотопних сполук призводять до нерівномірного розподілу ізотопів у міжфазових обмінних реакціях (термодинамічний ізотопний ефект) з переважною адсорбцією сорбентом однієї з ізотопних форм.

2. У закритих стаціонарних системах, що складаються із мінеральних адсорбентів і розчину $H(DT)O$ інтенсивність фракціонування важких ізотопів водню визначається, окрім кінетичного ізотопного ефекту також структурним типом мінеральної речовини. За час взаємодії мінеральних адсорбентів з розчином $H(DT)O$ практично у всіх експериментальних системах відбувається зсув співвідношення важких ізотопів водню у водному залишку (декантаті) і структурних позиціях в мінеральних адсорбентах відносно їх співвідношення у початковому розчині $H(DT)O$.

3. За час взаємодії робочого розчину $H(DT)O$ із мінеральними адсорбентами у залишковому розчині (декантаті) найбільший зсув ізотопного дейтерій/тритієвого співвідношення був зафіксований в системах, де мінеральний адсор-

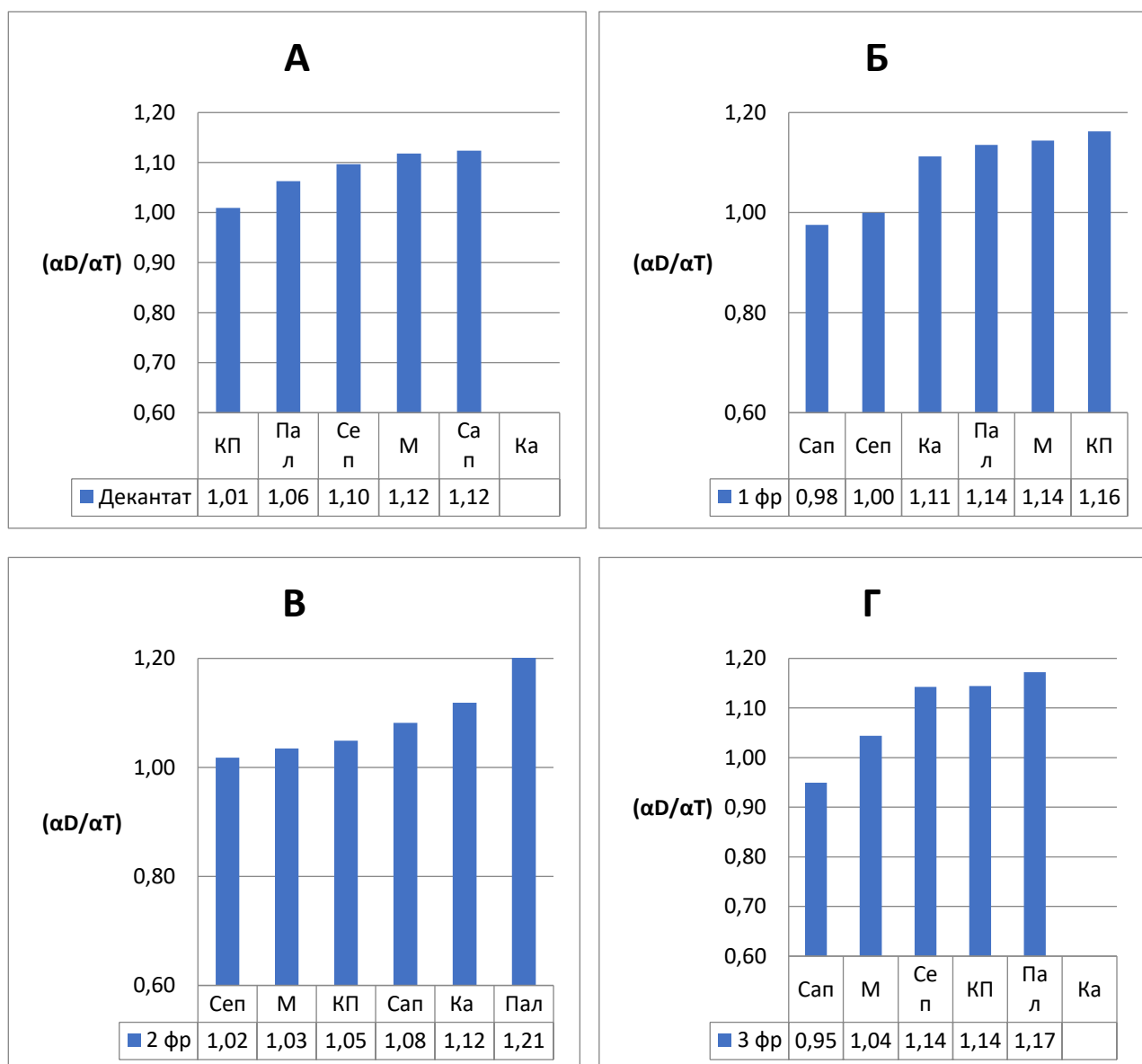


Рис. 5. Зсув співвідношення важких ізотопів водню у водному залишку (декантаті) і структурних позиціях в мінеральних адсорбентах відносно їх співвідношення у початковому розчині Н(ДТ)О / Fig. 5. Shift of the ratio of heavy hydrogen isotopes in the aqueous residue (decanat) and structural positions in mineral adsorbents relative to their ratio in the initial Н(ДТ)О solution

бент представлений шаруватими силікатами – монтморилонітом, сапонітом і сепіолітом.

4. Вилучені із розчину Н(ДТ)О ізопаи водню розподіляються в мінеральних адсорбентах залежно від їх структурної будови. Найбільший зсув ізотопного дейтерій/тритаєвого відношення в процесі поверхневої адсорбції відбувся в системах, де мінеральний субстрат був представлений кліноптилолітом, палигорськітом і монтморилонітом, що вірогідно обумовлюється наявністю некомпенсованих поверхневих зарядів у мінеральній речовини та розвинутій питомій поверхні.

5. Обмін гідроксильними групами між розчином Н(ДТ)О і структурами силікатів субстрату супроводжувався найбільшим зафіксованим зсувом ізотопного дейтерій/тритаєвого відношення у палигорськіті, сепіоліті та каолініті.

6. Наявність різних типів структурної будови у шаруватих і каркасних силікатів, а також різних типів зв'язків у їхніх структурах має суттєве значення для наслідків взаємодії мінеральних адсорбентів з важководними розчинами, яке може супроводжуватись розділенням важких ізотопів водню та бути використаним для очищення технологічних вод АЕС від тритію.

Список використаної літератури

1. Пушкаръов О.В., Севрук І.М., Долін В.В. Вплив структури мінерального адсорбенту на детритизацію водних розчинів, *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, серія «Геологія. Географія. Екологія»*, 2021. № 55. С. 73-85 <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-55-07>
2. Пушкаръов О. В., Севрук І.М., Зубко О.В., Долін В.В. (мол.). Активация азотною та гуміновими кислотами алюмосилікатів для покращення адсорбції тритію з водних розчинів. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*. Київ, 2019. № 1(84). С. 16-20. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.84.02>
3. Пушкаръов О.В., Руденко І.М., Долін В.В. (мол.), Зубко О.В., Гречановська О.Є. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту, *Мінералогічний журнал*. Київ, 2017, № 39(2). С. 64–74. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064>
4. Пушкаръов О.В., Руденко І.М., Розко А.М., Долін В.В.к. Вплив термічної обробки палигорськіту на адсорбцію тритію з водних розчинів, *Мінералогічний журнал*. Київ, 2018. № 40(3). С. 97-104. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.097>
5. Пушкаръов О.В., Севрук І.М., Зубко О.В., Долін Віт.В., Деміхов Ю.М., Скрипкін В.В.. Взаємодія Н(D,T)О з мінеральними адсорбентами в стаціонарних системах. *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Геологія*. Київ, 2024. № 1(104). С. 49-54. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.104.06>
6. Руденко І.М., Пушкаръов О.В., Долін В.Вит., Зубко О.В., Гречановська О.Є. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. *Мінералогічний журнал*. Київ, 2017. №39 (2). С. 64 -74. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064>
7. Соботович Э.В., Бондаренко Г.Н., Ветштейн Е.Е. Изотопно-геохимические методы оценки степени взаимосвязи подземных и поверхностных вод. Киев, Наукова думка, 1977. 154 с.
8. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев, 1975. Наукова Думка, 352 с.
9. Abdou M., M.Riva, Alice Ying, C. Day, A. Loarte, L.R. Baylor, P. Humrickhouse, T. F. Fuerst and S. Cho (2020). Physics and technology considerations for the deuterium–tritium fuel cycle and conditions for tritium fuel self sufficiency *Nucl. Fusion* 61. <https://doi.org/10.1088/1741-4326/abbf35>
10. Brindley G.M. X-ray identification and crystal structures of clay minerals, Min., Soc., London, 1951. 494 p.
11. Brindley G.M., Robinson K. The structure of kaolinite, *Mineral Mag.*, 1946. № 27, 242.
12. Deer, W.A., Howie R.A. and Zussman, J., *Rock-forming minerals*. 3, Longmans, London, 1962. 317 p.
13. Foldvari, M. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Budapest, 2011. 180 p.
14. Galan, E. *Clay Miner.* 1996, № 31.P. 443-453. <https://doi.org/10.1180/claymin.1996>
15. Gordon L. Stewart Fractionation of Tritium and Deuterium in Soil Water Book Editor(s): Glenn E. Stout. *Isotope Techniques in the Hydrologic Cycle*, 1967. Vol. 11. <https://doi.org/10.1029/GM011p0159>
16. Le Goff, P; Fromm, M; Vichot, L; Badot, PM; Guétat, P. (2014) Isotopic fractionation of tritium in biological systems, *Environment International*, 2014. Vol.65. P. 116-126 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.020>
17. Midgley, H.G. *Clay Miner.* 16, Publ. by Mineral. Soc., 1956. P. 79-90
18. Pauling, L. *The nature of the Chemical bond*, Cornel Univ. Press, N.-Y., 1960. 644 p.
19. Sevruk I., Pushkarov O.V., Zubko O.V. Extraction of tritium from aqueous solutions by a clinoptilolite-based mineral adsorbent. 16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment. Kyiv, 2022. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2022580092>
20. Lee S.E., Hatano Y., Tokitani M., Mazusaki S., Oya Y., Otsuka T., Ashikawa N., Torikai Y., Asakura Nobuyuki, Nakamura H., Isobe K., Kurotaki H., Hamaguchi D., Hayashi T., Widdowson Anna, Jachmich S., Likonen Jari, Rubel M. Global distribution of tritium in JET with the ITER-like wall. *Nuclear Materials and Energy* 26, 2021. 100930. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.100930>

Внесок авторів: всі автори зробили рівний внесок у цю роботу

Конфлікт інтересів: автори повідомляють про відсутність конфлікту інтересів

Influence of mineral adsorbent on efficiency of fractionation of heavy hydrogen isotopes in aqueous solutions

*Oleksandr Pushkarov*¹

DSc (Geology), Senior Researcher, Leading Researcher,

¹ SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", Kyiv, Ukraine;

*Iryna Sevruck*¹

PhD (Geology), Senior Researcher, Deputy Director;

*Yuriy Demikhov*¹

PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Head of the Laboratory;

*Oleksandr Zubko*¹

Researcher;

*Vitaliy Dolin*¹

Junior Researcher;

*Ivan Shramenko*¹

PhD (Geology and Mineralogy), Senior Researcher, Leading Researcher

ABSTRACT

Formulation of the problem. Solving the problem of separation of heavy hydrogen isotopes in aqueous solutions is important for the purification of process waters from the tritium formed in them at the enterprises of the fuel and energy complex. The authors' research established the possibility of cleaning tritiated water from tritium using mineral adsorbents. The purpose of the research was to determine the influence of the mineral adsorbent structure on the efficiency of fractionation of heavy hydrogen isotopes in aqueous solutions.

Materials and methods. To determine the dependence of the fractionation of heavy hydrogen isotopes in the tritium-deuterium-protium aqueous solution H(DT)O on the structure of the mineral adsorbent, eight experimental water-mineral systems were created. The clay rocks used as adsorbents are mainly composed of: kaolinite from the Glukhovetsky deposit (structural type 1 : 1), layered silicates of the structural type 2 : 1 – octahedral montmorillonite and tetrahedral saponite, palyhorskite from the Cherkaske deposit and sepiolite from the Vikalvaro deposit, as well as clinoptilolite. Experiments were performed in stationary conditions. Determination of temperature intervals for extracting moisture fractions from the mineral mass corresponding to certain structural positions in montmorillonite, saponite, palyhorskite and sepiolite was performed using thermogravimetric and differential thermogravimetric analyses. According to the obtained results, the temperature intervals were determined in which, with the help of special equipment, moisture fractions corresponding to certain structural positions in mineral adsorbents were isolated.

Results. It was established for the first time that the fractionation of heavy hydrogen isotopes in water-mineral systems depends on the structural type of the mineral adsorbent. The largest shift in the deuterium/tritium isotopic ratio in the residual solution (decantate) was recorded in systems where the mineral adsorbent is represented by layered silicates – montmorillonite, saponite, and sepiolite. Also, it was established for the first time that hydrogen isotopes were distributed in mineral adsorbents depending on their structural structure. The largest shift in the isotopic deuterium/tritium ratio during surface adsorption occurred in systems with clinoptilolite, palyhorskite, and montmorillonite, which was probably due to the presence of uncompensated surface charges in the mineral substance and the developed specific surface area. The exchange of hydroxyl groups between the H(DT)O solution and the silicate structures of the substrate was accompanied by the largest shift in the deuterium/tritium isotopic ratio in palyhorskite, sepiolite, and kaolinite.

Conclusions. The presence of different types of structural structure in layered and framework silicates, as well as different types of connections in their structures, is of significant importance for the consequences of the interaction of mineral adsorbents with heavy water solutions, which can be accompanied by the separation of heavy hydrogen isotopes and be used for the purification of process waters of nuclear power plants from tritium.

Keywords: structure, mineral adsorbent, fractionation, hydrogen isotopes, deuterium, tritium, aqueous solution.

References

1. Pushkarev O.V., Sevruck I.M., Dolin V.V. (2021). *Visnyk of V. N. Karazin Kharkiv National University, series "Geology. Geography. Ecology"*, (55), 73-85 <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2021-55-07> [in Ukrainian]
2. Pushkarev O.V., Sevruck I.M., Zubko O.V., Dolin V.V. (2019). *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*, 1(84): 16-20. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.84.02> [in Ukrainian]
3. Pushkarev O.V., Rudenko I.M., Dolin V.V. (Jr.), Zubko O.V., Grechanovskaya O.E. (2017). *Mineralogical Journal*, 39(2): 64-74. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.39.02.064> [in Ukrainian]
4. Pushkarev O.V., Rudenko I.M., Rozko A.M., Dolin V.V. (2018). *Mineralogical Journal*, 40(3): 97-104. <https://doi.org/10.15407/mineraljournal.40.03.097> [in Ukrainian]
5. Pushkarev O.V., Sevruck I.M., Zubko O.V., Dolin V.V., Demikhov Y.M., Skripkin V.V. (2024). *Bulletin of Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology*. 1(104): 49-54. <https://doi.org/10.17721/1728-2713.104.06> [in Ukrainian]

6. Rudenko I.M., Pushkarev O.V., Dolin V.V., Zubko O.V., Grechanovskaya O.E. (2017). *Mineralogical journal*. 39, 2: 64-74. [in Ukrainian]
7. Sobotovich E.V., Bondarenko G.N., Vetstein E.E. (1977). *Isotopic and geochemical methods for assessing the degree of interrelation between groundwater and surface water*. Kyiv, Naukova Dumka, 1977, 154.
8. Tarasevych Y.I., Ovcharenko F.D. (1975). *Adsorption on clay minerals*. Kyiv: Naukova Dumka, 352.
9. Abdou M., Riva M., Alice Ying, C. Day, A. Loarte, L.R. Baylor, P. Humrickhouse, T. F. Fuerst and S. Cho (2020). *Physics and technology considerations for the deuterium–tritium fuel cycle and conditions for tritium fuel self sufficiency Nucl. Fusion* 61. <https://doi.org/10.1088/1741-4326/abbf35>
10. Brindley G.M., (1951). (Editor), *X-ray identification and crystal structures of clay minerals*, Min., Soc., London.
11. Brindley G.M., Robinson K. (1946). *The structure of kaolinite*, *Mineral Mag.*, 27, 242.
12. Deer, W.A., Howie R.A. and Zussman, J. (1962), *Rock-forming minerals*. 3, Longmans, London, 317.
13. Foldvari, M. (2011). *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Budapest, 180.
14. Galan, E. (1996). *Clay Miner.* 31: 443-453. <https://doi.org/10.1180/claymin.1996>
15. Gordon L. (1967). *Stewart Fractionation of Tritium and Deuterium in Soil Water* Book Editor(s): Glenn E. Stout. *Isotope Techniques in the Hydrologic Cycle*, 11. <https://doi.org/10.1029/GM011p0159>
16. Le Goff, P; Fromm, M; Vichot, L; Badot, PM; Guétat, P. (2014) *Isotopic fractionation of tritium in biological systems*, *Environment International*, 65:116-126 <https://doi.org/10.1016/j.envint.2013.12.020>
17. Midgley, H.G. (1956). *Clay Miner.*, 16, Publ. by Mineral. Soc., 79-90.
18. Pauling, L. (1960). *The nature of the Chemical bond*, Cornell Univ. Press, N.-Y., 644.
19. Sevruk I., O.V. Pushkarov, O.V. Zubko (2022). *16th International Conference Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment*. <https://doi.org/10.3997/2214-4609.2022580092>
20. Lee S.E., Hatano Y., Tokitani M., Mazusaki S., Oya Y., Otsuka T., Ashikawa N., Torikai Y., Asakura Nobuyuki, Nakamura H., Isobe K., Kurotaki H., Hamaguchi D., Hayashi T., Widdowson Anna, Jachmich S., Likonen Jari, Rubel M. (2021). *Global distribution of tritium in JET with the ITER-like wall*. *Nuclear Materials and Energy*, 26. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.100930>

Authors Contribution: All authors have contributed equally to this work

Conflict of Interest: The authors declare no conflict of interest

Received 22 July 2024

Accepted 31 August 2024