

С. А. Кобец, В. М. Федорова, Г. Н. Пшинко,
академик НАН Украины В. В. Гончарук

Влияние природной модификации поверхности глинистых компонентов почв на десорбцию цезия

Исследована десорбция цезия из модельных образцов на основе монтмориллонита Черкасского месторождения, на поверхности которых осажжены гуминовые кислоты или гидроксиды Fe(III) солями аммония, которые по своей десорбирующей способности располагаются в следующий ряд: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. Наиболее эффективными и экологически целесообразными в нейтральной области pH в качестве десорбирующих реагентов по отношению к ионам цезия являются 0,1 моль/л растворы двузамещенных цитратных солей аммония.

Ключевые слова: десорбция, цезий, монтмориллонит, гидроксид железа (III), гуминовые кислоты.

На современном этапе развития ядерная энергетика все еще остается потенциально опасной отраслью индустрии в мире, о чем свидетельствуют две самые крупные аварии на АЭС Украины и Японии. Вопросы приоритета безопасности атомной энергетике над экономическими, политическими и другими отраслями, а также создание реального механизма ее обеспечения, в связи с необходимостью и умением извлекать уроки катастроф Чернобыля и Фукусима, освещены в публикациях [1 и др.].

Из большого количества радионуклидов техногенного происхождения наиболее опасны в биотическом цикле ^{137}Cs и ^{90}Sr , которые являются одними из основных дозообразующих радионуклидов загрязненных почв и водных сред. Известно, что почвы являются аккумулятором загрязняющих веществ, в т. ч. радионуклидов, причем их способность самоочищения слабо выражена, в отличие от других компонентов окружающей среды (воздух, вода).

В окружающей среде на закономерности миграции радионуклидов большое влияние оказывают процессы сорбции на органических и минеральных компонентах почв (гидрофлюиды, каолиниты, минералы монтмориллонитовой группы и др.). Важно отметить, что функциональные группы оксидов металлов и гумусовых кислот, сорбированных на глинистых частицах, активные центры поверхности самих минералов не являются независимыми друг от друга и провести границу о вкладе сорбционного механизма на “гуминовый” или, например, “глинистый” достаточно сложно.

После аварии на ЧАЭС трудов, посвященных исследованиям уровня загрязнения почв ^{137}Cs , ^{90}Sr и другими радионуклидами техногенного происхождения как в 30-километровой зоне ЧАЭС, так и за ее пределами, опубликовано достаточно много [2, 3].

Проведенный анализ перераспределения техногенных радионуклидов в окружающей среде экспериментально определил не только уровень загрязнения разных территорий Украины, но и помог разработать модели для оценки долгосрочного влияния радиоактивных загрязнений, а также радиоактивных отходов на локальных экосистемах, в частности объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС [4]. Это дает возможность оценить влияние

ландшафтных факторов на поведение радионуклидов и приблизительно спрогнозировать радиоэкологическую ситуацию в данном регионе. Однако такой подход не дает возможности оценить влияние обобщенных факторов на подвижность радионуклидов в окружающей среде, а именно, величины ионной силы водного раствора, заряда катионов, концентрации гумусовых веществ (ГВ) в растворе и осажденных на поверхности минералов, природы твердой фазы и содержания в ней глинистых компонентов и др. Поэтому важно оценить вклад в этот процесс каждой составляющей как водных сред, так и грунтов.

На сегодня хорошо изучена сорбция ^{137}Cs различными минералами, в частности природными алюмосиликатами (типичными минеральными компонентами почв), оксидами и гидроксидами металлов (Fe, Al, Mn) [5]; а также достаточно полно описано взаимодействие радионуклидов с ГВ [6]. Большое внимание уделялось исследованиям геохимических форм нахождения ^{137}Cs и других радионуклидов в объектах окружающей среды [7, 8] и распределению их по фракциям методом последовательного выщелачивания различными реагентами [9–11]. На основе полученных данных проведена оценка прочности иммобилизации радионуклидов и их зависимости от агрохимических свойств в почвах, определена доля подвижных — водорастворимых и обменных форм радионуклидов, наиболее доступных для растений. Кроме того, подвижные формы радионуклидов могут попадать в грунтовые воды, с дождевыми потоками — в водоемы, зачастую использующиеся в качестве источников питьевого водоснабжения, где и происходит их постепенное накопление в донных отложениях [9].

В большинстве случаев долю мобильных форм радиоэлементов, а также их разновидностей, ассоциированных с компонентами почв, оценивают путем определения водорастворимой доли (дистиллированная вода); количество обменной и легкорастворимой — с использованием 1 моль/л растворов $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ при pH 4,8 или pH 7, подвижной — 1 моль/л растворов HCl, и наконец, связанной с органическим веществом почвы — по смыву 1 моль/л растворами NaOH; для оценки кислоторастворимой фракции используют обработку почв 6 моль/л раствором HCl [10]. Некоторые авторы [9] применяют модифицированные схемы выщелачивания Tessier, позволяющие определить часть радионуклидов, фиксированных аморфными полуторными окислами Fe и Al, используя раствор Тамма. Фракцию радионуклидов, связанную с несиликатными соединениями железа, выделяют обработкой 0,1 моль/л растворами цитрата и гидрокарбоната натрия при pH 7,3 [9] с последующим добавлением 0,2 моль/л гидросульфита натрия. Последовательное фракционирование почв важно для определения фиксированной доли радионуклидов, включая подвижные (в т. ч. и потенциально подвижные) формы. Это позволяет выбрать наиболее эффективные и в то же время щадящие методы дезактивации грунтов. Остается актуальным выбор способов дезактивации почв, не наносящих существенного вреда окружающей среде (несмотря на многообразие схем и типов выщелачивающих реагентов). Некоторые исследователи, изучая возможность реабилитации радиоактивно загрязненных почв, рассматривали влияние ГВ на подвижность радионуклидов и не пришли к единому мнению о природе такого “неспецифического” их взаимодействия [11]. Авторами данного сообщения показана взаимосвязь основных химических характеристик почв, содержащих аморфные оксиды алюминия и железа, со степенью связывания их с радионуклидами. В большинстве случаев определение растворимых форм радионуклидов проводят в разных концентрационных условиях, выбор которых не обосновывается (не приводятся зависимости влияния pH, концентрации выщелачивающих реагентов, а также состава раствора при совместном использовании нескольких реагентов на долю той или иной формы радионуклидов) [11].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния осажденных на поверхности алюмосиликатов как ГВ, так и гидроксидов железа на процессы десорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr , поскольку их роль в связывании токсикантов может быть весьма существенной. Выбор таких объектов обусловлен тем, что подобные композиции типичны для многих почв. В качестве десорбирующих реагентов были использованы соли аммония — хлорида, оксалата, одно- и двузамещенного цитрата. Полученные результаты позволили оценить выщелачивающую способность выбранных реагентов по отношению к иммобилизованным формам цезия и, в конечном итоге, обосновать выбор реагентов для проведения процессов ремедиации радиоактивно загрязненных почв.

Методика эксперимента. Для приготовления растворов цезия использовали CsCl . Исследование десорбции Cs^+ проводили, используя природный монтмориллонит (М) Черкасского месторождения и образцы монтмориллонита с осажденными на его поверхности гуминовыми кислотами (М-ГК) и гидроксидами железа(III) (М-Fe) с массовой долей 5%, т. е. 50 мг ГК или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (по металлу) на 1 г образца. Получение образцов и их рентгенографические характеристики описаны в статье [12]. Указанные выше образцы насыщали (“загрязняли”) Cs^+ при pH глинистой суспензии ≈ 6 , соответствующей величинам наибольшей сорбции цезия (его концентрацию в исходном растворе задавали расчетом навески монтмориллонита и количества цезия, введенного в суспензию глинистого минерала). Содержание Cs^+ в образцах контролировали путем выщелачивания “загрязненного” образца (навеска 1,000 г) 6 моль/л раствором азотной кислоты (50 см^3) с многократной промывкой дистиллированной водой до практически нейтрального значения pH промывных вод. Количество вымытого цезия в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре “С-115-М1” при длине волны $\lambda = 852,1 \text{ нм}$. Установлено, что приготовленные образцы содержали 21 мг Cs^+ /г сорбента.

В качестве реагентов для десорбции ионов цезия применяли растворы солей аммония (хлорида — NH_4Cl , оксалата — $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, а также одно и двузамещенного цитрата — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$), лимонной (H_3Cit) и щавелевой кислот (H_2Ox). Также в работе в качестве десорбирующих реагентов были использованы водорастворимые комплексообразующие вещества природного происхождения — практически безольные препараты (зольность $< 0,1\%$) фульвокислот (ФК), выделенные из донных отложений Святошинских озер (Киев).

Десорбцию Cs^+ проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы 50 см^3 , навеска пылевидного минерала с фракцией $\leq 0,25 \text{ мм}$ составляла 0,100 г). После установления равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней pH и равновесную концентрацию цезия.

Коэффициенты распределения (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) и остаточные содержания цезия (a/a_0 , %) в образцах рассчитывали следующим образом:

$$K_d = \left(\frac{c_0 - c_p}{c_p} \right) \cdot \frac{V}{m}, \quad \frac{a}{a_0} = \left(1 - c_p \frac{V}{m \cdot a_0} \right) \cdot 100,$$

где a_0 — исходное содержание цезия в образце (21 мг/г); a — содержание цезия в образце после десорбции, мг/г; c_0 , c_p — исходная и равновесная концентрации цезия, мг/дм³; V — объем водной фазы, дм³ (при расчете K_d в см^3); m — навеска минерала, г.

Результаты и их обсуждение. Десорбция цезия водой. Ранее [13] была изучена сорбция цезия на глинистых минералах разной природы — монтмориллоните и каолините (К)

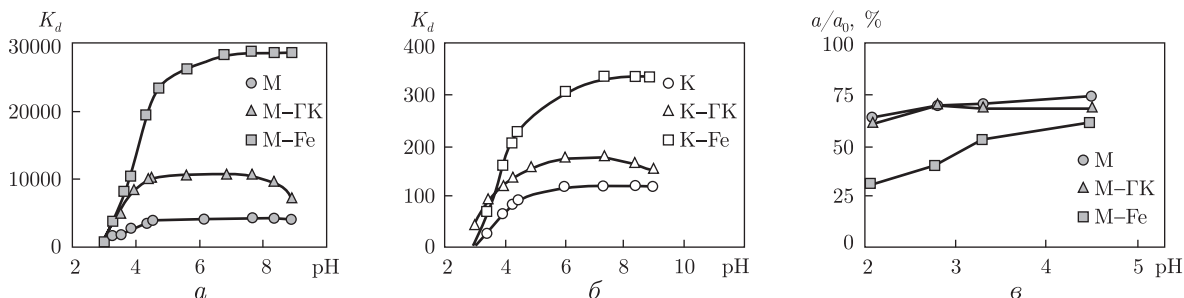


Рис. 1. Влияние pH водного раствора на сорбционно-десорбционные процессы цезия из монтмориллонитовых (а, в) и каолининовых (б) образцов

Глуховецкого месторождения и их модифицированных формах с осажденными ГК и гидроксидами железа(III) (для каолинита К-ГК и К-Fe соответственно). Приведенные в указанной работе зависимости доли сорбированного цезия в образцах М, М-ГК, М-Fe и К, К-ГК, К-Fe от pH водного раствора (ионная сила $I_{\text{NaCl}} = 0,01$) в перерасчете на коэффициенты распределения цезия представлены на рис. 1, а, б. Как видно из рисунка, для обоих природных минералов сорбция цезия максимальна при $\text{pH} > 4$, однако природа исследованных минералов влияет на величины K_d цезия: для М они значительно выше, чем для К, что обусловлено особенностями кристаллохимии глинистых минералов. Для минералов, модифицированных ГК и Fe(OH)₃, максимальные значения K_d наблюдаются в области pH 4–8, что свидетельствует об участии ГК и ферринольных групп гидроксида железа(III) в связывании цезия. При этом в широкой области pH для железосодержащих образцов K_d выше, чем для гумусосодержащих, и значительно выше, чем для природных форм глинистых минералов.

Влияние pH водного раствора ($I_{\text{NaCl}} = 0,01$) на десорбцию цезия показано на примере монтмориллонитовых образцов — М, М-ГК, М-Fe (см. рис. 1, в). Как видно, остаточное содержание цезия на образцах М, М-ГК в широкой области pH практически одинаково и составляет $\approx 70\%$. Для образца М высокое значение величины a/a_0 объясняется процессами сорбции в основном на активных центрах базальных граней, которые проявляют большее сродство к ионам цезия по сравнению с центрами боковых граней поверхности монтмориллонита. Наблюдаемые значительные величины остаточного содержания цезия для М-ГК позволяют сделать вывод о связывании его с ГК, осажденными на поверхности монтмориллонита и образовании комплексов типа [R-COOCs]. При этом цезий, связанный с ферринольными группами М-Fe, легче десорбируется в исследованной области pH за счет растворения аморфных гидроксидов железа из поверхности монтмориллонита (на основании данных о повышенной концентрации железа в растворе после десорбции); наблюдаются более низкие значения a/a_0 (при $\text{pH} > 3,3$ составляет $\approx 52\%$); в области $\text{pH} \approx 2$ Cs⁺ вымывается в значительно большей степени — $a/a_0 \approx 30\%$.

Десорбция цезия фульвокислотами. Влияние комплексообразующих реагентов природного происхождения на десорбцию цезия из монтмориллонитовых образцов изучено на примере ФК — характерных растворимых органических компонентов поверхностных вод. В табл. 1 приведены значения a/a_0 цезия в исследованных образцах в зависимости от концентрации ФК в растворе. Установлено, что в широком диапазоне концентраций ФК наблюдается незначительное выщелачивание цезия из исследованных образцов, что обусловлено, по-видимому, слабым связыванием ФК с ионами цезия, сорбированными поверхностью ми-

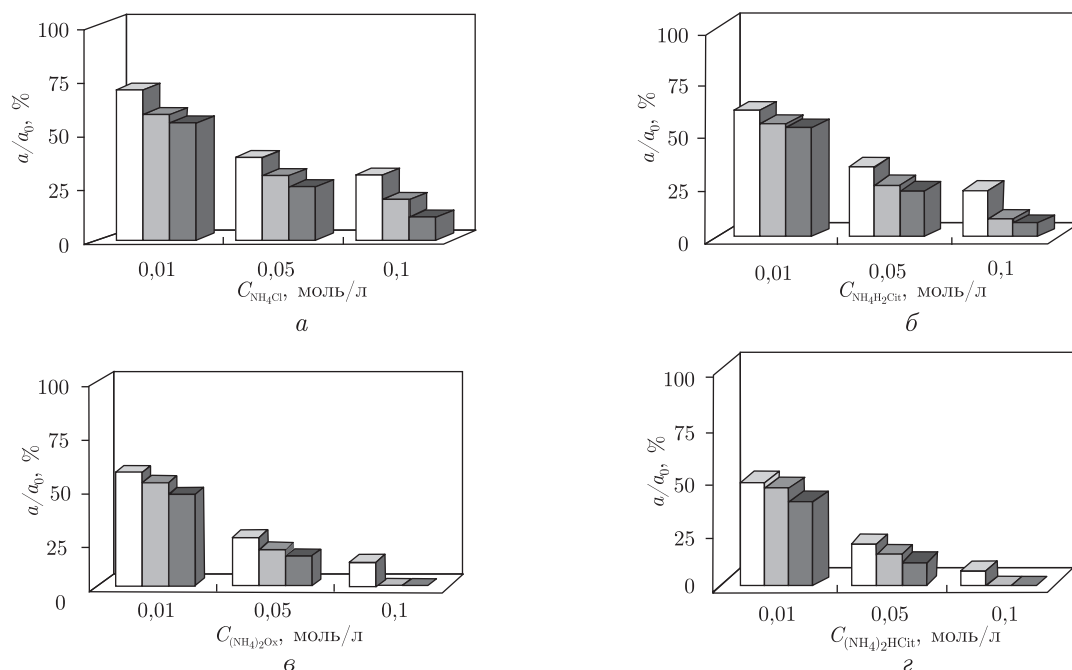


Рис. 2. Десорбция цезия NH_4Cl (а), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$ (б), $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ (в), $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ (г) с поверхности М (□), М-ГК (▣), М-Fe (■)

нерала. Для образца М-Fe меньшие значения остаточного содержания цезия в присутствии ФК также подтверждают образование менее прочных комплексов Cs^+ с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, чем с ГК, осажденными на поверхности монтмориллонита.

Десорбция цезия хлоридами, оксалатами и цитратами аммония. На рис. 2 приведена зависимость остаточного содержания цезия на поверхности исследованных образцов от концентрации десорбирующих реагентов — NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ — в растворе. Выбор аммонийных солей обусловлен высокой способностью иона NH_4^+ вытеснять обменные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) из почв, выбор же анионов predetermined тем, что анионы оксалата и цитрата проявляют достаточно высокие комплексообразующие свойства и существуют в природных объектах как продукты жизнедеятельности микроорганизмов. Как видно из рис. 2, выбранные реагенты по способности десорбировать цезий для исследованных образцов можно расположить в ряд: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. Более высокая десорбирующая способность $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$, чем $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, обусловлена ионным обменом не только с NH_4^+ , но и, возможно, с ионами H^+ , образующимися в результате диссоциации HCit^{2-} . Кроме того, эффективность десорбции цезия раствором $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ из исследованных образцов снижается, по-видимому, также за счет (как отме-

Таблица 1. Влияние концентрации фульвокислот на десорбцию цезия из монтмориллонитовых образцов

Образец	$C_{\text{ФК}}, \text{мг/дм}^3 / a/a_0, \%$			
	25 (pH 5,3)	50 (pH 5,4)	75 (pH 5,5)	100 (pH 5,7)
М	70,2	68,8	65,7	65,7
М-ГК	68,1	66,4	65,0	64,2
М-Fe	62,9	63,6	62,9	61,4

чено в работе [14]) частичного связывания оксалат-ионов с ионами кальция, присутствующими в качестве обменных катионов монтмориллонита. Двухзамещенный цитрат аммония — $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ более эффективно выщелачивает цезий из всех исследуемых образцов, чем однозамещенный — $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$, что свидетельствует о прямой зависимости десорбирующей способности цитратных солей по отношению к цезию от степени их замещения ионами NH_4^+ (см. рис. 2, б, в). Следует отметить, что 0,1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ и 0,1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ полностью удаляют цезий из образцов М–ГК и М–Fe, в то время как из образца М цезий вымывается лишь на 77 и 86% соответственно.

Неполное удаление цезия, связанного монтмориллонитом, можно объяснить тем, что цезий на чистом минерале более прочно связан высокоселективными центрами межслоевого пространства минерала, чем сорбированный активными центрами боковой поверхности. Для модифицированных образцов такие центры (дигригональные лунки, соразмерные с ионами цезия) блокированы гидроксидами железа и гуминовыми кислотами [13].

Для оценки выщелачивающей способности оксалат- и цитрат-ионов исследована десорбция цезия щавелевой и лимонной кислотами при pH 2,5, где наряду с комплексообразующими анионами имеет место десорбция цезия ионами H^+ (табл. 2). В качестве раствора сравнения использовали дистиллированную воду при таком же значении pH. Как видно, значения остаточного содержания цезия в образцах М, М–ГК после десорбции H_2O , H_2Ox , H_3Cit отличаются незначительно, что указывает на доминирующее влияние на десорбцию цезия в исследуемых образцах ионов H^+ . Из образца М–Fe цезий вымывается значительно лучше H_2O , подкисленной до pH 2,5, чем H_2Ox и H_3Cit . При использовании подкисленной дистиллированной воды гидроксид железа растворяется на поверхности монтмориллонита и вместе с этим наблюдается значительная десорбция ионов Cs^+ , связанного только с ферринольными группами М–Fe (гидроксиды железа полностью блокируют поверхность минерала [13]). В случае же десорбции цезия H_2Ox происходит полное растворение гидроксидов железа, однако значение a/a_0 остается достаточно высоким. Такое поведение цезия обусловлено, очевидно, тем, что переход ионов Cs^+ в раствор сопровождается последующей их сорбцией активными центрами самого монтмориллонита. Можно предположить, что такая же картина наблюдается и при десорбции цезия H_3Cit , несмотря на неполное вымывание железа из поверхности М–Fe. Известно, что в присутствии сильных комплексообразующих реагентов, к которым относится лимонная кислота, происходит значительное растворение аморфных гидроксидов трехвалентных металлов с образованием растворимых цитратных комплексов. В работе [15] приведено распределение форм Fe(III) в присутствии лимонной кислоты при разных pH водного раствора для образца М–Fe (концентрация ионов железа взята с учетом степени растворения его гидроксида). Показано, что в области pH 2,5 наблюдается образование катионных форм цитрата железа, которые могут сорбироваться наряду с ионами Cs^+ отрицательно заряженной поверхностью минерала. Десорбирующая способность лимонной кислоты из образцов М–Fe наиболее эффективна в области

Таблица 2. Остаточное содержание цезия в образце после его десорбции H_2Ox , H_3Cit и подкисленной дистиллированной водой

Образец	0,01 моль/л H_2Ox	0,01 моль/л H_3Cit	$\text{H}_2\text{O}_{\text{дист}}$ (pH 2,5)
М	67,1	68,8	70,2
М–ГК	64,3	70,5	70,2
М–Fe	71,4	66,7	32,4

pH 4–8, где образуются его растворимые анионные формы — разнолигандные комплексы FeOHcit^- , $\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{cit})_2^{2-}$.

Таким образом, в данной работе исследована десорбция цезия из модельных глинистых систем [монтмориллонит–гуминовые кислоты] и [монтмориллонит–гидроксид железа]. Установлено, что аммонийные соли лимонной и щавелевой кислот способны значительно влиять на процессы, происходящие на границе раздела фаз минерал–раствор. Такие реагенты в растворе повышают подвижность цезия в исследованных объектах, поэтому наиболее целесообразными для десорбции являются 0,1 моль/л растворы двузамещенных цитратных солей аммония, которые эффективны в нейтральной области pH и безопасны для окружающей среды. Достаточно высокая эффективность выщелачивания цезия из глинистых образцов с осажденными на их поверхности ГК и гидроксидов железа достигается при использовании также 0,1 моль/л растворов оксалата аммония.

Цитированная литература

1. Пристер Б. С., Ключников А. А., Шестопалов В. М., Кухарь В. П. Проблемы безопасности атомной энергетики. Уроки Чернобыля. – Чернобыль: Ин-т проблем безопасности АЭС, 2013. – 200 с.
2. Соботович Э. В., Бондаренко Г. Н., Ольховик Ю. А. Радиохимия в зоне влияния ЧАЭС. – Киев: Наук. думка, 1992. – 148 с.
3. Шевченко О. Л., Козицький О. М., Наседкин И. Ю., Рябцева Г. П., Бублясь В. М., Иванушкина Н. И., Осадча Н. М., Перехейда В. В., Сизоненко В. П., Шестопалов В. М. Закономерности миграции техногенных радионуклидов на мелiorативних системах чернобыльської зони відчуження за результатами досліджень 1986–2004 р. – Херсон: Олді-плюс, 2011. – 416 с.
4. Batiy V. G., Paskevich S. A., Rudko V. M., Sizov A. A., Shcherbin V. N. Mathematical simulation of “Shelter” object releases impacts // Probl. atomic sci. and technol. – 2004. – No 5. – P. 96–100.
5. Cornell R. M. Adsorption of cesium on minerals: a review // J. Radioanal. and Nucl. Chem. – 1993. – 171. – P. 483–500.
6. Корнилович Б. Ю., Пшинко Г. Н., Спасенова Л. Н. Влияние гуминовых веществ на сорбцию цезия-137 минеральными компонентами почв // Радиохимия. – 2000. – 42, № 1. – С. 92–96.
7. Гончарук В. В., Пшинко Г. М. Роль хімічних форм радіонуклідів в прогнозуванні їх поведінки в довкіллі // Вісн. НАН України. – 2011. – № 10. – С. 3–17.
8. Бондаренко Г. Н., Кононенко Л. В., Колябина И. Л. Кинетика формообразования радионуклидов в почвах как ключевой фактор прогнозирования экологического состояния природной среды. – Киев: Наук. думка, 2014. – 202 с.
9. Бондарева Л. Г., Болсуновский А. Я. Изучение форм нахождения техногенных радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{152}Eu и ^{241}Am в донных отложениях р. Енисей // Радиохимия. – 2008. – 50, № 5. – С. 475–480.
10. Давыдов Ю. П., Вороник Н. И., Шатило Н. Н., Давыдов Д. Ю. О формах нахождения радионуклидов в почвах, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС // Радиохимия. – 2002. – 44, № 3. – С. 285–288.
11. Ивашкевич Л. С., Бондарь Ю. И. Влияние основных химических свойств на закрепление радионуклидов в почве // Радиохимия. – 2008. – 50, No 1. – С. 87–90.
12. Pshinko G. N., Bogolepov A. A., Kobets S. A., Kosorukov A. A. Effect of aluminum and iron hydroxides deposited on the montmorillonite surface on the U(VI) sorption // Radiochem. – 2009. – 51, No 2. – P. 211–215.
13. Kobets S. A., Fedorova V. M., Pshinko G. N., Kosorukov A. A., Demchenko V. Ya. Effect of humic acids and iron hydroxides deposited on the surface of clay minerals on the ^{137}Cs immobilization // Radiochem. – 2014. – 56, No 3. – P. 325–331.
14. Wolff-Boenisch, D., Traina S. J. The effect of desferrioxamine B, enterobactin, oxalic acid, and Na-alginate on the dissolution of uranyl-treated goethite at pH 6 and 25 °C // Chem. Geol. – 2007. – 243. – P. 357–368.

15. Kobets S. A., Pshynko G. N., Bogolepov A. A. Sorption of U(VI) on montmorillonite with aluminum and iron hydroxides deposited on its surface, studied in the presence of citric and oxalic acids // Radiochem. – 2009. – 51, No 4. – P. 378–382.

References

1. Prister B. S., Kluchnikov A. A., Shestopalov V. M., Kuhar V. P. Problems of nuclear power safety. The lessons of Chernobyl, Chernobyl: Inst. problems NPP safety, 2013 (in Russian).
2. Sobotovich E. V., Bondarenko G. N., Olkhovik Yu. A. Radiochemistry in the zone of Chernobyl, Kiev: Nauk. Dumka, 1992 (in Russian).
3. Shevchenko O. L., Kozitskiy O. M., Nasedkin I. Yu., Ryabtseva G. P., Bubljas V. N., Ivanushkina N. I., Osadcha N. M., Pereheida V. V., Sizonenko V. P., Shestopalov V. M. Patterns of relationship of migration of man-caused radionuclides on reclamation work of Chernobyl radioactive contamination zone on results researches 1986–2004, Kherson: Oldi-Plus, 2011 (in Ukrainian).
4. Batiy V. G., Paskevich S. A., Rudko V. M., Sizov A. A., Shcherbin V. N. Probl. atomic sci. and technol., 2004, No 5: 96–100.
5. Cornell R. M. J. Radioanal. and Nucl. Chem., 1993, 171: 483–500.
6. Kornilovich B. Yu., Pshynko H. N., Spasenova L. N. Radiochem., 2000, 42, No 1: 92–96 (in Russian).
7. Honcharuk V. V., Pshynko H. N. Visn. NAN Ukraine, 2011, No 10: 3–17 (in Ukrainian).
8. Bondarenko G. N., Kononenko L. V., Kolyabina I. L. Kinetics of radionuclide speciation in soil as a key factor in forecasting of ecological state of the environment, Kiev: Nauk. dumka, 2014 (in Russian).
9. Bondareva L. G., Bolsunovskii A. Ya. Radiochem., 2008, 50, No 5: 475–480.
10. Davydov Yu. P., Voronik N. I., Shatilo N. N., Davydov D. Yu. Radiochem., 2002, 44, No 3: 307–310.
11. Ivashkevich L. S., Bondar' Yu. I. Radiochem., 2008, 50, No 1: 98–102.
12. Pshynko G. N., Bogolepov A. A., Kobets S. A., Kosorukov A. A. Radiochem., 2009, 51, No 2: 211–215.
13. Kobets S. A., Fedorova V. M., Pshynko G. N., Kosorukov A. A., Demchenko V. Ya. Radiochem., 2014, 56, No 3: 325–331.
14. Wolff-Boenisch D., Traina S. J. Chem. Geol., 2007, 243: 357–368.
15. Kobets S. A., Pshynko G. N., Bogolepov A. A. Radiochem., 2009, 51, No 4: 378–382.

Институт коллоидной химии и химии воды
им. А. В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 02.07.2015

С. О. Кобець, В. М. Федорова, Г. М. Пшинко,
академік НАН України **В. В. Гончарук**

Вплив природної модифікації поверхні глинистих компонентів ґрунтів на десорбцію цезію

Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України, Київ

Досліджено десорбцію цезію з модельних зразків на основі монтморилоніту Черкаського родовища, на поверхні яких осажені гумінові кислоти або гідроксиди Fe(III) солями амонію, які за здатністю до десорбції розташовуються в такий ряд: NH₄Cl < NH₄H₂Cit < < (NH₄)₂Ox < (NH₄)₂HCit. Найбільш ефективними і екологічно доцільними в нейтральній області рН як десорбуючі реагенти щодо іонів цезію є 0,1 моль/л розчини двозамінених цитратних солей амонію.

Ключові слова: десорбція, цезій, монтморилоніт, гідроксид заліза(III), гумінові кислоти.

S. A. Kobets, V. M. Fedorova, G. N. Pshinko,
Academician of the NAS of Ukraine V. V. Goncharuk

Influence of a surface modification of natural clay components soil on the desorption of cesium

A. V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry of the NAS of Ukraine, Kiev

The cesium desorption from model-based samples of montmorillonite from the Cherkassy deposit is studied. On their surface, humic acids or hydroxides of Fe(III) are deposited by ammonium salts, which are placed by its leaching capacity in a row: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. The most effective and environmentally viable in the neutral pH range as leaching reagents for cesium ions are 0.1 M/l solutions of disubstituted disodium citrate ammonium salts.

Keywords: desorption, cesium, montmorillonite, iron(III) hydroxide, humic acid.