

**О.В. Пушкаръов, В.М. Приймаченко**

*Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України*

## ОЦІНКА КІНЕТИКИ ІЗОТОПНО-ОБМІННИХ РЕАКЦІЙ В ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛАХ

*На основі результатів довготривалих експериментів встановлено, що часова залежність ізотопно-обмінних реакцій між вихідною НТО та матричною водою каолініту, монтморилоніту та палигорскіту адекватно, з достовірністю  $R = 0,97-0,99$  описується біекспоненційними рівняннями виду  $A_t = A(1-e^{-k_1 t}) + B(1-e^{-k_2 t})$ . Розраховано значення коефіцієнта ізотопного обміну  $a$  для структурних ОН-позицій каолініту, монтморилоніту та палигорскіту. Показано, що в каолініті, де є значно більше структурних ОН-груп, ніж в монтморилоніті та палигорскіті, але утруднений доступ ОТ-гідроксилів вільної тритієвої води до реакційних місць у структурі мінералу, ізотопний ОТ → ОН обмін між вільною НТО та матрицею мінералу відбувається в значно менших об'ємах. З урахуванням радіоактивного розпаду тритію обчислено час вірогідного досягнення пікових концентрацій тритію в матричних ОН-позиціях каолініту, монтморилоніту та палигорскіту, а також час вірогідного розпаду поглинутого тритію до рівня 10–20 Бк/дм<sup>3</sup> після їх взаємодії з вихідною тритієвою водою з питомою активністю тритію 1 МБк/дм<sup>3</sup>.*

### Вступ

Відповідно до структурних особливостей глинистих мінералів тритій може накопичуватися в них в молекулярній формі НТО в адсорбційних плівках, поровому та міжшаровому просторі або в каналних структурах та в матричній воді у вигляді структурних ОН-груп. Остання форма, що утворюється в результаті ізотопного обміну між НТО вільно мігруючої води і мінеральною матрицею, є найбільш енергетично міцно зв'язаною в глинистих мінералах і найбільш цікавою в сенсі довготривалого утримання тритію в геологічному середовищі. Подібні ізотопно-обмінні реакції залежать від різноманітних факторів, і тому їх прояв та інтенсивність в опосередкованому вигляді можна оцінити шляхом визначення часової залежності ступеня і повноти їх реалізації у відповідних мінеральних структурах.

### Методи

Збагачена тритієм вода (<sup>1</sup>H<sup>3</sup>HO, або НТО) утворюється внаслідок розбавлення води, де ізотоп водню представлений виключно тритієм <sup>3</sup>H<sub>2</sub>O (Т<sub>2</sub>O), за реакцією (1):



Наявність та кількість в такому розчині тритієвих молекулярних форм залежить від питомої активності води, утворюючи ряд: H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O > НТО, H<sub>2</sub>O + НТО, НТО > H<sub>2</sub>O, НТО, НТО < Т<sub>2</sub>O, Т<sub>2</sub>O > НТО, Т<sub>2</sub>O. Слід відзначити, що в розчині суміш H<sub>2</sub>O + НТО + Т<sub>2</sub>O існувати не може, тому, як правило, в інфільтраційних потоках тритієвої води в наявності є суміш H<sub>2</sub>O >>> НТО. Як відзначають Samodurov et al. [1], за нормальних термодинамічних умов (t = 25° С, p = 1 атм) та рН = 7 водного середовища і відповідно до питомої активності в ньому тритію ізотопи водню розподіляються за формами знаходження наступним чином (табл. 1):

**Таблиця. 1.** Кількості молекул та іонів в 1 мл НТО з питомою активністю 1 Бк/мл

H <sub>2</sub> O	НТО	H <sup>+</sup>	ОН <sup>-</sup>	T <sup>+</sup>	OT <sup>-</sup>
3,35·10 <sup>22</sup>	5,62·10 <sup>8</sup>	6,02·10 <sup>16</sup>	6,02·10 <sup>16</sup>	5,61·10 <sup>2</sup>	5,61·10 <sup>2</sup>
99,997%	1,67·10 <sup>-12</sup> %	1,798·10 <sup>-4</sup> %	1,798·10 <sup>-4</sup> %	1,67·10 <sup>-18</sup> %	1,67·10 <sup>-18</sup> %

Тритій — протієві обмінні реакції матимуть місце в системі вода (W) — мінерал (M), коли:



В закритих системах спрямованість та ефективність таких реакцій оцінюється коефіцієнтом обміну ізотопів  $a$  [2]:

$$a = ([\text{MT}]/[\text{MH}]) / ([\text{WT}]/[\text{WH}]), \quad (3)$$

де [T] і [H] — атомні концентрації тритію та протію.

При цьому сумарна кількість атомів ізотопів в обох фазах є константою. Також константами є сумарні концентрації атомів ізотопів в окремих фазах, тобто:

$$[\text{WH}] + [\text{WT}] = a; [\text{MH}] + [\text{MT}] = b. \quad (4)$$

Частки атомів тритію у воді ( $a$ ) та в мінералі ( $b$ ):

$$S_a = [\text{WT}]/a; S_b = [\text{MT}]/b, \quad (5)$$

або  $[\text{MT}] = bS_b$ ,  $[\text{MH}] = b(1-S_b)$ ,  $[\text{WT}] = aS_a$ ,  $[\text{WH}] = a(1-S_a)$ ,

$$a = S_b(1-S_a) / S_a(1-S_b). \quad (6)$$

Якщо на початку реакції тритій знаходиться лише у WT,

$$aS_{a,0} = bS_b + aS_a = bS_{b,\infty} + aS_{a,\infty}. \quad (7)$$

Ступінь наближення реакції ізотопного обміну до рівноважного стану визначається часткою обміну  $F$

$$F = (S_b - S_{b,0}) / (S_{b,\infty} - S_{b,0}), \quad (8)$$

де:  $S_b$  — мольна доля концентрації ізотопу, що визначається як відношення  $[\text{MT}] / ([\text{MH}] + [\text{MT}])$ ,  $S_{b,0}$  на початку реакції практично дорівнює 0,  $S_{b,\infty}$  — відповідає рівноважному стану.

Величиною  $F$  може бути визначена глибина проходження обміну [2]. Якщо в початковий момент ( $S_{b,0} \approx 0$ ) увесь тритій системи знаходиться в НТО, ступінь обміну дорівнює відношенню концентрації тритію в мінералі в момент часу  $t$  до його концентрації при досягненні рівноваги:

$$F_t = S_b / S_{b,\infty}. \quad (9)$$

Оскільки розрахована концентрація атомів тритію є похідною від визначеної питомої активності тритію у відповідній субстанції (вихідній тритієвій воді або в мінералі), в подальших дослідженнях  $F_t$  трансформовано в параметр  $P_t$ , який визначається як частка питомої активності тритію вихідної НТО, накопиченої у відповідній структурній позиції мінералу за час  $t$ :

$$P_{i,t} = A_{i,t} / A_{НТО}, \quad (10)$$

де:  $A_{i,t}$  — питома активність тритію в  $i$ -тій водній фракції, що видалена з певної структурної позиції мінералу,  $A_{НТО}$  — питома активність тритію у вихідній НТО.

Реальні процеси ізотопно-водневого обміну, що ведуть до збільшення чи зменшення концентрації тритію в мінеральному середовищі, показано на прикладі типових глинистих мінералів із структурним типами 1:1, 2:1 та стрічково-каналного типу (табл. 2).

**Таблиця 2.** Характеристика тестових глинистих мінералів [3, 4]

Мінерал	Каолініт (1:1)	Монтморилоніт (2:1)	Палигорскіт
Родовище	Глухівське	Черкаське	Черкаське
Структурна формула	$(K_{0,005}Na_{0,005}Ca_{0,05})(Mg_{0,05}Fe^{3+}_{0,08}Al_{3,87})[(Si_{3,99}Al_{0,01})O_{10}](OH)_8$	$(Ca_{0,12}Na_{0,03}K_{0,03})_{0,18}(Al_{1,39}Mg_{0,13}Fe^{3+}_{0,44})_{1,96}[(Si_{3,88}Al_{0,12})_{4,0}O_{10}](OH)_2 \cdot 2H_2O$	$(Al_{1,49}Fe^{3+}_{0,83}Mg_{1,54})[(Si_{7,43}Al_{0,58})_{8,0}O_{20}](OH)_2 \cdot (OH)_2_{3,15} \cdot 4,13H_2O$
Елементарна комірка $a$ (Å), $b$ (Å), $c$ (Å)	5,15; 8,89; 7,25	5,17; 8,97; 9,6	13,14; 17,85; 5,15
Форма частинок	пластинчаста	пластинчаста	голкоподібна
Розмір частинок, (нм)	359*190*12	275*25*1,2	350*25*7,5
Питома поверхня (м <sup>2</sup> /г)	70	830	915
Радіус пор (Å)	1–5	5–8	7; 20–40

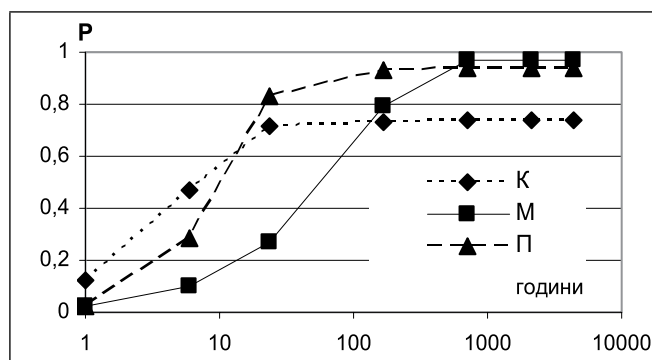
• — вміст монтморилоніту в бентоніті дорівнює 80–90%

Для серій довготривалих експериментів були підготовлені експериментальні системи, утворені з 400 г дрібно перетертого до рівня 400 меш, відквартованого та гомогенізованого порошку тестового мінералу (каолініту, монтморилоніту та палигорскіту), ретельно змішаного з 800 мл НТО. Тривалість взаємодії тестових мінералів з НТО складала 1, 7, 30, 90, 180 та 360 діб.

Після декантації надлишків тритієвої води при нагріванні мінеральної маси до відповідних температур відганялися фракції вологи, що займають певні позиції в структурі глинистих мінералів (поверхнево адсорбовану воду — до 110–120° С, міжшарову та каналну — в інтервалі 120–250° С і матричну воду, в залежності від типу мінералу в інтервалі 350–750° С). Зразки водних фракцій після їх хімічного очищення розчином KMnO<sub>4</sub> та випарного переганяння змішували із сцинтилятором Hi-Sife 3 Wallac у співвідношенні 8:12. Вимірювання вмісту тритію в підготовлених таким чином коктейлях виконувалось на рідкісному бета-спектрометрі GARDIAN, Wallac (ІГН НАН Білорусі, Мінськ) за стандартною методикою з похибкою виміру не більше 5%.

### Отримані результати та їх інтерпретація

Можливість та інтенсивність накопичення тритію в глинистих мінералах значною мірою визначається швидкістю дифузії молекул НТО у вільній воді, що оточує мінеральні частинки, у поровій та капілярній воді, як транзитному середовищі, на поверхнях мінеральних частинок та в міжшаровому просторі. У дрібнодисперсних водно-мінеральних системах з надлишком води створюються майже ідеальні умови для обміну між молекулами НТО вільної води та мінеральними частинками. Тому адсорбована вода, яка видаляється з мінералу після його взаємодії з НТО, має лише дещо меншу питому активність тритію, ніж вихідна НТО (рис. 1), та досить велику швидкість досягнення рівноважного стану [5, 6].



**Рис. 1.** Динаміка накопичення тритію у поверхнево адсорбованій воді глинистих мінералів (К — каолініт, М — монтморилоніт, П — палигорскіт.).  $P$  — відношення питомих активностей  $T$  в мінералі та у вихідній НТО

Напівобмін тритієм між вихідною НТО, тобто вільною тритієвою водою, та водою, адсорбованою мінералом ( $T_{1/2}$ ), відбувається за 4–72 години відповідно до типу глинистого мінералу (табл. 3).

**Таблиця 3.** Час ізотопного напівобміну між вільною тритієвою водою та водою, адсорбованою глинистим мінералом [1]

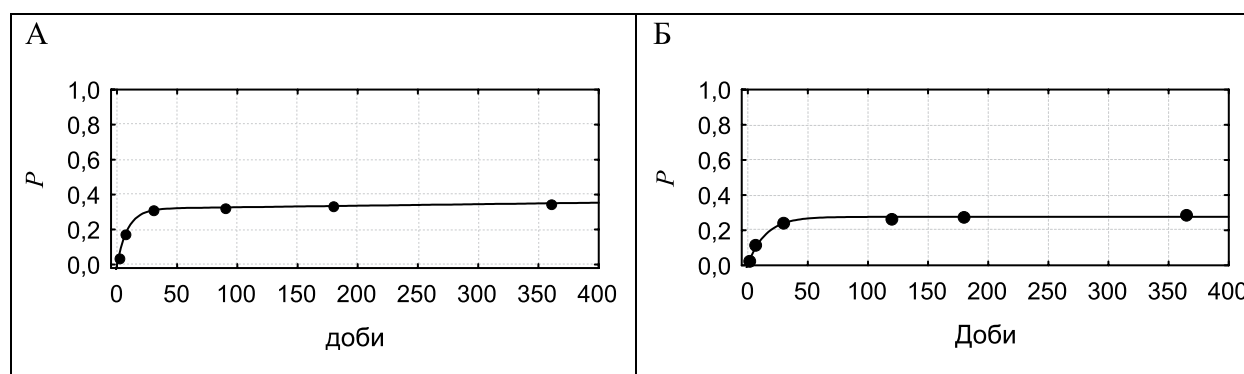
Мінерал	Каолініт	Монтморилоніт	Палигорскіт
$T_{1/2}$	4 години	72 години	58 годин

Аналогічним за швидкістю та інтенсивністю є зворотний процес, коли збагачені тритієм глинисті мінерали вступають у взаємодію з природною водою з фоновими концентраціями цього нукліду. Тобто в стаціонарних (закритих) умовах глинисті мінерали здатні до досить інтенсивного НТО  $\rightarrow$   $H_2O$  обміну, але у відкритих системах НТО, накопичена у поверхнево адсорбованій воді, легко видаляється з геоінфільтраційним потоком.

Дещо більш тривалий час потребує процес млекулярного НТО  $\rightarrow$   $H_2O$  обміну в канальних структурах палигорскіту та в міжшаровому просторі монтморилоніту. Досягнення стану, близького до рівноважного з середовищем НТО в цих структурних позиціях монтморилоніту та палигорскіту відбувається приблизно за 7–10 діб [6].

Найбільш цікавою, з точки зору довготривалого утримання тритію, є так звана матрична вода, де ізотопний обмін відбувається між структурними ОН-групами мінералів та ОТ-гідроксилами тритієвої води. Цей процес починається практично одночасно із входженням молекул НТО в міжшаровий простір монтморилоніту та канали палигорскіту (рисунки 2 А та 2 Б). Полегшений доступ дисоційованих молекул НТО до реакційних позицій в структурах монтморилоніту та палигорскіту обумовив досить значну інтенсивність входження тритію в кристалічну структуру цих мінералів.

Найшвидше ізотопний обмін між структурними ОН-групами матриці мінералів та ОТ-гідроксилами розчину НТО відбувається у перші 30–50 діб. В подальшому процес уповільнюється, але продовжує експоненційно нарощуватися. За 360 діб взаємодії мінералів з НТО відношення питомої активності тритію у матричній воді монтморилоніту та палигорскіту до питомої активності тритію у вихідній тритієвій воді досягає відповідно до 0,35 та 0,29.



**Рис. 2.** Кінетика ізотопного обміну в матрицях монтморилоніту (А) та палигорскіту (Б).

В той же час, в каолініті, де є значно більше структурних ОН-груп, ніж в монтморилоніті та палигорскіті, але утруднений доступ ОТ-гідроксилів вільної тритієвої води до реакційних місць у структурі мінералу, ізотопний ОТ  $\rightarrow$  ОН обмін між вільною НТО та матрицею мінералу відбувається в значно менших об'ємах. На першій, швидкісній стадії за 30 діб відносна питома кількість тритію в матриці каолініту досягає 0,03 (рис. 3). В подальшому процес ізотопного обміну продовжується, але також більш повільно.

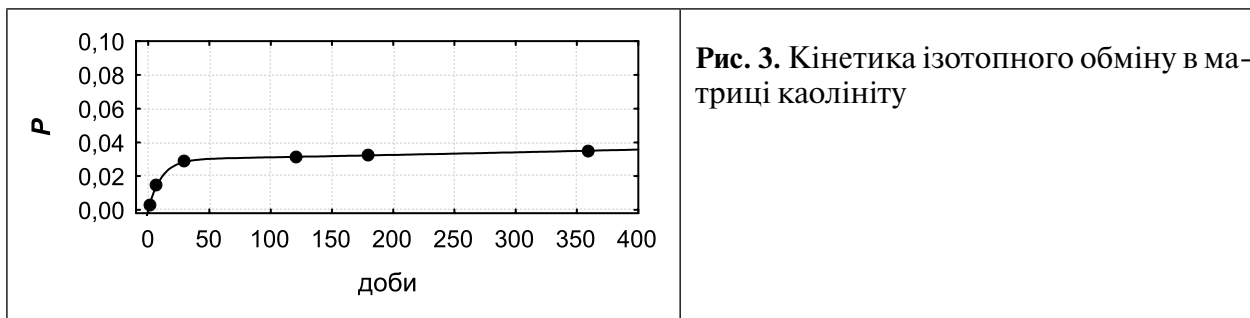


Рис. 3. Кінетика ізотопного обміну в матриці каолініту

Іноді для апроксимації обмінних процесів використовуються логарифмічні функції типу (11):

$$y_t = A \ln(t+B) + C, \quad (11)$$

де визначенню підлягають параметри  $A$  — коефіцієнт крутості графіку,  $B$  — коефіцієнт переносу графіку по осі ОХ,  $C$  — коефіцієнт переносу графіку по осі ОУ. На наш погляд, для ізотопно-обмінних процесів такі функції не можуть бути застосованими тому, що графіки функцій, описаних формулою (11), не мають асимптот, тобто:

$$\lim y_t = \pm \infty | t \rightarrow \infty | \quad (12)$$

і, таким чином, не відповідають динаміці досліджуваних реакцій в структурі глинистих мінералів.

Враховуючи різноможливі варіанти протікання описаних вище динамічних процесів, нами використовувалися на початковому етапі досліджень п'ять типів апроксимаційних моделей графіків експоненційної залежності:

$$y = A(1 - e^{-kx}) \quad (13)$$

$$y = A - Be^{-kx} \quad (14)$$

$$y = A + Be^{-kx} \quad (15)$$

$$y = Ae^{-k_1x} - Be^{-k_2x} \quad (16)$$

$$y = A(1 - e^{-k_1x}) - B(1 - e^{-k_2x}) \quad (17)$$

де:  $A, B$  — апроксимаційні параметри,  $k, k_1, k_2$  — ступеневі експоненційні коефіцієнти, з яких вирази (16), (17) є формулами графіків біекспонент.

Неважко показати, що рівняння (13–17) можуть бути узагальнені одним виразом:

$$y = C + A(1 - e^{-k_1x}) + B(1 - e^{-k_2x}) \quad (18)$$

Але застосування цієї апроксимаційної формули при комп'ютерній обробці з використанням комп'ютерної програми «Статистика-6» не завжди дає оптимальний результат, а часто суттєво менш точний, ніж застосування однієї з формул (13–17). Точність апроксимації визначалася в комп'ютерному варіанті коефіцієнтом детермінації  $R^2$ , де  $0 < R^2 < 1$ . При цьому апроксимація є тим точнішою, чим більшим є значення коефіцієнта  $R^2$ .

Класичним методом знаходження формули, що оптимально апроксимує задану емпіричну залежність у використовуваних програмах, є застосування методу найменших квадратів. Якщо задані точки  $x_i$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) і емпірична функція  $y(x)$ , де  $y$  — є ординатою в точках  $x_i$ , тобто:

$$y_i = y(x_i), \quad (19)$$

то в якості апроксимаційної функції знаходять такий вираз  $y'(x)$ , для якого сума квадратів різниць емпіричних значень та обчислених за допомогою апроксимаційних рівнянь є мінімальною, тобто:

$$\Sigma[y'(x_i) - y(x_i)]^2 \rightarrow \min \quad (20)$$

При розв'язуванні цієї задачі без застосування комп'ютерних програм необхідно вдаватися до методів диференційного числення, в результаті чого одержується система алгебраїчних рівнянь, які далеко не завжди легко піддаються вирішенню.

Комп'ютерний метод розв'язання таких задач являє собою ітераційний процес підбору апроксимаційних параметрів і ступеневих експоненційних коефіцієнтів. Слід відзначити, що максимальне число ітерацій  $N$ , які можуть здійснитися програмою в процесі підбору варіантів рішення, дорівнює 1000 ( $N \leq 1000$ ). Оскільки достатнє для знаходження оптимальної апроксимації число ітерацій може бути надто великим, особливо для формули (18), що містить 5 параметрів, які підлягають визначенню, то в деяких випадках програма «недобирає» необхідної кількості ітерацій, що призводить до згаданого вище факту заниженої точності апроксимації. Більш того, в деяких випадках спроба використання таких розрахованих апроксимаційних рівнянь для прогнозування розвитку ізотопно-обмінних процесів не дає адекватних рішень.

Із врахуванням цього при розв'язанні апроксимаційних задач вибір однієї з апроксимаційних формул (13–18) здійснювався в залежності від характеру досліджуваного процесу. При використанні апроксимаційних формул в разі, якщо вони не давали очікуваної точності, застосовувався емпіричний перебір значень апроксимаційних параметрів. Оцінка ефективності знайдених рішень виконувалась шляхом пошуку мінімальних сум квадратів різниць емпіричних значень та обчислених за допомогою апроксимаційних рівнянь.

В результаті, як видно на наведених графіках часової залежності ізотопно-водневого обміну в структурних ОН-позиціях глинистих мінералів (рис. 2, 3), було показано, що апроксимація кінетики ізотопно-обмінних реакцій в їх матричній структурі задовільно описується біекспоненційними виразами типу (21):

$$P_t = A(1 - e^{-k_1 t}) + B(1 - e^{-k_2 t}) \quad (21)$$

де:  $t$  — час (добі),  $P_t$  — частка питомої активності тритію, накопиченої в ОН-позиції мінералу за час  $t$  (Бк/дм<sup>3</sup>),  $A$ ,  $B$  — апроксимаційні параметри;  $k_1$ ,  $k_2$  — константи швидкості ізотопного обміну, які відображають початковий швидкий та другий, більш уповільнений етапи процесу.

Обчислені значення апроксимаційних параметрів та константи швидкості ізотопного обміну наведено в табл. 6.

При досягненні стану ізотопного протій-третієвого обміну, близького до рівноважного, коли час взаємодії глинистого мінералу з середовищем НТО є достатнім для проходження процесу в усіх структурних позиціях, можлива оцінка ступеня його реалізації з використанням коефіцієнта ізотопного обміну  $a$  (3).

За даними експериментальних досліджень, а також враховуючи опубліковані значення адсорбційної ємності досліджених глинистих мінералів (табл. 4), розраховано значення коефіцієнта ізотопного обміну  $a$  для різних структурних позицій каолініту, монтморилоніту та палигорскіту (табл. 5).

**Таблиця 4.** Потенційна атомна адсорбційна ємність глинистих мінералів (Н атом/г) [3, 7]

Мінерал	$C_{surf}$	$C_{inter}$	$C_{struct}$	$C_{total}$
Каолініт	1,28E+21		9,34E+21	1,06E+22
Монтморилоніт	4,00E+21	1,2E+22	1,86E+21	1,79E+22
Палигорскіт	7,00E+21	1,0E+22	1,13E+21	1,81E+22

**Таблиця 5.** Значення коефіцієнта ізотопного обміну  $a$  в структурних ОН-позиціях глинистих мінералів

Мінерал	Каолініт	Монтморилоніт	Палигорскіт
Коефіцієнт ізотопного обміну $a$	0,035	0,551	0,855

З наведених даних досить чітко випливає, що реалізація ємнісного потенціалу в мінералах з різним структурним типом (1:1, 2:1 або стрічково-каналної структури) суттєво залежить від їх структурних особливостей. Найбільш ефективно потенційні можливості до ізотопного обміну реалізуються саме в матриці палигорскіту ( $a = 0,855$ ), де наявність каналів в структурі та велика питома поверхня мінеральних частинок (до  $915 \text{ м}^2/\text{г}$ ) забезпечують найкращий доступ молекул НТО до максимальної кількості реакційних позицій. Відносно в меншій мірі такі можливості реалізуються в монтморилоніті, де транзит молекул НТО в міжшаровому просторі при розбуханні мінералу (збільшення міжпакетної відстані з  $9,6$  до  $28 \text{ \AA}$ ) забезпечує їх доступ до більшої кількості структурних ОН-груп в матриці мінералу ( $a = 0,551$ ). І в зовсім незначній мірі використовуються значні потенційні реакційні позиції в каолініті, де між гексагональними сітками кремній-кисневих тетраєдрів розташовані суцільні сітки октаєдрів з ОН-групами, але ізотопний обмін між ними і ОТ-гідроксилами тритієвої води забезпечується лише за рахунок вібрацій атомів водню в структурних позиціях кристалічної решітки мінералу ( $a = 0,035$ ).

До певної міри процес ізотопного обміну між ОТ-гідроксилами НТО та структурними ОН-групами глинистих мінералів в стаціонарних умовах мало залежить від питомої активності тритію у вихідній воді. Це впливає із значної різниці кількості обмінних позицій в структурі каолініту, монтморилоніту та палигорскіту (табл. 4) та кількості атомів тритію у вірогідних витоках НТО із сховищ РАВ. Так, приміром,  $1 \text{ дм}^3$  НТО з питомою активністю  $1 \text{ МБк}/\text{дм}^3$ , згідно даним, наведеним в таблиці 1, вміщує  $5,62 \cdot 10^{14}$  атомів тритію, в той час як, наприклад,  $1 \text{ грам}$  монтморилоніту має в своїй структурі  $1,8 \cdot 10^{21}$  атомів водню. Але враховуючи імовірнісний та частково зворотний характер процесу ізотопного обміну в системі «глинистий мінерал — НТО» при дещо утрудненому доступі атомів тритію до реакційних місць ємнісний потенціал мінералів реалізується лише частково (табл. 5).

На основі розрахованих параметрів реакцій ізотопного обміну для різних глинистих мінералів може бути обчислено час потенційного досягнення рівноважного стану ( $t_{eq}$ ) між вмістом тритію в структурних ОН-групах та гідроксилами розчину НТО в умовах стаціонарної системи «НТО — глинистий мінерал» (табл. 6).

**Таблиця 6.** Кінетичні параметри ізотопного водневого обміну в ОН-позиціях глинистих мінералів

Мінерал	Параметри рівнянь ізотопного обміну	$t_{eq}$ роки
Каолініт	$P_t = 0,0298(1 - e^{-0,095t}) + 0,019(1 - e^{-0,00068t})$ $R = 0,99$	25
Монтморилоніт	$P_t = 0,3189(1 - e^{-0,1114t}) + 0,46(1 - e^{-0,000195t})$ $R = 0,99$	80–90
Палигорскіт	$P_t = 0,3108(1 - e^{-0,0516t}) + 0,235(1 - e^{-0,0006t})$ $R = 0,99$	30

Для каолініту ймовірний час досягнення рівноважного стану  $t_{eq}$ , згідно отриманим рівнянням часової залежності ізотопного обміну в його структурі, міг би скласти 25 років, для монтморилоніту — 80–90 років, а для палигорскіту близько 30 років.

Разом з тим, для таких радіоізотопів, як тритій, напівперіод розпаду якого становить 12,35 року, оцінка довготривалих ізотопно-обмінних процесів потребує врахування закону радіоактивного розпаду цього ізотопу згідно виразу (22):

$$N_t = N_0 e^{-\lambda t}, \quad (22)$$

де:  $N_0$ ,  $N_t$  — кількість атомів ізотопу на початку процесу та після проходження часу  $t$ ,  
 $\lambda$  — постійна радіоактивного розпаду для даного ізотопу.

Тому пікова концентрація тритію в матричних ОН-позиціях каолініту, монтморилоніту та палигорскіту за рахунок радіоактивного розпаду ізотопу має спостерігатися значно раніше, ніж час вірогідного досягнення рівноважного стану. При питомій активності тритію у вихідній НТО в  $1 \text{ МБк}/\text{дм}^3$ , з якою могли взаємодіяти мінерали, в каолініті

максимум концентрації тритію згідно розрахункам буде спостерігатися через 3 роки. В палигорскіті ця подія може відбутися також через 3 роки, а в монтморилоніті — через 4 роки. Майже повний розпад поглинутого тритію до рівня 10–20 Бк/дм<sup>3</sup> в таких умовах очікується в каолініті через 100–110 років, а в монтморилоніті та палигорскіті — приблизно через 120–130 років.

### Висновки

Кінетика ізотопно-водневих обмінних реакцій в глинистих мінералах з високою достовірністю описується біекспоненційними рівняннями.

Досягнення майже повного рівноважного стану між тритієвою водою, що заповнює порові порожнини та поверхнево адсорбованою водою відбувається за перші години (каоолініт), чи за перші десятки годин (палигорскіт, монтморилоніт).

Більш тривалого часу потребує процес млекулярного НТО → Н<sub>2</sub>О обміну в каналних структурах палигорскіту та в міжшаровому просторі монтморилоніту. Досягнення стану, близького до рівноважного з середовищем НТО в цих структурних позиціях монтморилоніту та палигорскіту відбувається приблизно за 7–10 діб.

Найбільш цікавою, з точки зору довготривалого утримання тритію, є так звана матрична вода, де ізотопний обмін відбувається між структурними ОН-групами мінералів та ОТ-гідроксилами тритієвої води. Цей процес починається практично одночасно із входженням молекул НТО в міжшаровий простір монтморилоніту та канали палигорскіту. Найшвидше ізотопний обмін між структурними ОН-групами матриці мінералів та ОТ-гідроксилами розчину НТО відбувається у перші 30–50 діб. В подальшому процес уповільнюється, але продовжує експоненційно нарощуватися. За 360 діб взаємодії мінералів з НТО відношення питомої активності тритію у матричній воді монтморилоніту та палигорскіту до питомої активності тритію у вихідній тритієвій воді досягає відповідно до 0,35 та 0,29.

Реалізація ємнісного потенціалу в мінералах з різним структурним типом (1:1, 2:1 або стрічково-канальної структури) суттєво залежить від їх структурних особливостей. Найбільш ефективно потенційні можливості до ізотопного обміну реалізуються саме в матриці палигорскіту ( $a = 0,855$ ), де наявність каналів в структурі та велика питома поверхня мінеральних частинок (до 915 м<sup>2</sup>/г) забезпечують найкращий доступ молекул НТО до максимальної кількості реакційних позицій. Відносно в меншій мірі такі можливості реалізуються в монтморилоніті ( $a = 0,551$ ). І в зовсім незначній мірі використовуються значні потенційні реакційні позиції в каолініті ( $a = 0,035$ ).

На основі розрахованих кінетичних параметрів реакцій ізотопного обміну для різних глинистих мінералів обчислено час потенційного досягнення рівноважного стану ( $t_{eq}$ ) між вмістом тритію в структурних ОН-групах та гідроксилами розчину НТО в умовах стаціонарної системи «НТО — глинистий мінерал». Для каолініту ймовірний час досягнення рівноважного стану згідно отриманим рівнянням часової залежності ізотопного обміну в його структурі міг би скласти 25 років, для монтморилоніту — 80–90 років, а для палигорскіту близько 30 років. Але, враховуючи час напіврозпаду тритію, пікова концентрація тритію в матричних ОН-позиціях каолініту, монтморилоніту та палигорскіту за рахунок радіоактивного розпаду ізотопу має спостерігатися значно раніше, ніж час вірогідного досягнення рівноважного стану.

1. Samodurov V.P., Nach-Ali P.F., Baker J.H., Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Kovalenko G.D. Tritium labelling of phyllosilicate reactivity for clay barriers study. // European Journal of Mineralogy. — 2003. v. 15, — P. 231–234.
2. Несмеянов А.Н. Радиохимия. М.: Химия, 1972. — 592 с.
3. Тарасевич Ю.И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: Наук. думка, 1988. — 248 с.
4. Kalinichenko, E.A., Pushkarova, R.A., Fenoll Nach Ali, P. & López-Galindo, A. Tritium accumulation in the structure of some clay minerals // Clay Minerals. — 2002. — 37. — P. 497–508.
5. Samodurov V.P., Nach-Ali P.F., Baker J.H., Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Kovalenko G.D. Tritium labelling of phyllosilicate reactivity for clay barriers study. // European Journal of Mineralogy. — 2003. v. 15, — P. 231–234.;



6. Tritium accumulation and preservation into phyllosilicates and mineral mixtures for environmental protection. Hach-Ali P.F., Baker J.H., Lytovchenko A.S., Pushkarev A.V., Samodurov V.P. et al./ Final Report INTAS Project 2001–2166. — Brussels, Belgium, 2001. — Annexes. — 167 p.
7. A. Lopez-Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, A.V. Pushkarev, A.S. Lytovchenko, J.H. Baker, R.A. Pushkarova Tritium redistribution between water and clay minerals //Applied Clay Science, — 2008, v.39, p. 151–159.

### **Пушкарёв А.В., Приймаченко В.М. ОЦЕНКА КИНЕТИКИ ИЗОТОПНО-ОБМЕННЫХ РЕАКЦИЙ В ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ**

*На основе результатов долговременных экспериментов установлено, что временная зависимость изотопно-обменных реакций между исходной НТО и матричной водой каолинита, монтмориллонита и палыгорскита адекватно с достоверностью  $R = 0,97–0,99$  описывается биекспоненциальными уравнениями вида  $A_t = A(1-e^{-k_1t}) + B(1-e^{-k_2t})$ . Рассчитаны значения коэффициента изотопного обмена  $a$  для структурных ОН-позиций каолинита, монтмориллонита и палыгорскита. Показано, что в каолините, где имеется значительно больше структурных ОН-групп, чем в монтмориллоните и палыгорските, но затруднен доступ ОТ-гидроксильной свободной тритиевой воды к реакционным местам в структуре этого минерала изотопный ОТ → ОН обмен между свободной НТО и матрицей минерала происходит в значительно меньших объемах. С учетом радиоактивного распада трития рассчитано время вероятного достижения пиковых концентраций трития в матричных ОН-позициях каолинита, монтмориллонита и палыгорскита, а также время вероятного распада поглощенного трития до уровня 10–20 Бк/дм<sup>3</sup> после взаимодействия этих минералов с исходной тритиевой водой с удельной активностью трития 1 МБк/дм<sup>3</sup>.*

### **Pushkarev A.V., Priymachenko V.M. ESTIMATION OF THE KINETICS OF THE EXCHANGE-IZOTOPIC REACTIONS IN CLAY MINERALS**

*On the base of the long-term experiments it was determined that temporal dependence of exchange-izotopic reactions between matrix water of clay minerals and initial HTO may be adequate description by be-exponential equation as follows:  $A_t = A(1-e^{-k_1t}) + B(1-e^{-k_2t})$ . with validity as  $R = 0,97–0,99$ . An isotopic exchange coefficient  $a$  for different structural positions of kaolinite, montmorillonite and palygorscite were calculated. It was shown in spite of the fact that much more quantity OH-groups are in kaolinite then they are in montmorillonite and palygorscite but OT-hydroxyls access is more hard to the reaction positions within the mineral structure there is much less exchange between free tritium water and mineral matrix. Probable advance time of tritium peak concentrations in kaolinite, montmorillonite and palygorscite matrix OH-positions was calculated. With use of radioactive decay equation also the probable time of tritium decay to 10–20 Bq/l level when initial HTO being equal 1 MBq/l was evaluated.*