

В. Гончарук, Г. Пшинко

## РОЛЬ ХІМІЧНИХ ФОРМ РАДІОНУКЛІДІВ У ПРОГНОЗУВАННІ ЇХНЬОЇ ПОВЕДІНКИ В ДОВКІЛЛІ

Сохранение индивидуальных химических свойств элемента при любых ничтожно малых концентрациях является основным положением радиохимии.

Й.Є. Старик

*Дослідження міграційної поведінки радіонуклідів у довкіллі необхідні для довгострокового прогнозування радіоекологічної ситуації в зоні аварії Чорнобильської АЕС і прилеглих територій. Чимало розвідок присвячено моніторингу рівнів забруднення в районі об'єкта «Укриття», ближній аварійній зоні, за її межами. Установлено фазовий розподіл і форми радіонуклідів на грубодисперсній твердій фазі з розміром часток  $0,1 \div \geq 1$  мкм, колоїдних частках ( $0,01 \div 0,1$  мкм) і в розчинному стані, на основі чого встановлено суттєву роль мікрочасток у механізмі міграції радіонуклідів. Проте таких даних недостатньо для надійного аналізу геохімічної поведінки радіонуклідів у довкіллі. Адже значну роль тут відіграють як фізико-хімічні властивості об'єктів довкілля (природа мінеральних, гумусових, залізо-гідроксидних компонентів як водних середовищ, так і ґрунтового комплексу, рН, концентрація комплексотвірних лігандів тощо), так і хімічна природа радіонуклідів, а, відповідно, їхні хімічні форми.*

*З цією метою створено засади прогнозування поведінки радіонуклідів у об'єктах довкілля на основі комплексних систематичних досліджень взаємодій у системах радіонуклід–компоненти природного середовища–глинисті мінерали і комплексотвірні ліганди. Ці дані корисні в обґрунтуванні доцільності природоохоронних заходів.*

### НА ТЛІ ЧОРНОБИЛЬСЬКОЇ КАТАСТРОФИ

На сьогодні пріоритет нашої держави в екологічному плані — це подолання наслідків Чорнобильської катастрофи, оздо-

влення радіоактивно забруднених об'єктів довкілля, відродження життя в Зоні відчуження і покращення на прилеглих територіях. Незважаючи на відносну стабілізацію

© ГОНЧАРУК Владислав Володимирович. Академік НАН України. Директор Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України.

ПШИНКО Галина Миколаївна. Доктор хімічних наук. Завідувач відділу аналітичної та радіохімії цієї ж установи (Київ). 2011.

радіоекологічної ситуації за 25 років з моменту катастрофи, надзвичайно важливі комплексні дослідження з прогнозування розвитку ситуації (визначення напрямків та інтенсивності міграції та перерозподілу радіонуклідів на різних відстанях і з різними фізико-хімічними властивостями як об'єктів довкілля, так і самих радіонуклідів).

Фізико-хімічні форми існування радіонуклідів у природному середовищі визначають їхню рухливість, а отже, потенційний вплив на живі організми. Освоєння ядерної енергії призвело до штучного радіоактивного забруднення довкілля, зумовленого випробуванням ядерної зброї.

Дослідження, проведені до Чорнобильської аварії [1–4], переважно стосуються радіоактивного забруднення як наслідку глобальних випадань — результату застосування ядерної зброї, неправильного поводження з відходами «мирного атому», а також захоронення радіоактивних відходів у глибинах світового океану чи в надрах Землі, що з часом неминуче призводить до серйозного забруднення підземних вод — стратегічного питного запасу в разі виникнення серйозної небезпеки для людей. Велику увагу станові радіонуклідів, їхнім формам ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  та ін.) у ґрунтах, механізмові їх міграції, впливу джерела їх надходження на земну поверхню приділила Ф.І. Павлоцька [1]. Детально проаналізував форми радіонуклідів у водних середовищах Ю.В. Кузнецов зі співавторами [2], узагальнивши, зокрема, деякі уявлення про фізико-хімічний стан низки радіоактивних ізотопів у стічних радіоактивно забруднених водах.

Питання про стан і хімічні форми радіоактивних ізотопів у розчинах необхідно вивчати, як правило, на основі теоретико-експериментального аналізу, а саме: зіставлення експериментальних результатів, отриманих декількома методами, зокрема, сорбцією та іонним обміном, десорбцією, ультрафільтрацією, діалізом, електроміграцією

тощо, які дають змогу визначити грубодисперсний, колоїдний чи істинно розчинний (аніонний, нейтральний чи катіонний) стан ізотопу і теоретично розрахованих хімічних форм радіонуклідів з урахуванням фізико-хімічних властивостей водного середовища (здатність металів до комплексоутворення, природа і концентрація лігандів, рН, константи стійкості комплексних сполук тощо).

Узагалі всі дослідження з визначення форм радіонуклідів у довкіллі умовно діляться на 2 етапи: до аварії на Чорнобильській АЕС і після [5–8].

Радіонуклідний склад радіоактивного забруднення після аварії суттєво відрізняється від забруднень, що надходять від глобальних випадань або сховищ рідких і твердих радіоактивних відходів.

Значний вплив на форми міграції радіонуклідів мають органічні речовини природного походження (гумусові речовини — ГР) [9–11]. Установлено, що кількість розчинних форм радіонуклідів у водних середовищах корелює із загальною концентрацією органічних речовин природних вод, що підтверджує їх міграцію у вигляді комплексних сполук. Катіони металів, здатні до гідролізу, утворюють розчинні комплекси з ФК, завдяки чому їхня міграційна здатність зростає на два-три порядки.

У природних водах, крім органічних компонентів, великий вплив на міграцію радіонуклідів мають мінеральні<sup>1</sup>. Глинисті мінерали для РЗЕ і ТУЕ, як і для більшості іонів металів, служать достатньо надійним та ефективним бар'єром міграції.

Проте на міграцію радіонуклідів органічні чи мінеральні компоненти впливають не поодиноці, а в комплексі, оскільки на пози-

<sup>1</sup> Один з найважливіших мінеральних складників колоїдної фракції в природних водах — глинисті мінерали (гідрослюди, монтморилоніти, каолініти) — типові мінеральні компоненти ґрунтів, донних осадів і т.п.

тивно заряджених центрах поверхні мінералів можуть сорбуватися ГР, осаджуватись оксиди заліза тощо. У сорбції радіонуклідів глинистам мінералам відведено тільки пасивну роль матриці. Функціональні групи ГР, сорбовані на глинистих частках, й активні центри поверхні самих мінералів хибно вважати незалежними одні від одних, а проведення межі сорбції за участю «гумінових», «глинистих» чи «оксидних» складників спрощує картину.

Деякі особливості в поведінці радіоактивних ізотопів за дуже малих концентрацій не позбавляють їх індивідуальних хімічних властивостей, і в об'єктах довкілля вони мають ті самі хімічні форми, що і стабільні ізотопи, тому в загальному плані для прогнозування їхньої міграції надзвичайно важливий не тільки спектр форм і складу радіонуклідвмісних речовин (газові, паливні частинки, носії з конденсованими і сорбованими на них радіонуклідами), а й їхня подальша трансформація в довкіллі. Сорбція і комплексоутворення — мабуть, одні з головних процесів, які визначають міграцію радіонуклідних ізотопів у довкіллі, їх співвідношення залежить переважно від хімічної природи елемента і фізико-хімічних особливостей середовища. Причому хімічні форми радіонуклідів зумовлюють не тільки міграційну поведінку і методи дезактивації, а й токсичність при попаданні в організм. Саме тому, наприклад, токсичність  $^{241}\text{Am}$  істотно більша, ніж  $^{241}\text{Pu}$ , оскільки америцій має переважно іонний стан, проявляє вищу реакційну здатність до комплексоутворення, а плутоній, як високозарядний елемент, — до гідролізу, у результаті повністю гідролізовані форми плутонію практично хімічно інертні.

Унаслідок значної інтенсифікації ядерної енергетики до «антропогенних» радіонуклідів зараховують не тільки штучні (аварія на ЧАЕС та ін. техногенні ядерні реакції), а й природні (відходи уранодобувних і ура-

нопереробних комбінатів), активність яких у середньому зіставна з природним радіаційним фоном, проте на локальних ділянках істотно його перевищує. Такі забруднення оцінюють як малоактивні, однак через великі періоди напіврозпаду необхідно враховувати їх довгострокову потенційну небезпеку.

#### ОСОБЛИВОСТІ МІГРАЦІЇ РАДІОНУКЛІДІВ

Найважливіша екологічна і геохімічна проблема — це міграція радіонуклідів із хвостосховищ, місць поховання відходів, зберігання незнешкоджених бойових припасів радянських часів під впливом вітру, води, рослин. Ерозія ґрунтів призводить до руйнування захисних покриттів і міграції токсичних і радіоактивних елементів [12]. Для прогнозування поширення радіонуклідів детально досліджено фізичні і фізико-хімічні властивості матеріалів, що потрапили в довкілля з реактора і переважно формували забруднення як у Зоні відчуження, так і далеко за її межами [13], їхню структуру, мінеральний і хімічний склад. Останнім часом написано чимало робіт про міграцію радіонуклідів, у т.ч. з об'єкта «Укриття» [14], перерозподіл техногенних радіонуклідів в абіотичних компонентах осушуваних ландшафтів Чорнобильської зони відчуження; наведено підходи до обґрунтування водоохоронних заходів і визначення їх ефективності [15].

Поведінка  $^{90}\text{Sr}$  у довкіллі суттєво відрізняється від  $^{137}\text{Cs}$ , і саме через неоднакову здатність цих радіонуклідів до сорбції природними мінералами в післяаварійний період встановлено тотожні тимчасові норми ДК<sub>в</sub> для питної води (2 Бк/дм<sup>3</sup>), хоч  $^{90}\text{Sr}$  належить до більш токсичної групи, ніж  $^{137}\text{Cs}$  (за НРБУ-97 їхні ДК<sub>в</sub> у питній воді 10 і 100 Бк/дм<sup>3</sup> відповідно). У трансуранових елементів, за винятком  $^{241}\text{Am}$  значно нижча міграційна здатність. Проте не завжди таку поведінку радіонуклідів можна пояснити.

Інститут колоїдної хімії та хімії води НАН України систематично досліджує взаємодії в системах радіонуклід–компоненти природного середовища (глинисті мінерали, комплексотвірні ліганди природного і техногенного походження). На цьому доробку базується оцінювання розвитку ситуації в разі радіоактивного забруднення екосистем і передбачення заходів для їх реабілітації. Завдяки вказаним роботам встановлено зв'язок між хімічними формами радіонуклідів у розчині в присутності комплексотвірних лігандів і процесами сорбції, що протікають на поверхні мінералів; одержано вичерпні дані про форми і взаємодію радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{Eu(III)}$  ( $^{152}\text{Eu}$ ),  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{Co(II)}$  ( $^{60}\text{Co}$ ) (з використанням радіоактивних міток) з компонентами довкілля після всебічних хімічних, фізико-хімічних, фізичних досліджень як основи прогнозування міграційної поведінки радіонуклідів. Показано, що для перешкодження поширення радіоактивного забруднення на чисті території важливий ступінь іммобілізації радіонуклідних сполук глинистими компонентами ґрунтів, який визначає не ємність глинистого мінералу (хоч і вона має суттєве значення), а природа радіонуклідів, їхні хімічні форми, а також фізико-хімічні властивості об'єктів довкілля (рН, вміст мінерального складника ґрунтів, природних і техногенних комплексотвірних лігандів).

Досліджено вплив природних гумусових речовин (розчинних і осаджених на поверхні мінералів) на сорбційну поведінку радіонуклідів з підвищеною схильністю до комплексоутворення і гідролізу: сорбція радіонуклідів істотно знижується не тільки в кислому, але і в нейтральному, і навіть лужному середовищах через утворення розчинних гідроксофульватних комплексів. Це призводить до збільшення міграції розчинних форм радіонуклідів. Для

$\text{Th(IV)}$ , дуже схильного до гідролізу з появою нерозчинних колоїдних форм, визначено константи утворення розчинних гідроксофульватних комплексів, що дає можливість прогнозувати його міграцію в гумусовмісних середовищах. Доведено, що наявність у водному середовищі гумінових речовин впливає на сорбцію не тільки сильних комплексотворювачів  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Eu(III)}$ , а й  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ . Це зумовлено як блокуванням гумусовими кислотами внаслідок їх осадження найбільш селективних сорбційних центрів мінералів, так і комплексоутворенням з ними.

Підстави вибору радіонуклідів для дослідження:

- $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  — довговічні радіонукліди зони Чорнобильської АЕС, забруднення ними найбільш масштабне. Крім того,  $^{137}\text{Cs}$  використовують як реперний радіонуклід в оцінці забрудненості довкілля під час роботи АЕС, оскільки це один з основних дозотвірних радіонуклідів;

- $\text{Eu(III)}$  — рідкісноземельний елемент, хімічний аналог іншої групи токсичних радіонуклідів з чорнобильських забруднень — актиноїдів. Головний ізотоп  $^{239}\text{Pu}$  має період напіврозпаду  $\approx 24400$  років. Але крім нього викинуто в 250 разів активніший  $^{241}\text{Pu}$ , схильний до бета-розпаду (період напіврозпаду  $\approx 13$  років) і перетворення в  $^{241}\text{Am}$ . Вибір  $\text{Eu(III)}$  зумовлений ще й можливістю використати радіоактивну мітку  $^{152}\text{Eu}$  —  $\beta$ -випромінювача, що допомогло дослідити його поведінку на рівні радіоконцентрацій;

- $\text{U(VI)}$  і  $\text{Th(IV)}$  — природні радіонукліди, основні радіоабруднювачі стічних вод і ґрунтів урановидобувної і переробної промисловості.  $\text{U(VI)}$  — один з найпроблемніших радіонуклідів для вилучення з водних середовищ. У нього висока комплексотвірна здатність і, як наслідок, висока міграція сполук. Хімічна поведінка торію ( $\text{IV}$ ),

з його високою здатністю до гідролізу з утворенням колоїдних гідроксидів, суттєво відрізняється від урану (VI), проте деякою мірою це хімічний аналог Pu(IV), дослідження поведінки якого в довкіллі досить складне;

- Со(II) – на прикладі іонів стабільного ізотопу кобальту оцінено поведінку його повного хімічного аналога – радіоактивного  $^{60}\text{Co}$  ( $^{59}\text{Co} + n \rightarrow ^{60}\text{Co}$ , один з основних забруднювальних компонентів кубових залишків АЕС, продукт наведеної активності продуктів корозії).  $^{60}\text{Co}$ , як і  $^{137}\text{Cs}$ , служить реперним радіонуклідом для оцінення забрудненості довкілля під час роботи АЕС.

#### ОБҐРУНТУВАННЯ ІНТЕНСИВНОЇ МІГРАЦІЇ $^{90}\text{Sr}$ В ДОВКІЛЛІ

Розчинні форми цезію головним чином катіонні. Їхня суттєва частина з часом переходить у сорбовану на глинистих частках і, відповідно, переноситься твердою фазою. Установлено, що в перші роки після аварії  $^{137}\text{Cs}$  міцно утримувався у верхньому гумусовмісному шарі ґрунтів. Надалі він зазнав різних фізико-хімічних перетворень: вертикальна і горизонтальна міграція по ґрунтовому профілю, акумуляція рослинністю. Інтенсивне залучення іонів Cs у біологічний кругообіг зумовлене рухливістю елемента і його аналогією ( $r_{\text{K}} = 1,33 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Rb}} = 1,49 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{Cs}} = 1,65 \text{ \AA}$ ) з рубідієм, геохімічним аналогом калію, який добре засвоюють рослини. Є дані, що  $^{137}\text{Cs}$  досить міцно зв'язує органічна частина ґрунту, причому фульвати значно рухливіші, ніж гумати.

Існує думка, що частка  $^{137}\text{Cs}$ , зв'язаного з органічними компонентами ґрунту, лише 5–20%. Чорноземи (переважає монтморилонітовий складник) поглинають більше  $^{137}\text{Cs}$  через входження його в міжпаquetний простір кристалічної ґратки монтморилоніту. Тому підвищений вміст глинистих ком-

понентів сприяє зменшенню коефіцієнтів переходу в рослинність.

На відміну від  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  у водних середовищах перебуває здебільшого в розчинних катіонних формах, а також у складі комплексних сполук з органічними й неорганічними лігандами, а в нерозчинній – адсорбований на мінеральних частках. Для нього характерна значно більша рухливість у водних середовищах і ґрунтах порівняно з  $^{137}\text{Cs}$ . Розподіл  $^{90}\text{Sr}$  між міграційними формами залежить від хімічного складу вод, особливо від співвідношення Sr/Ca.

Узагалі фактори, які визначають рухливість і пов'язану з нею швидкість міграції елементів у ґрунтах у природних умовах, умовно розділяють на:

- фізико-хімічні властивості самого елемента (знак і величина заряду, форма хімічної сполуки, здатність до сорбції, комплексоутворення, гідролізу);

- характеристики ґрунтів (вологість, вміст і склад органічних речовин – мінералогічний, хімічний, гранулометричний, кислотність і склад ґрунтового розчину);

- погодно-кліматичні умови (температура, кількість опадів тощо) [16].

Для порівняння селективності активних центрів поверхні шаруватих силікатів відносно  $\text{Cs}^+$  і  $\text{Sr}^{2+}$ , урахувавши високу неоднорідність поверхні мінералів, досліджено сорбцію радіонуклідів у широкому діапазоні концентрацій з використанням радіоактивних міток  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  (рис. 1) [17]. На абсцисі представлено заповнення поверхні сорбенту в процесі сорбції  $\lg(a/E)$ , де  $a$  – концентрація іонів металу на сорбенті, мкмоль/г,  $E$  – ємність сорбенту, мкмоль/г. На ординаті – питомий коефіцієнт розподілу, ділений на ємність сорбенту,  $\lg(K_D/E)$ . Аналіз кривих сорбції (маса  $1\text{Бк } ^{90}\text{Sr}$  –  $0,19 \cdot 10^{-6}$  мкг,  $^{137}\text{Cs}$  –  $0,31 \cdot 10^{-6}$  мкг) показує, що питомі коефіцієнти розподілу в досить широкому інтервалі концентрацій практично не змінюються. Частка найбільш



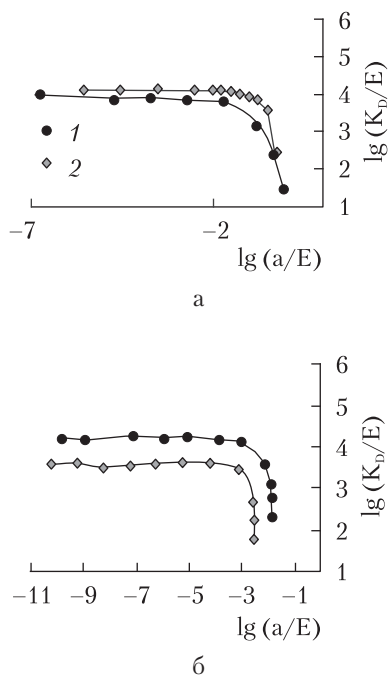


Рис. 1. Сорбція Cs<sup>+</sup> (а) і Sr<sup>2+</sup> (б) каолінітом глуховецьким (1) і монтморилонітом черкаським (2)

селективних центрів для Sr<sup>2+</sup>  $\approx 0,1-0,5\%$ , для Cs<sup>+</sup> — 1–3% (вклад активних центрів на бічній поверхні близько 30–50% від сумарної ємності мінералів). Тож неважко виявити, чому щодо Sr<sup>2+</sup> у досліджених природних мінералів селективність незначна, а для Cs<sup>+</sup> навпаки.

На розташовані на бічних гранях активні центри, які зумовлюють сорбцію іонів металів, у т.ч. радіонуклідів, припадає близько 30–50% сумарної обмінної ємності природних шаруватих силікатів [9]. Тому мізерна кількість найбільш високоселективних щодо Cs<sup>+</sup> активних центрів пояснює відокремлення великих катіонів. Концентрація обмінних центрів на бічних гранях дуже висока (до 5 мкмоль/м<sup>2</sup>) і, відповідно, дуже мала, порівняно з діаметром катіона цезію, відстань між ними ( $\approx 0,34$  нм). Експериментально визначена кількість найбільш селективних центрів — приблизно 10% від загальної кількості Al(Si)-ОН груп

на бічних гранях, а їхня концентрація, таким чином, 0,5 мкмоль/м<sup>2</sup>. Отже, значення найбільш селективних центрів ( $\approx 1-3\%$ ) можна вважати межею, вище якої за умови подальшого заповнення обмінних центрів внесок енергії електростатичного відштовхування великих сусідніх катіонів цезію перевищує енергію взаємодії катіонів з іонообмінними центрами. Подальша сорбція іонів цезію відбуватиметься вже на менш селективних обмінних центрах базальних граней, концентрація яких може досягати 1,26 мкмоль/м<sup>2</sup>.

Незважаючи на меншу порівняно з обмінними центрами бічних граней селективність, обмінні центри базальних граней також проявляють порівняно високу спорідненість до іонів цезію, зумовлену відповідністю радіуса останніх з розмірами структурних порожнеч на поверхні частинок глинистих мінералів (т.зв. дитригональних лунок). У процесі сорбції можливе навіть поглиблення іонів цезію в ці структурні порожнечі, що забезпечує їм ефективну взаємодію з атомами кисню дитригональних лунок і, як у випадку цеолітів, зумовлює високу селективність глинистих мінералів щодо великих катіонів.

Для іонів стронцію інтенсивного зв'язування з іонами кисню — складниками SiO<sub>4</sub>-тетраєдрів не спостережено, оскільки радіус гідратованих іонів стронцію значно більший за дитригональні пустоти і такого механізму поглинання бракує, на відміну від іонів цезію.

Незначна кількість найбільш селективних активних центрів не забезпечує повноту вилучення цими мінералами з водних середовищ не тільки <sup>90</sup>Sr, а й <sup>137</sup>Cs. Для каолініту глуховецького практично досконалої структури питома заповнення поверхні вище, ніж для монтморилоніту, це пояснює тільки дуже невисока обмінна ємність першого мінералу (0,013 мг-екв/г), а реальні значення сорбції для іонів цезію і строн-

цію значно вищі для другого, ємність якого також значно вища (0,72 мг-екв/г).

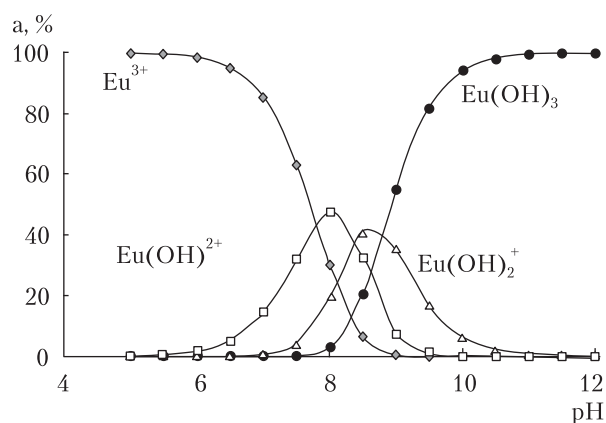
Установлено причини досить інтенсивної міграції  $^{90}\text{Sr}$  у довкіллі і високої схильності до фіксації  $^{137}\text{Cs}$  мінеральними компонентами ґрунтів, що дає змогу оцінити поширення радіонуклідів у довкіллі і прогнозувати їх динаміку.

#### КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ І СОРБЦІЯ $\text{Eu(III)}$

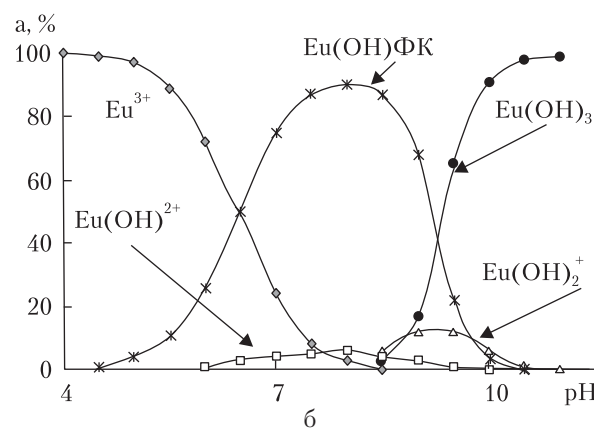
Радіонукліди РЗЕ і трансуранові елементи (ТУЕ) дуже схильні до комплексоутворення і сорбції.  $\text{Eu(III)}$  й ін. лантаноїди поведуться подібно до актиноїдів з атомним номером  $>94$  [18]. Унаслідок великої схожості електронних структур та іонних радіусів з однаковим ступенем окиснення хімічна поведінка ТУЕ аналогічна поведінці РЗЕ, наприклад,  $\text{Am(III)}$  і  $\text{Eu(III)}$ . Розходження в стані окиснення, здатність РЗЕ і ТУЕ утворювати комплекси з природними лігандами, а також склад природних вод можуть значно впливати на їх міграційну здатність. Основним процесом, що визначає поведінку РЗЕ і ТУЕ в розчинній формі, причому за досить високих концентрацій, виступає гідроліз, який може привести до утворення колоїдних часток.

З техногенних  $\alpha$ -випромінювачів, небезпечних з точки зору внутрішнього опромінення людини, через 20 років після катастрофи укр. «страшні», крім  $^{239,241}\text{Pu}$ , тільки радіонукліди  $^{241}\text{Am}$ . Сорбцію і міграцію в ґрунтах і водних середовищах вивчено для актиноїдів краще, ніж для радіонуклідів РЗЕ.

Розглянуто специфіку поведінки  $\text{Eu(III)}$  як високозарядного елемента з підвищеною схильністю до комплексоутворення і гідролізу, на відміну від  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  [18, 19]. На рис. 2 показано форми  $\text{Eu(III)}$  у водному середовищі і в присутності ФК. Як видно, катіонні форми  $\text{Eu(III)}$  у відсутності ФК переважають до  $\text{pH} = 8$ , а в їх присут-



a



б

Рис. 2. Форми  $\text{Eu(III)}$  у водному середовищі за відсутності (а) і наявності (б) ФК

ності аніонні фульватні форми з'являються вже за  $\text{pH} > 4$ . Коли  $\text{pH} > 10$ , переважає  $\text{Eu(OH)}_3$ .

Дослідження сорбції  $\text{Eu(III)}$  на поверхні черкаського монтморилоніту (рис. 3) у відсутності і присутності  $100 \text{ мг/дм}^3$  ФК за різних значень  $\text{pH}$  виявляє: їхній вплив протилежний за  $\text{pH} > 4$ . Сорбція в обох випадках зростає з підвищенням  $\text{pH}$ , що свідчить про вирішальну роль адсорбційних центрів на бокових гранях мінералу. За відсутності ФК сорбція зростає, коли збільшується  $\text{pH}$  розчину через наростання дисоціації функціональних груп бічної поверхні мінералу, зменшення конкурентної сорбції протонів. Вона максимальна за

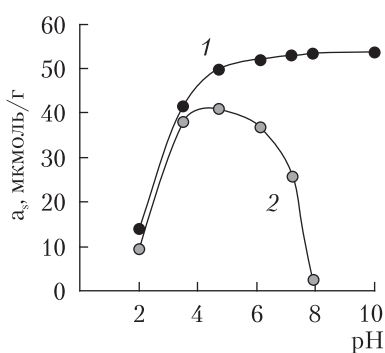


Рис. 3. Вплив рН на сорбцію Eu(III) черкаським монтморилонітом у відсутності ФК (1) та в їх присутності (2)

рН >7, це підтверджує брак аніонних комплексів Eu(III) навіть у лужному середовищі. У присутності ФК сорбція знижується за рН >4. Крім того, видно, що за рН ~ 6 частка комплексів Eu-ФК суттєво більша, ніж за рН = 4. Значить, у комплексоутворенні з європієм частково беруть участь і гідроксильні групи ФК. Незначне збільшення сорбції Eu(III) за рН >5 зумовлене утворенням гідроксидних форм Eu(III), характерним для більшості іонів металів, і наступним осадженням на поверхні за величин рН, близьких до утворення гідроксидів.

За рН <4 домінує, очевидно, іонний обмін (рис. 3, крива 1). Водночас у присутності ФК збільшення рН призводить до різкого зниження сорбції Eu(III). Мала відмінність сорбції в області рН = 2 указує на відсутність комплексоутворення Eu(III) з сильнокислотними групами ФК. Зменшення сорбції за рН 5÷8 свідчить про комплексоутворення Eu(III) з ФК. Повне зв'язування іонів Eu(III) з ФК досягається за рН >6 (а не >4), тож утворення розчинних комплексів відбувається переважно через атоми кисню фенольних груп. Зменшення сорбції Eu(III) (навіть за незначних концентрацій ФК) указує, що зв'язування іонів Eu(III) з поверхнею мінералу менш селективне, ніж із ФК.

На основі отриманих даних можна оцінити внесок різних факторів у сорбцію Eu(III). У дослідженні сорбційних рівноваг важливо враховувати комплексоутворення Eu(III), яке може превалювати за наявності ФК у природних водах. Цей фактор визначальний у міграції високозарядних радіонуклідів у гумусовмісних природних водах, у т.ч. і вельми токсичного  $^{241}\text{Am}$  (хімічний аналог Eu(III)). Той факт, що навіть невеликі концентрації ФК зменшують сорбцію Eu(III) на поверхні глинистих мінералів, указує на можливу інтенсивну міграцію його розчинних форм у довкіллі через значно менш селективне зв'язування з поверхнею мінералу, ніж з ФК, і за наявності останніх у водному середовищі дезактивація алюмосилкатами буде недостатньо ефективною.

#### ВПЛИВ ФК НА СОРБЦІЮ Th(IV) МОНТМОРИЛОНІТОМ

Th(IV) – природний радіонуклід, значно поширений у природі, надзвичайно схильний до гідролізу. Утворення гідролізої форми  $\text{Th}(\text{OH})_4$  починається за рН >3, добуток розчинності доволі високий <sup>2</sup> ( $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-45}$ ), колоїдні часточки обох заряджені позитивно, що свідчить про високу здатність сорбуватись на поверхні природних мінералів. Основний ізоотоп  $^{232}\text{Th}$  мігрує переважно завдяки переносу дисперсних мінеральних часток, які містять зазначений ізоотоп в обмінному комплексі. Унаслідок високого заряду Th(IV) схильний до комплексоутворення, а в розчинах практично з усіма аніонами утворює складні сполуки, які можуть частково гідролізувати і полімеризувати. Високий вміст органічних речовин у деяких природних водах стабілізує Th(IV) у розчинах у результаті утворення стійких комплексів. Міграція Th(IV) у водному середовищі й інтенсивність вимиван-

<sup>2</sup> Для порівняння, вище значення  $\text{ДР} = 1 \cdot 10^{-55.1}$  встановлено для  $\text{Pu}(\text{OH})_4$ .



ня з мінералів менша, ніж U(VI), і не залежить від окислювально-відновних умов. Якщо U(VI) переноситься в іонній формі, у колоїдному і частково завислому стані, то Th(IV) мігрує у воді переважно в завислому стані. Продукти його гідролізу значно стійкіші, ніж комплекси з неорганічними лігандами. Тому в природних водах практично весь Th(IV) перебуває у вигляді колоїдів або псевдоколоїдів.

На рис. 4 приведено хімічні форми Th(IV) у водних розчинах. Практично в усьому діапазоні рН (рис. 4а) домінує гідроліз: за  $\text{pH} \geq 1$  утворюється  $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$ , з підвищенням рН — гідроксоформа з меншим зарядом  $\text{Th}(\text{OH})_2^{2+}$ ; за  $\text{pH} > 4$  домінує  $\text{Th}(\text{OH})_4$  ( $\text{Th}(\text{OH})^{3+}$  не утворюється внаслідок формування за  $\text{pH} > 3$  міцнішої форми — колоїдної твердої фази  $\text{Th}(\text{OH})_4$ ). Полімерні форми за такої концентрації Th(IV) не утворюються, а аніонний гідроксокарбонатний комплекс  $\text{Th}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$  з'являється лише за  $\text{pH} > 9$ , але навіть за  $\text{pH} = 10$  його частка не більша від 20%. У присутності ФК комплекси Th-ФК утворюються в широкому діапазоні рН (рис. 4б) [20].

У водних розчинах (рис. 5) Th(IV) практично повністю сорбується в дуже широкій області рН, що зумовлено зв'язуванням негативно зарядженою поверхнею монтморилоніту катіонних гідроксоформ і колоїдних гідроксидів Th(IV). Слабша сорбція в області  $\text{pH} < 2$  зумовлена кількома чинниками, передовсім високою концентрацією  $\text{H}^+$  іонів ( $> 10^{-2}$  М), які конкурують за сорбційні центри з Th(IV) ( $C_{\text{Th}} = 10^{-4}$  М) на поверхні мінералу. Крім того, у цій області важливе значення має як хімія поверхні алюмосиліката (пригнічення дисоціації кислотно-основних груп у сильноокислій області рН, що виключає сорбцію на бічній поверхні мінералу), так і хімія самого Th(IV) («відокремлення» високозарядних катіонів, тобто внесок електростатичного відштовхування іонів  $\text{Th}^{4+}$  на поверхні мі-

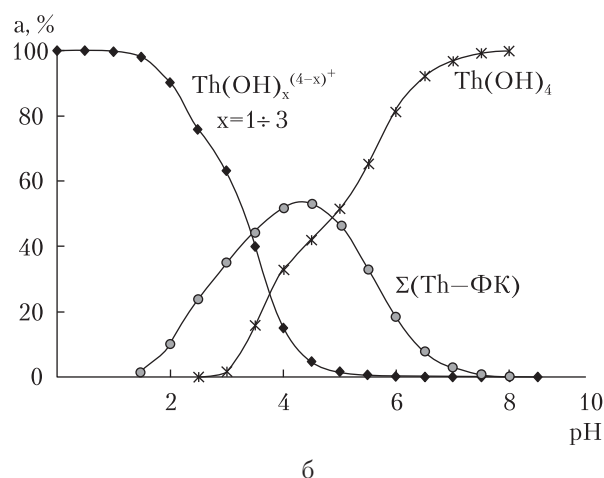
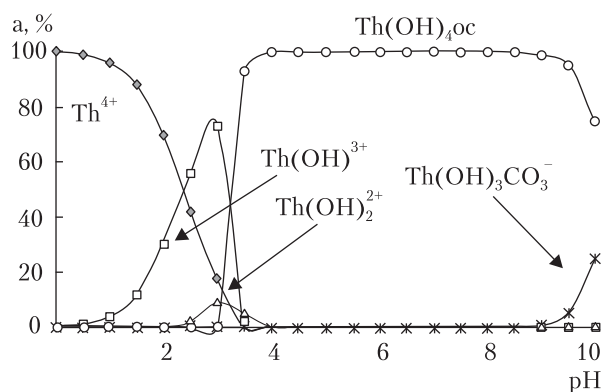


Рис. 4. Розподіл форм Th(IV) у водному середовищі у відсутності ФК (а) і в їх присутності (б)

нералу вищий, ніж енергія їхньої взаємодії з іонообмінними центрами мінералу).

У присутності ФК (рис. 5, крива 2) для Th(IV) за  $\text{pH} > 3$  сорбція знижується, а за  $\text{pH} = 7$  повністю пригнічується внаслід-

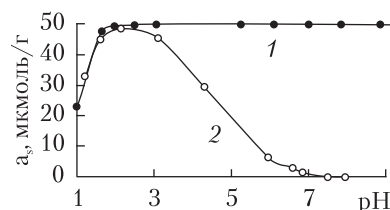


Рис. 5. Вплив рН на сорбцію Th(IV) монтморилонітом: 1 — у відсутності ФК; 2 — у присутності 100 мг/дм<sup>3</sup> ФК.  $C_{\text{Th}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М,  $I = 0,01$  ( $\text{NaClO}_4$ )

док утворення фульватних аніонних комплексів Th(IV). Зв'язування Th(IV) з ФК у нейтральній області рН свідчить про участь у комплексоутворенні і слабких кислотних груп, проте, ураховуючи підвищену схильність Th(IV) до гідролізу за такого рН, паралельно з появою фульватних і гідроксофульватних форм не виключене осадження колоїдів його гідроксоформ на поверхні алюмосиліката. Комплексоутворенню Th(IV) з ГР у літературі приділено недостатньо уваги. Є дані про комплекс ThФК<sub>2</sub>, отримано константу його утворення. Проте область рН існування цього комплексу обмежена цифрою 4,5, і зниження сорбції Th(IV) у присутності ФК в області рН >4,5 не можна пояснити утворенням комплексу тільки такого типу. Тому для опису сорбції Th(IV) у цій області рН вивчено вплив концентрації ФК.

На основі літературних і експериментальних знань змодельовано комплексоутворення Th(IV) у системі Th–ФК–алюмосилікат. Криві описують експериментальні дані з утворенням аніонних комплексів Th(OH)<sub>3</sub>L<sub>2</sub> і Th(OH)<sub>4</sub>L. Послугуючися знайденими константами утворення гідроксофульватних комплексів і відомою з літератури – для реакції Th<sup>4+</sup> + 2L = ThL<sub>2</sub> (lgK = 12,6), побудовано уточнений розподіл форм Th(IV) (рис. 6). Фульватні комплекси складу ThФК<sub>2</sub> переважають в області рН 2,5÷3,5, а Th(OH)<sub>3</sub>L<sub>2</sub> і Th(OH)<sub>4</sub>L – рН >4,5, причому останнього більше. Підтверджено експериментальні відомості про утворення розчинних гідроксофульватних комплексів Th(IV) і характер сорбції за рН >7, проте величини сорбції визначатиме концентрація ФК у водному розчині і, відповідно, міграція в доквіллі.

#### СОРБЦІЯ U(VI) АЛЮМОСИЛІКАТАМИ

Найбільш повно гідроліз і комплексоутворення U(VI) з різними неорганічними й органічними лігандами описано в [21,

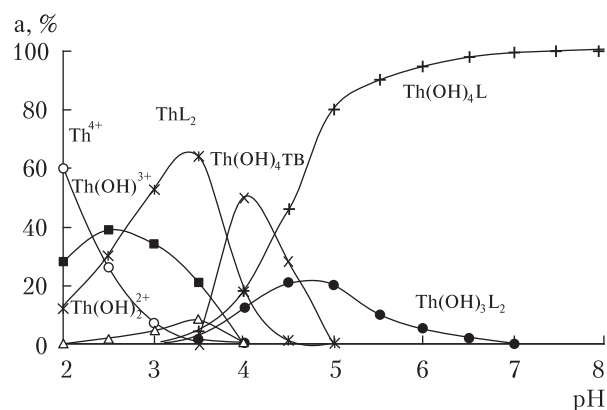


Рис. 6. Розподіл форм Th(IV) у водному розчині у присутності 100 мг/дм<sup>3</sup> ФК залежно від рН водного розчину.  $C_{Th} = 1 \cdot 10^{-4} M$

22]. Як видно з рис. 7а, за концентрації U(VI)  $1 \cdot 10^{-4} M$  у водних розчинах до рН = 8 утворюються переважно катіонні форми. Основні з них: в області рН <5 – UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, 5 < рН < 8 – (UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(OH)<sub>5</sub><sup>+</sup>. Крім того, утворюються також і катіонні UO<sub>2</sub>(OH)<sup>+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>2+</sup>, (UO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>7</sub><sup>+</sup>, нейтральна форма – UO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, яких менше у сумарному вмісті U(VI). У воді, що контактує з повітрям, розчинений СО<sub>2</sub> за рН >8 зумовлює утворення розчинних карбонатних аніонних форм U(VI) – UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> і стійкішого UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>4-</sup>. У присутності ФК (рис. 7б) катіонних форм стає суттєво менше, U(VI) утворює аніонні комплекси в області 2 < рН < 6,5, а за рН > 6 вони починають руйнуватись і домінують катіонні полімерні гідроксоформи й аніонні форми U(VI) з подальшим підвищенням рН. На відміну від ФК, з ГК U(VI) утворює стійкіші комплексні сполуки в кислій області рН з сильними кислотними групами, тож у кислій і слабкокислій області катіонних форм куди менше. З підвищенням рН розподіл форм U(VI) практично аналогічний (як і в присутності ФК) в однакових концентраційних умовах.

Дослідження сорбції іонів U(VI) на поверхні монтморилоніту в присутності ФК

за різних рН показало (рис. 8), що сорбція U(VI) суттєво залежить від рН середовища, у той час як для Th(IV) у широкому діапазоні рН сорбція максимальна [19, 23].

Очевидно, для U(VI) зниження сорбції за рН >6 зумовлене утворенням аніонних карбонатних форм. У присутності ФК за рН  $\geq 2$  у розчині виникають аніонні фульватні комплекси, за рН = 4 сорбція спадає практично до нуля, доводячи утворення негативно заряджених форм U(VI). Проте за рН  $\geq 6$  вона зростає завдяки появі катіонних форм U(VI), а підвищення рН стимулює утворення аніонних карбонатуранільних комплексів, тому сорбція знову зменшиться.

Оскільки U(VI) повністю зв'язується з ФК за рН  $\approx 3-6$ , напрашується висновок, що в розчинних комплексах U(VI) зв'язується переважно через атоми кисню карбоксильних груп.

Зі збільшенням  $C_{\text{ФК}}$  і, відповідно, функції розподілу  $[U-\text{ФК}]/C_U$ , сорбція U(VI) різко знижується, і за еквімолярної концентрації ФК практично зникає, що підтверджує висновок про сорбцію у вільному (незакомплексованому) стані. А комплексоутворення відбувається з карбоксильними функціональними групами в молярному співвідношенні U:ФК = 1:1, як і для Eu(III).

ГР по-різному впливають на поведінку металів: з одного боку, розчинні ФК, утворюючи комплекси з іонами металів, сприяють їх перенесенню водними потоками, з іншого — зв'язані з поверхнею мінералів ГК можуть як знижувати сорбцію металів, блокуючи активні центри поверхні, так і підвищувати через комплексоутворення з іонами металів. Досліджено вплив на сорбцію U(VI) (рис. 9) ГК, ФК, розчинних і сорбованих на поверхні монтморилоніту ГК (МГК) і гідроксидів заліза (MFe) з вмістом 0,1 і 5% ГК і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (по металу), що відповідає 0, 10, 50 мг ГК або Fe на 1 г монтморилоніту. Виявлено, що з підвищенням вмісту як гумусу, так і гідроксидів заліза на поверхні мі-

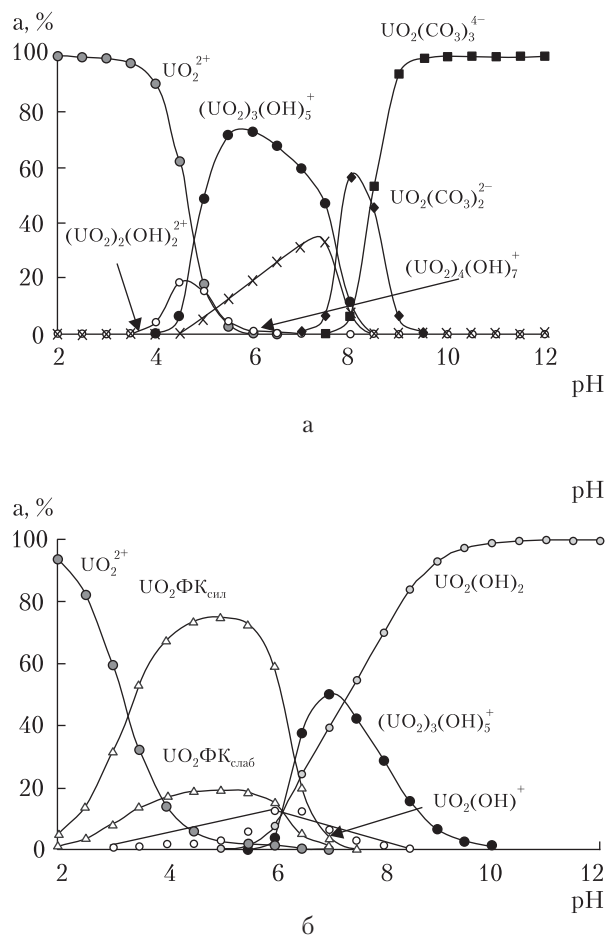


Рис. 7. Вплив ФК на розподіл форм U(VI) у водному середовищі у відсутності ФК (а) і в їх присутності (б).  $C_{\text{U(VI)}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{\text{ФК}} = 100$  мг/дм<sup>3</sup>

нералу сорбція U(VI) у кислій області рН зростає. Це відповідає даним про дію ГК на сорбцію актиноїдів на оксидах ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ), незалежно від їхнього хімічного складу, і сорбцію урану залізовмісними мінералами. Осаджені гідроксиди гумусових кислот і заліза на поверхні глинистих мінералів можуть суттєво впливати на міграцію сполук урану (VI), підвищуючи його іммобілізацію в ґрунтах, причому характер впливу визначають рН, стійкість гуматних комплексів металів, кількість ГР, заліза на поверхні мінералів. Водорозчинні комплексотвірні реагенти сприяють рухливості урану в доквіллі і перенесенню потоком на значні відстані.

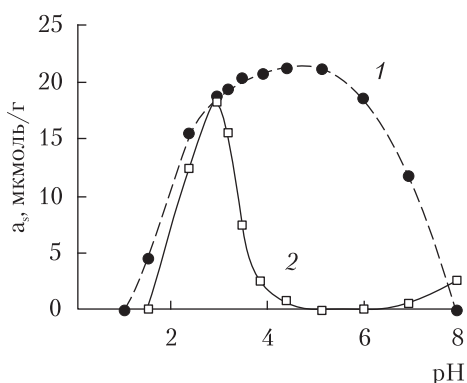
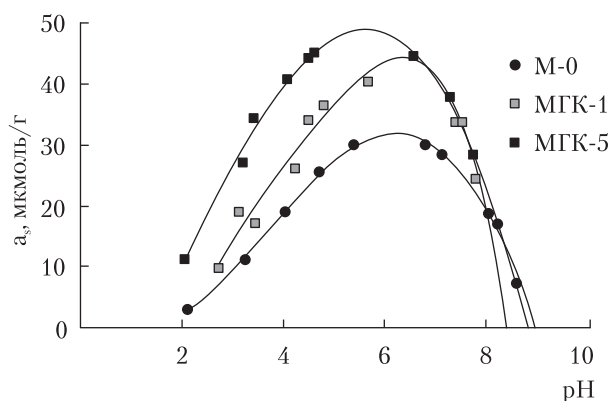


Рис. 8. Вплив рН на сорбцію U(VI) монтморилонітом природним у відсутності ФК у розчині (1) і в їх присутності (2)

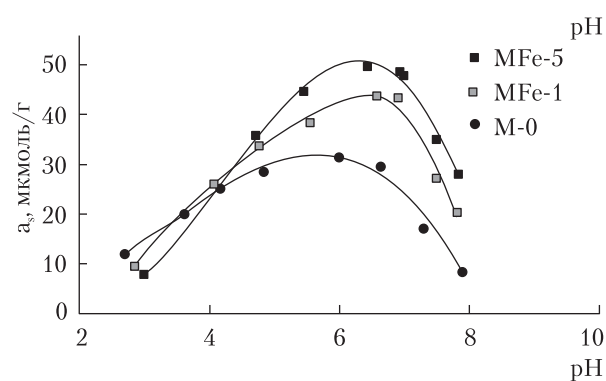
### СОРБЦІЯ Co(II) АЛЮМОСИЛІКАТАМИ

Як і в інших радіонуклідів, стан Co(II) у довідці визначають сорбція, гідроліз, комплексо- і колоїдоутворення. У міграції  $^{60}\text{Co}$  вирішальна роль належить сорбції. Поглинання зумовлене: утворенням зовнішньо- чи внутрішньосферних комплексів з поверхнею мінералів (або органічних речовин); осадженням, що приводить до утворення нових вторинних мінеральних твердих фаз. Розглянуто сорбцію Co(II) монтморилонітом і вплив на неї реакцій комплексоутворення ЕДТА, НТА тощо [24]. Для цього розраховано відносний вміст різних форм Co(II) у водному середовищі з різними комплексотвірними лігандами. За концентрації  $1 \cdot 10^{-4}$  М Co(II) перебуває у водних розчинах з досить широкою областю рН ( $>8$ ) переважно як вільний катіон  $\text{Co}^{2+}$  (рис. 10). З підвищенням рН з'являються гідроксокатіонна форма  $\text{Co}(\text{OH})^+$  (вміст незначний), гідроксидна  $\text{Co}(\text{OH})_2$  — основна в області рН 10–12. За рН  $>12$  утворюється аніонна форма  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ .

Комплексоутворення з  $\text{CO}_3^{2-}$ , ФК, ГК для Co(II) мало характерне, тому навіть відносно великий вміст ФК у розчині мало впливає на розподіл його форм.



а



б

Рис. 9. Залежність сорбції U(VI) від рН на монтморилонітових зразках з осадженими 0,1 і 5% ГК (а) і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (б).  $I_{\text{NaClO}_4} = 0,01$ ,  $C_{\text{U}} = 1 \cdot 10^{-4}$  М,  $V_{\text{р-ну}}/m_{\text{сорб}} = 500$  мл/г

Комплекси Co(II)–ГР утворюються в ширшій ( $2 < \text{pH} < 9$ ), порівняно з U(VI), області рН, проте вони не домінують у цьому діапазоні.

Сорбція Co(II) залежить від рН водного розчину, що зумовлено внеском функціональних груп бічних граней у ємність катіонного обміну. Крім того, менші значення сорбції в області рН  $< 2$  викликані як ступенем дисоціації локалізованих на бічних гранях функціональних груп, так і високою концентрацією  $\text{H}^+$ -іонів ( $> 10^{-2}$  М). Це більш суттєва причина низьких величин сорбції за таких значень рН, що створює конкуренцію для сорбції

Co(II) ( $C_{\text{Co(II)}} = 10^{-4}$  M). В області рН 2÷4 сорбція зростає через поступове заміщення обмінних катіонів ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) іонами  $\text{Co}^{2+}$ ; за подальшого підвищення рН в інтервалі 4–6 вона майже не змінюється. Плато на кривій сорбції відповідає практично повному заповненню базальної поверхні мінералу іонами  $\text{Co}^{2+}$ . За рН > 6 сорбція Co(II) відбувається на амфотерних групах бічної поверхні монтморилоніту. Її зростання за таких значень рН і невисоких його концентрацій у розчині зумовлене, очевидно, вибірковістю за участю більш кислотних місткових Mg-Si-OH\*-груп, порівняно з Si-OH-групами, зв'язаними з алюмінієвими октаедрами. За високих рН (>8) сорбція відбувається завдяки осадженню гідроксидних колоїдів Co(II) на поверхні мінералу. Тоді Co(II) переходить у  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , присутню в розчині у вигляді колоїдних часточок, сорбція яких приводить до підвищення сорбції на негативно зарядженій поверхні мінералу. Навіть у дуже великих концентраціях ФК мало впливають на сорбцію іонів Co(II) монтморилонітом.

\*\*\*

Для подолання екологічної проблеми створено засади прогнозування поведінки радіонуклідів в об'єктах довкілля, необхідні для оцінювання розвитку ситуації в разі радіоактивного забруднення водних середовищ і ґрунтів. Аналіз літератури показав, що дослідження в цьому напрямі обмежуються визначенням розчинності радіонуклідів різними реагентами, їхнього агрегатного стану чи взаємодії з тим чи іншим компонентом без урахування фізико-хімічних особливостей об'єктів довкілля і, відповідно, хімічних форм самих радіоізотопів. І це тоді, коли роль усіх цих факторів досить суттєва, а подекуди й вирішальна.

Установлено причини досить інтенсивної міграції радіонуклідів  $^{90}\text{Sr}$  у довкіллі, висо-

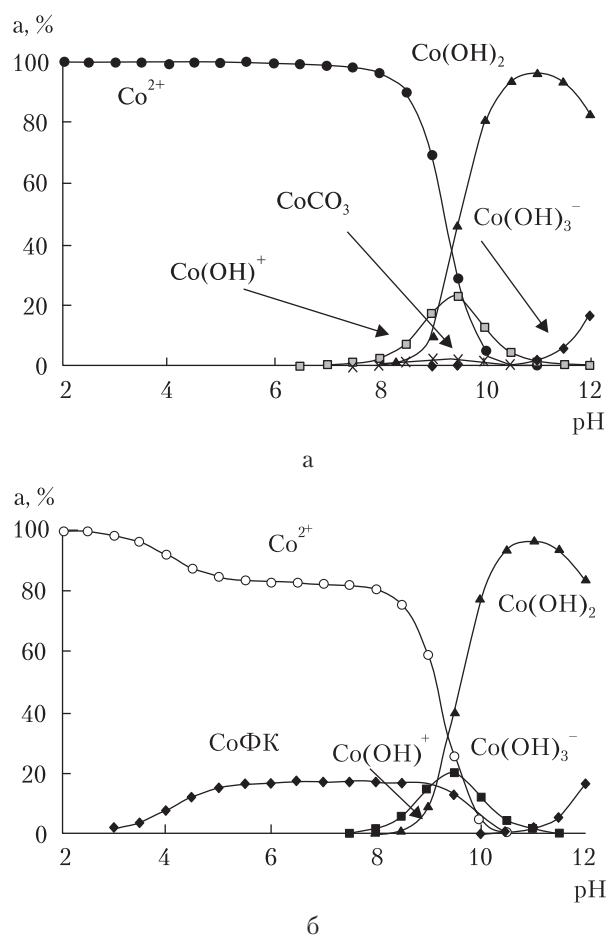


Рис. 10. Розподіл форм кобальту (II) у водних розчинах у відсутності ФК (а) та в їх присутності (б)

кої схильності до фіксації  $^{137}\text{Cs}$  мінеральними компонентами ґрунтів, тож можна оцінити поширення радіонуклідів у довкіллі, прогнозувати їхню динаміку. Саме кристалохімічний фактор визначальний у динаміці поширення  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ , оскільки для  $^{137}\text{Cs}$ , як великих іонів (0,34 нм), такими центрами поверхні структури шаруватих силікатів виступають дитригональні лунки, для цеолітів — 8-членні структурні кільця, які відповідають за розміром катіонам цезію. Саме вміст природних алюмосилікатів у ґрунтах, їхня структура пояснюють суттєву відмінність у сорбції іонів цезію і стронцію і, відповідно, зумовлюють їхню міграцію в довкіллі.



Особливості міграційної поведінки U(VI), Th(IV), Co(II) значною мірою визначають через їхній стан і хімічні форми. Це має важливе значення для прогнозування напрямку й інтенсивності міграції їхніх сполук у довкіллі і, що надзвичайно важливо, — для визначення методів дезактивації та оцінення ефективності останніх. Показано, що ФК мають істотний вплив на сорбцію U(VI) і Th(IV) природними мінералами не тільки в кислому, а й у нейтральному і лужному середовищах, особливо для Th(IV) (для нього визначено константи утворення розчинних гідроксофульватних комплексів), тим самим змінюючи їхню міграційну здатність. Як приклад репрезентовано дані для Th(IV), проте не виключене утворення й уранільних гідроксофульватних комплексів  $UO_2(OH)_2ФК$ . При цьому молярне співвідношення  $UO_2^{2+}$  і ФК у комплексах такого типу не змінюється, як і для Eu(III), на відміну від  $Th(ФК)_2$  і  $Th(OH)_3ФК$ .

1. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. — М.: Атомиздат, 1974. — 216 с.
2. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. — М.: Атомиздат, 1974. — 360 с.
3. Трансурановые элементы в окружающей среде / под ред. У.С. Хенсона. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 344 с.
4. Химия окружающей среды / под ред. Дж.О.М. Бокриса. — М.: Химия, 1982. — 672 с.
5. Геохімія техногенних радіонуклідів / під ред. Е.В. Собонович, Г.М. Бондаренко. — К.: Наукова думка, 2002. — 333 с.
6. Lieser K.H., Hill R., Mühlenweg U. et al. Actinides in the environment // J. Radioanalyt. and Nucl. Chem. — 1991. — V. 147. — № 1. — P. 117–131.
7. Choppin G.R. Humics and Radionuclide Migration // Radiochim. Acta. — 1988. — V. 44/45. — P. 23–28.
8. Чернобыльская катастрофа / под ред. акад. В.Г. Баряхтара. — К.: Наукова думка, 1995. — 560 с.
9. Bertha E.L., Choppin G.R. Interaction of Humic and Fulvic Acids with Eu(III) and Am(III) // J. Inorg. Nucl. Chem. — 1978. — V. 40. — P. 655–658.
10. Maes A., Brabandere J.D., Cremers A. Complexation of  $Eu^{3+}$  and  $Am^{3+}$  with Humic Substances // Radiochim. Acta. — 1991. — V. 52. — № 1. — P. 41–47.
11. Lieser K.H., Ament A., Hill R. et al. Colloids in Groundwater and their Influence on Migration of Trace Elements and Radionuclides // Radiochim. Acta. — 1990. — V. 49. — № 2. — P. 83–100.
12. Мосинец В.Н. РАО уранодобывающих предприятий и их воздействие на окружающую среду // Атомная энергия. — 1991. — Т. 70. — № 5. — С. 282–288.
13. 20 років Чорнобильської катастрофи. Погляд у майбутнє: Національна доповідь України. — К.: Атіка, 2006. — 224 с.
14. Руденко Л., Хан В., Кухар В. Міграція радіонуклідів з об'єкта «Укриття». Наукові засади очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і трансуранових елементів // Вісн. НАН України. — 2008. — № 4. — С. 10–22.
15. Закономірності міграції техногенних радіонуклідів на меліоративних системах чорнобильської зони відчуження за результатами досліджень 1986–2004 рр. / О.Л. Шевченко, О.М. Козницький, І.Ю. Наседкін та ін. — Херсон: Олді-плюс, 2011. — 416 с.
16. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах // Физико-химические механизмы и моделирование / под ред. Р.М. Алексахина. — М.: Энергоатомиздат, 1981. — 98 с.
17. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Спасенова Л.Н. Влияние гуминовых веществ на сорбцию цезия-137 минеральными компонентами почв // Радиохимия. — 2000. — Т. 42. — № 1. — С. 92–96.
18. Pshinko G., Spasenova L., Kornilovich B. Complexation and Sorption of Europium (III) Ions onto Clay Minerals in the Presence of Fulvic Acids // Adsorption Science & Technology. — 2004. — V. 22. — № 8. — P. 629–638.
19. Пшинко Г.Н. Влияние гуминовых веществ на сорбцию радионуклидов монтмориллонитом // Химия и технология воды. — 2009. — Т. 31. — № 3. — С. 286–299.
20. Пшинко Г.Н., Тимошенко Т.Г., Боголепов А.А. Влияние фульвокислот на сорбцию Th(IV) на монтмориллоните // Радиохимия. — 2009. — № 1. — С. 80–83.
21. Grenthe I. Chemical thermodynamics of uranium. — Paris: OECD publications, 2003. — 715 p.
22. Iupac chemical data series. № 22. Stability constants of Metal – Ion Complexes. Part B: Organic Ligands / Compiled by D.D. Perrin. — Oxford, New York, Toronto, Sydney, Paris, Frankfurt: Pergamon Press, 1979. — 1263 p.
23. Пшинко Г.Н., Боголепов А.А., Кобец С.А., Гончарук В.В. Влияние природной модификации поверхности глинистых компонентов почв на сорбцию U(VI) в присутствии комплексобразующих реагентов / Галина Николаевна Пшинко, Андрей Анатольевич Боголепов, Светлана Алексеевна Кобец, Владислав Владимирович Гончарук //

Доповіді Національної академії наук України. — 2009. — № 5. — С. 160–167.

24. *Пшинко Г.Н.* Влияние комплексообразователей на процессы сорбционной очистки кобальтсодержащих вод / Галина Николаевна Пшинко // Химия и технология воды. — 2008. — Т. 30. — № 4. — С. 358–365.

*В. Гончарук, Г. Пшинко*

#### РОЛЬ ХІМІЧНИХ ФОРМ РАДІОНУКЛІДІВ У ПРОГНОЗУВАННІ ЇХНЬОЇ ПОВЕДІНКИ В ДОВКІЛЛІ

##### Резюме

Створено наукові засади прогнозування міграційної поведінки радіонуклідів  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{Co(II)}$  залежно від їхньої хімічної природи і властивостей водних середовищ і ґрунтів, роль яких доволі суттєва, а подекуди й вирішальна для оцінювання розвитку ситуації в разі радіоактивного забруднення. На основі дослідження взаємодій у системах радіонуклід–компоненти природного середовища–глинисті мінерали, комплексотвірні ліганди виявлено умови утворення іонних форм і розчинних комплексних сполук радіонуклідів, що визначить напрям міграції, умови й ефективність іммобілізації глинистими компонентами ґрунтів для запобігання поширення радіоактивності на чисті території. Установлено, що органічні речовини природного походження, зокрема гумусові (ГР), істотно впливають на сорбцію  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$  природними алюмосилікатами не тільки в кислому, а й у нейтральному, і навіть

лужному середовищах, особливо для  $\text{Eu(III)}$  і  $\text{Th(IV)}$ , змінюючи їхню міграційну здатність.

*Ключові слова:* сорбція, високоселективні активні центри, міграція, зв'язування.

*V. Honcharuk, H. Pshynko*

#### ROLE OF RADIONUCLIDE CHEMICAL FORMS IN THEIR BEHAVIOUR WITHIN ENVIRONMENT FORECASTING

##### Abstract

The paper suggests the principles of radionuclides  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{152}\text{Eu}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$ ,  $\text{Co(II)}$  migration forecasting. Those principles are different depending on their chemical nature and the properties of water mediums and soils having an essential (frequently even major) role in appraising of situation in the case of nuclear pollution. The conditions of ion forms and solvable complex radionuclide compounds creation are defined after the studying of interactions in systems radionuclide–environment components–clay materials, complex-forming ligands. These researches help to know migration rout, conditions and efficacy of immobilization by soil clay elements which prevents the radioactivity spreading on clear areas. It's ascertained that organic natural originated substances, mainly humic substances (HS) influence strongly the  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Th(IV)}$  sorption by natural aluminosilicates not only in acid but also in neutral, even in leach medium, especially for  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{Th(IV)}$  changing their migration capacity.

*Keywords:* sorption, highly selective active cells, migration, binding.