

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.399>

<https://orcid.org/0000-0003-0562-8748>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS FIZINIŲ IR
TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Zita Žukauskaitė

Biosorbentų pritaikymas Cs ir Pu izotopų nustatymui gėlame vandenyje

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija N 003

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2014–2018 metais doktorantūros studijų metu VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Moksliniai vadovai:

Dr. Benedikta Lukšienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003. 2014-10-01 - 2018-06-08).

Dr. Rūta Druteikienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002. 2018-06-09 - 2018-09-30).

Disertacija ginama eksternu.

Mokslinė konsultantė:

dr. Rūta Druteikienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Gynimo taryba:

Pirmininkė – **prof. dr. Edita Baltrėnaitė-Gedienė** (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004).

Nariai:

dr. Asta Judžentienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003),

prof. habil. dr. Jerzy W. Mietelski (Lenkijos mokslų akademijos Henryk Niewodniczański Branduolinės fizikos institutas, gamtos mokslai, fizika, N 002),

dr. Rita Plukienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002),

prof. dr. Vida Vičkačkaitė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2022 m. gruodžio mėn. 1 d. 11 val. VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre, Fizikos instituto posėdžių salėje. Adresas: Savanorių pr. 231, Vilnius, Lietuva, tel. +370 5 266 1640; el. paštas office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Fizinių ir technologijos mokslų centro, Vilniaus universiteto bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.399>

<https://orcid.org/0000-0003-0562-8748>

VILNIUS UNIVERSITY

STATE RESEARCH INSTITUTE CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND
TECHNOLOGY

Zita Žukauskaitė

Application of biosorbents for the determination of Cs and Pu isotopes in freshwater

DOCTORAL DISSERTATION

Natural Sciences,
Chemistry N 003

VILNIUS 2022

This dissertation was written between 2014 and 2018 during doctorate studies at State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology.

Academic supervisors:

Dr. Benedikta Lukšienė (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003. Since 2014-10-01 till 2018-06-08).

Dr. Rūta Druteikienė (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002. Since 2018-06-09 till 2018-09-30).

The dissertation is defended on an external basis.

Academic consultant:

Dr. Rūta Druteikienė (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Dr. Edita Baltrėnaitė-Gedienė (Vilnius Gediminas Technical University, Technical Sciences, Environmental Engineering, T 004).

Members:

Dr. Ata Judžentienė (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry, N 003),

Prof. Habil. Dr. Jerzy W. Mietelski (The Henryk Niewodniczański Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences, Natural Sciences, Physics, N 002),

Dr. Rita Plukienė (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Physics, N 002),

Prof. Dr. Vida Vičkačkaitė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry, N 003).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 11:00 on 1st of December, 2022 in meeting room of the Institute of Physics, Center for Physical Sciences and Technology. Address: Savanoriu ave. 231, Vilnius, Lithuania
Tel. +3705 266 1640; e-mail: office@ftmc.lt

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Center for Physical Sciences and Technology and Vilnius University, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

TURINYS

TURINYS	5
SANTRUMPOS	7
ĮVADAS	8
I. LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1. Radiocezio ir plutonio izotopų atsiradimo aplinkos sanduose priežastys.....	14
1.2. ¹³⁷ Cs ir plutonio izotopų elgsena juos akumuliuojančiuose aplinkos sistemose	26
1.2.1. Plutonio elgsena gamtinėje aplinkoje	27
1.2.2. Cezio elgsena gamtinėje aplinkoje.....	33
1.3. Radiocezio ir plutonio izotopų savitojo ir tūrinio aktyvumų nustatymo metodai	38
1.4. Sorbentų pritaikymas radionuklidų ir sunkiųjų metalų sorbcijai.....	40
II. TYRIMŲ METODIKA	47
2.1. Tiriamieji objektai ir metodika	47
2.1.1. Tiriamieji objektai	47
2.1.2. Sorbentų modifikavimo metodai.....	47
2.1.3. Sorbentų charakterizavimas	48
2.1.4. Radionuklidų aktyvumo koncentracijų nustatymas.....	50
2.1.5. Sorbcijos ir desorbcijos eksperimentai	54
2.2. Reagentai ir tirpalai	55
2.3. Aparatūra.....	56
III. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	57
3.1 Biosorbentų ir vandens telkinių analizinis apibūdinimas	57
3.1.1. Tirimųjų sorbentų ir ežerų vandens elementinė analizė	61
3.1.1.1. Ežerų vandens elementinė analizė	61
3.1.1.2. Sorbentų elementinė analizė	64
3.1.2. Sorbentų sorbcijos gebos ir efektyvumo nustatymas	67
3.1.3. Paviršiaus morfologijos tyrimai.....	69

3.1.4. Paviršiaus plotas ir porų tūris.....	71
3.1.5. Nulinio krūvio taškas.....	72
3.1.6. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija.....	73
3.2. Sorbcijos priklausomybė nuo tirpalo pH vertės	82
3.2.1. K_d koeficiento nustatymas	86
3.3. Kolonėlių eksperimentai.....	89
3.4. Desorbcijos eksperimentai.....	92
3.5. <i>In situ</i> eksperimentai	95
IŠVADOS	101
SUMMARY	102
INTRODUCTION.....	102
MATERIALS AND METHODS	106
RESULTS	114
CONCLUSIONS.....	144
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	145
SANTRAUKA	173
PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS	175

SANTRUMPOS

AE	- (<i>angl. nuclear power plant (NPP)</i>) atominė elektrinė.
FT-IR	- (<i>angl. Fourier transform infrared spectroscopy</i>) Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektroskopija.
AAS	- (<i>angl. Atomic absorption spectroscopy</i>) atominė absorbcinė spektroskopija.
ICP-MS	- (<i>angl. Inductively coupled plasma mass spectrometry</i>) indukuotos plazmos masių spektrometrija.
RBMK-1000	- (<i>rus. РБМК, Реактор Большой Мощности Канальный</i>) didelės galios kanalinis reaktorius.
BWR	- (<i>angl. Boiling water reactor</i>) verdančio vandens reaktorius
TDS	- (<i>angl. Total dissolved solids</i>) bendras ištirpusių kietųjų dalelių kiekis.
SEM	- (<i>angl. Scanning electron microscope</i>) skenuojantis elektroninis mikroskopas.
CEC	- (<i>angl. Cation exchange capacity</i>) katijonų mainų talpa.
FES	- (<i>angl. Frayed edge sites</i>) susidėvėjusios kraštų vietos.
DOC	- (<i>angl. Dissolved organic carbon</i>) ištirpusi organinė anglis.

ĮVADAS

Šių dienų besivystanti pramonė, intensyvi žemės ūkio veikla ir branduolinės energetikos objektų funkcionavimas sudaro prielaidas vis didesnei gamtinės aplinkos taršai sunkiaisiais metalais ir radionuklidais, bei jų pagrindu susidariusių toksiškų junginių atsiradimui įvairiuose gamtos sanduose: atmosferoje, vandenyje, dirvožemyje, augaluose ir gyvūnuose. Gamtinės aplinkos taršą sunkiaisiais metalais lemia žmogaus veikla susijusi su kasyba, metalų gavyba, pramonės atliekų utilizavimu bei nuotekų dumblo, trąšų ir pesticidų naudojimu žemės ūkyje [1]. Tuo tarpu dirbtiniais radionuklidais Lietuvos teritorijos gamtinės sistemos buvo užterštos dėl branduolinio ginklo bandymų 1945–1963 m. ir Černobylio atominės elektrinės avarijos 1986 m. Technogeninių procesų sąlygotos padidintos sunkiųjų metalų, jų junginių, bei radionuklidų koncentracijos šiuo metu stebimos visuose gamtinės aplinkos sanduose: atmosferoje, vandenyje, dirvožemyje, augaluose ir gyvūnuose [2-7].

Dėl globalinių iškritų (radioaktyvių aerozolių iš atmosferos nusėdimo po branduolinio ginklo bandymų) arba iškritų po branduolinių jėgainių bei įrenginių avarių, dirvožemio viršutiniame sluoksnyje, paprastai 0-10 cm sluoksnyje susikaupia ilgaamžiai, pavojingi radiaciniu higieniniu požiūriu radionuklidai – ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{238}Pu ir kt., [8, 9]. Be to, dirvožemis radionuklidais gali būti užteršiamas naudojant ežerų dumblą (sapropelį) dirvožemio tręšimui. 2012 m. ištyrus Juodžio ežero (Vilnius, Lietuva) sapropelinį dumblą, nustatyta, kad jis smarkiai užterštas ilgaamžiais radionuklidais (^{137}Cs , ^{239}Pu , ^{240}Pu) [10]. Dirvožemyje esantys radioaktyvieji izotopai per šaknis patenka į augalus visiškai taip pat kaip ir stabilieji izotopai. Kuo patvariau radionuklidas įsitvirtina dirvožemio struktūroje, tuo mažiau jo pereina į augalus. Skirtingi radionuklidai pereina iš dirvožemio į augalus nevienodai. Patekę į atmosferą, dirvožemį, jūrų vandenį ir kitus vandens telkinius, ilgaamžiai radionuklidai sudaro sąlygas negrįžtamai paveikti aplinką, kuri savo ruožtu gali daryti įtaką žmogaus, floros bei faunos gyvybinių vystymosi ciklų pakitimams.

Pastarųjų dešimtmečių branduolinė veikla verčia susirūpinti antropogeninės kilmės radionuklidų sklaida aplinkoje, išryškina monitoringinių tyrimų svarbą, ypač prieš pradedant veikti naujoms atominėms elektrinėms. Šiuo metu vienas iš svarbiausių mokslinių poreikių yra vandens rezervuarų taršos vertinimo ir veiksmingų bei nebrangių vandens valymo metodų sukūrimas, kurie leistų įvertinti ir, reikalui esant, sumažinti teršalų kiekius iki leistinų koncentracijų, siekiant apsaugoti aplinką ir gyvus

organizmus nuo jų žalingo poveikio. Neorganiniai sorbentai yra vieni iš perspektyviausių, šalinant radionuklidus iš skystųjų terpių. Efektyviam valymui kuriami nauji bei tobulinami įvairūs sintetiniai sorbentai. Tačiau bet dėl didelės jų kainos ir riboto kiekio vis labiau linkstama prie natūralių gamtinių sorbentų, kurie natūraliai egzistuoja gamtoje ir yra atsinaujinantis šaltinis arba susidaro kaip bioatliekos medienos apdirbimo ir maisto pramonėje. Natūralius sorbentus ir bioatliekas bandoma chemiškai ar termiškai modifikuoti ir pritaikyti tiek vandens valymui, tiek ir antropogeninės kilmės radionuklidų koncentravimui.

Darbo tikslas - ištirti ir palyginti radioekologiniu požiūriu svarbių radioelementų Cs ir Pu koncentravimo ir išskyrimo iš vandeninės terpės sąlygas, panaudojant biologinės kilmės medžiagas (biosorbentus) arba cheminiu metodu modifikuotas bioatliekas, bei nustatyti biosorbentų sorbcinę gebą ir panaudojimo perspektyvas aplinkos tyrimams.

Darbo uždaviniai:

1. Įvertinti tiriamųjų natūralių ir modifikuotų biosorbentų sorbcinę gebą.
2. Nustatyti pH įtaką Cs ir Pu izotopų sorbcijai iš vandeninės terpės, naudojant natūralius ir modifikuotus biosorbentus.
3. Nustatyti tiriamųjų sorbentų paviršines funkcines grupes ir radionuklidų prisijungimo mechanizmus.
4. Naudojant siurbimo per kolonėles metodą, optimizuoti plutonio koncentravimo iš gėlo vandens metodą.
5. Nustatyti Cs ir Pu izotopų savitojo aktyvumo vertes vandens baseinų vandenyje, analizių koncentravimui naudojant didžiausios sorbcinės gebos biosorbentus bei palyginti cheminio koncentravimo metodą su koncentravimo metodu naudojant biosorbentus.

Temos aktualumas ir naujumas

Lietuvos teritorijoje buvo ir yra stebima tarša antropogeninės kilmės radionuklidais, atsiradusiais dėl branduolinio ginklo bandymų 1945–1963 m. ir Černobylio atominės elektrinės avarijos 1986 m. Antropogeninės kilmės radionuklidų sklaida aplinkoje išryškina stebėsenos tyrimų svarbą, pradėjus veikti Astravo AE Baltarusijoje, taip pat dėl planuojamų statyti radioaktyviųjų atliekų saugyklų prie Ignalinos AE. Šiuo metu vienas iš svarbiausių poreikių yra greitų ir nebrangių vandens rezervuarų taršos vertinimo metodų sukūrimas. Gamtinės kilmės medžiagų panaudojimas gėlo vandens valymui

siekiant sumažinti teršalų kiekius iki leistinų koncentracijų ir apsaugoti aplinką ir žmogų nuo jų žalingo poveikio, turėtų būti atiteities aplikosaugos uždavinys. Pastaraisiais dešimtmečiais vis augantis visuomenės susirūpinimas, dėl blogėjančios ekologinės aplinkos būklės ir neatsinaujinančių išteklių eikvojimo, skatina kurti analitinius metodus, kurie atitiktų žaliosios chemijos principus. Natūralių/gamtinių biosorbentų ir modifikuotų biosorbentų pritaikymas, radiologiniu požiūriu svarbių branduolinio ciklo elementų, cezio (izotopas ^{137}Cs) ir plutonio (izotopai ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu) nustatymui gėlame vandenyje leidžia pagreitinti analizę ir sumažina jos kaštus, be to, mažiau kenkiama gamtai, nes biosorbentai gaunami iš atsinaujinančių šaltinių ir yra savaime suyrantys. Tinkamai parinkti biosorbentai įgalina efektyviai, greitai ir patikimai nustatyti cezio ir plutonio tūrinio aktyvumo vertes gėlo vandens sistemose. O taip pat, biosorbentai, kaip matrica leidžianti sukoncentruoti elementus iš didelio vandens tūrio, galėtų būti naudojami ir kitų svarbių radioaktyviųjų ir sunkiųjų metalų teršalų, galinčių patekti į aplinką iš branduolinių objektų analizei vandens telkiniuose. Išmatuoti cezio ir plutonio izotopų aktyvumai leidžia įvertinti gamtinės sistemos radioekologinę būseną, prieš pradedant veikti naujoms atominėms elektrinėms.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Pasiūlytas ir pritaikytas cezio ir plutonio izotopų sukoncentravimo iš didelio tūrio (apie 300 l) gėlo vandens naudojant biosorbentus metodus. Metodo privalumai: greitas tiriamųjų analizių sukoncentravimas (trukmė 200 min), naudojamos biologinės kilmės medžiagos - atitinkančios žaliosios chemijos principus, bei sumažinami analizės kaštai ir po analizės susidariusių atliekų kiekis.
2. Ištirta ir palyginta 10-ies sorbentų vidutinė sorbcinė geba jonams pH intervale nuo 3 iki 9 ir sudaryta vidutinės sorbcijos gebos eilė cezio ir plutonio jonams.
3. Nustatytos sorbentų funkcinės grupės dalyvaujančio cheminių ryšių sudaryme su cezio ir plutonio jonais bei nustatyti prisijungimo mechanizmai.
4. Realiomis sąlygomis ištirti ir pritaikyti biosorbentai: natūralios bei modifikuotos samanės ir pjuvenos, nustatytos sąlygos tinkamos cezio ir plutonio jonų nustatymui gėlame vandenyje bei surasti efektyviausi sorbentai cezio ir plutonio jonų sorbcijai.

Disertacijos struktūra

Disertacija parašyta lietuvių kalba, ją sudaro įvadas, 3 pagrindiniai skyriai: 1) literatūros apžvalga, 2) eksperimentų metodika, 3) eksperimentinių tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, išvados, literatūros sąrašas bei mokslinių publikacijų sąrašas. Disertacijoje yra pateikta **15** lentelių ir **37** paveikslai. Literatūros sąrašė cituoti **282** literatūros šaltiniai.

Publikacijos

Disertacijos medžiaga publikuota 3-juose Clarivate Analytics Web of Science leidiniuose, bei tyrimo rezultatai pristatyti 9-iose nacionalinėse ir tarptautinėse konferencijose. Taip pat doktorantūros studijų metu prisidėta rašant straipsnius ir rengiant pranešimus kitomis nei disertacija temomis, bei taip pat buvo prisidėta ir rengiant monografiją.

Straipsniai recenzuojamuose žurnaluose disertacijos tema:

1. B. Lukšienė, **Z. Žukauskaitė**, N. Tarasiuk, E. Maceika, V. Filistovič, Š. Buivydas, L. Nedzveckienė, D. Jasinevičienė. Investigation of ¹³⁷Cs and plutonium isotope sorption–desorption in bio- and synthetic materials. Lithuanian Journal of Physics, 56(2) (2016) 111–123, doi:10.3952/physics.v56i2.3307
2. **Z. Žukauskaitė**, B. Lukšienė, V. Filistovič, N. Tarasiuk, E. Maceika, L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, Experimental and modelling studies of radiocesium sorption/desorption processes in the fixed-bed moss column, Journal of Environmental Radioactivity, 203 (2019) 1-7, doi:10.1016/j.jenvrad.2019.02.007
3. **Z. Žukauskaitė**, R. Druteikienė, N. Tarasiuk, S. Tautkus, G. Niaura, I. Ignatjev, A. Baltušnikas, M. Konstantinova, E. Maceika, L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, Š. Buivydas, D. Jasinevičienė, R. Gvozdaite, Separation of anthropogenic radionuclides from aqueous environment using raw and modified biosorbents, Journal of Environmental Radioactivity, 244–245 (2022) 106829, doi:10.1016/j.jenvrad.2022.106829

Pranešimų tezės mokslinėse konferencijose disertacijos tema:

1. Chemistry and chemical technology 2015: International conference of Lithuanian Chemical Society, dedicated to Professor Vitas Daukšas on his 80th birth anniversary, January 23, 2015, Vilnius, Lithuania. **Z.**

- Žukauskaitė, B.** Lukšienė, N. Tarasiuk, E. Maceika, S. Tautkus. Application of bioand synthetic materials for ^{137}Cs sorption from aqueous medium.
2. Openreadings 2015: 58th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, March 24-27, 2015, Vilnius, Lithuania. **Z. Žukauskaitė,** B. Lukšienė, N. Tarasiuk, E. Maceika. Study of radiocesium and plutonium sorption-desorption processes applying bio- and synthetic materials.
 3. FizTeCh2015: 5-oji Fizinių ir technologijos mokslų centro: doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, October 22-23, 2015, Vilnius, Lithuania. **Z. Žukauskaitė,** B. Lukšienė, N. Tarasiuk. Plutonio izotopų sukonzentravimo iš natūralių vandens telkinių metodai. 5-oji doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija „FizTech2015“. Vilnius, Lietuva, (2015).
 4. Openreadings 2016: 59th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences, March 15-18, 2016, Vilnius, Lithuania. **Z. Žukauskaitė,** B. Lukšienė. Peculiarities of ^{238}Pu and $^{239,240}\text{Pu}$ assessment in fresh water systems.
 5. Chemistry and chemical technology 2016: International conference of Lithuanian Society of Chemistry, April 28-29, 2016, Vilnius, Lithuania. **Z. Žukauskaitė,** B. Lukšienė, N. Tarasiuk, L. Nedzveckienė, Š. Buivydas. Electrodeposition application to the sample preparation for plutonium determination.
 6. FizTeCh2016: 6-oji Fizinių ir technologijos mokslų centro: doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, October 26-27, 2016, Vilnius Lithuania. **Z. Žukauskaitė,** B. Lukšienė. Plutonio oksidacijos laipsnių kaita vandens sistemose.
 7. II international conference on radioecological concentration processes: (50 years later): November 6-9, 2016, Seville, Spain. **Z. Žukauskaitė,** B. Lukšienė, V. Filistovič, E. Maceika, L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, N. Tarasyuk. Biosorption of ^{137}Cs from lake water by moss: column experiments and modeling
 8. RAD 2017: The Fifth International Conference on Radiation and Applications in Various Fields of Research, June 12-16, 2017, Budva, Juodkalnija. **Z. Žukauskaitė,** B. Lukšienė, V. Filistovič, E. Maceika, N. Tarasiuk. Mosses as potential biosorbent for ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ sorption and modelling.

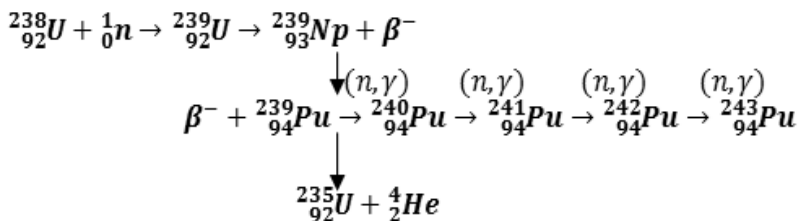
9. FizTech2017: 7-oji Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija, October 24-25, 2017, Vilnius, Lithuania. **Z. Žukauskaitė**, B. Lukšienė, N. Tarasiuk. Biosorbentų metodo taikymas tiriant ^{137}Cs ir plutonio izotopų koncentracijas gėlo vandens sistemose.

I. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Radiocezio ir plutonio izotopų atsiradimo aplinkos sanduose priežastys

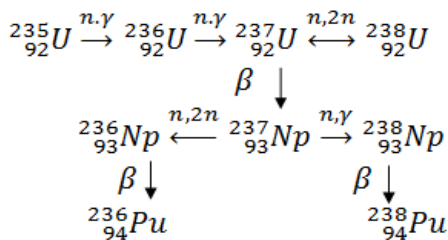
Radionuklidai, tokie kaip ^{137}Cs ir plutonio izotopai (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{242}Pu , ^{244}Pu) gamtinėje aplinkoje natūraliai neegzistuoja. Plutonis susidaro branduoliniuose reaktoriuose ir naudojamas branduoliniuose ginkluose, o radioaktyvusis ^{137}Cs yra branduolių dalijimosi produktas, tad bet koks jų kiekio gamtinėje aplinkoje padidėjimas gali būti siejamas su branduolinio ginklo bandymais, atominių elektrinių avarijomis ir netinkamu panaudoto branduolinio kuro saugojimu.

Plutonio susidarymas branduoliniame reaktoriuje pateiktas 1-2 paveiksluose. Branduoliniame reaktoriuje ^{238}U sugauna lėtusius neutronus ir virsta į ^{239}U tada skyla į ^{239}Np , o šis paskui gali virsti į ^{239}Pu , kuris toliau virsta kitais plutonio izotopais arba skyla ^{235}U .



1 pav. Plutonio izotopų susidarymas iš ^{238}U branduoliniame reaktoriuje [11,12].

Reaktoriuose ^{238}Pu susidaro, dėl tokios branduolinių reakcijų sekos:



2 pav. ^{238}Pu susidarymo reaktoriuje branduolinių reakcijų seka [13].

Reaktoriuje esantis ^{235}U sugauna neutronus ir taip susidaro didesnės masės urano izotopai, pavyzdžiui, ^{236}U , ^{237}U ir ^{238}U . Vykstant β skilimui ^{237}U virsta ^{237}Np , kuris toliau vykstant neutronų pagavos reakcijai virsta į ^{238}Np , o

šis, vykstant beta skilimui į ^{238}Pu . Taip pat ^{238}Pu gali susidaryti ir iš ^{241}Pu , kuris susidaro iš ^{238}U (1 pav.). Vykstant ^{241}Pu beta skilimui susidaro ^{241}Am , kuris pagavęs neutroną virsta ^{242}Am , o šis vykstant beta skilimui virsta ^{242}Cm , kuris dėl alfa skilimo virsta ^{238}Pu .

Pagrindiniai antropogeninės kilmės radionuklidų šaltiniai gamtoje yra:

- Branduolinių ginklų bandymai,
- Atominių elektrinių avarijos (Černobylio AE ir Fukušimos AE),
- Įrenginių su branduoliniais reaktoriais avarijos (povandeniniai laivai, palydovai)
- Netinkamas radioaktyviųjų atliekų saugojimas ir laidojimas.

Antžeminiai branduolinio ginklo bandymai vyko 1945 - 1963 metais, požeminiai ir povandeniniai branduolinio ginklo bandymai vyko iki 1989 metų [14]. Kariniais tikslais branduolinis ginklas buvo panaudotas tik du kartus antro pasaulinio karo pabaigoje. 1945 m. JAV numetė branduolinę bombą virš Japonijos miesto Hirošimos, o antrą bombą, po trijų dienų numetė ant Nagasakio. Po Antrojo pasaulinio karo branduolinės bombos apie du tūkstančius kartų naudotos tik bandymams ir galios demonstravimui šešiose šalyse (JAV, Rusija, Prancūzija, Jungtinė Karalystė, Kinija, Šiaurės Korėja) [15].

Branduolinio ginklo bandymai buvo vykdomi atmosferoje, po žeme ir po vandeniui. Didžiausią įtaką atmosferos ir žemės paviršiaus užterštumui turėjo branduolinio ginklo bandymai atmosferoje. Didžioji dalis branduolinio ginklo bandymų buvo atlikti šiauriniame pusrutulyje (Maršalo salose, Naujojoje Žemėje, Semipalatinske, Gobio dykumoje ir t.t.), esančiose branduolinio ginklo bandymo poligonuose, tad čia ir buvo pastebėtas didžiausias užterštumas radionuklidais [16]. Tačiau vykstant oro masių maišymuisi, pernašai ir radionuklidų iškritimui su įvairiais krituliais, radionuklidai pasklido po visą šiaurinę Žemės rutulio dalį ir tik nedidelė dalis pateko į pietinę dalį [14].

Labai didelis radionuklidų kiekis į aplinką pateko po Černobylio AE avarijos 1986 metų balandžio 26 d. Jos metu į aplinką pateko $6,7 \times 10^{18}$ Bq radioaktyviųjų izotopų (^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Pu , ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{89}Sr , ^{90}Sr , ^{133}Xe , ^{131}I , ^{85}Kr , ^{132}Te , ^{140}Ba , ^{95}Zr , ^{99}Mo , ^{103}Ru , ^{106}Ru , ^{141}Ce , ^{144}Ce , ^{239}Np , ^{242}Cm) [24].

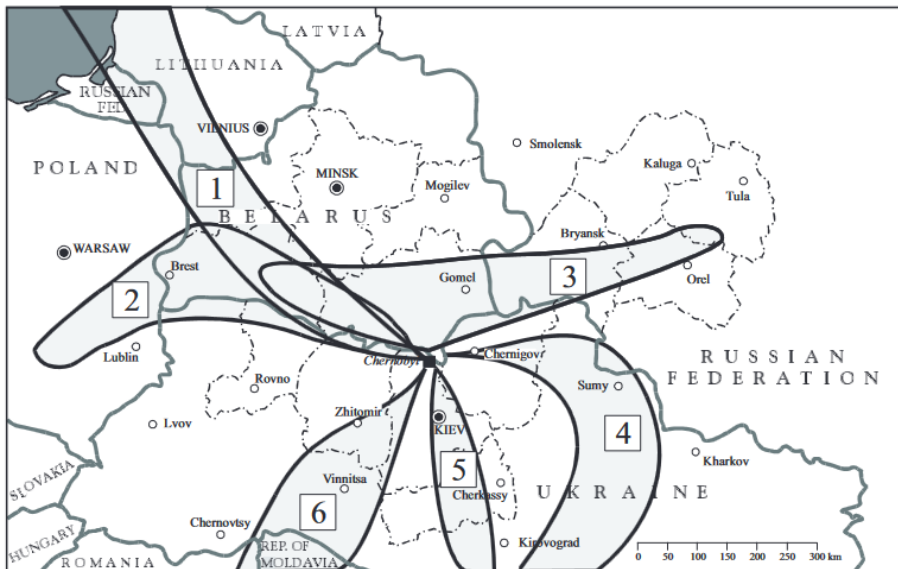
Cezio ir plutonio izotopų, patekusių į aplinką po branduolinių bandymų ir branduolinių objektų avarių, aktyvumai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Radionuklidų aktyvumai patekę į aplinką po branduolinių bandymų ir branduolinių objektų avarijų.

	Radionuklidų aktyvumai, Bq				
	²³⁸ Pu	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Pu	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs
Branduolinio ginklo bandymai [14-17]	$3,3 \times 10^{14}$	$1,0 \times 10^{15}$	$1,4 \times 10^{17}$	$<1 \times 10^{14}$	$9,5 \times 10^{17}$
Černobylio AE avarija [18]	$1,0 \times 10^{15}$	$2,1 \times 10^{15}$	$1,7 \times 10^{17}$	$1,7 \times 10^{17}$	$2,8 \times 10^{17}$
Fukušimos AE avarija		$1,0-2,4 \times 10^9$ [19]	$1,1-2,6 \times 10^{11}$ [19]	$6,6-13,8 \times 10^{15}$ [22]	$20,1-53,1 \times 10^{15}$ [21] $6,5-13,6 \times 10^{15}$ [20, 22]
Palydovo SNAP-9A avarija [23]	$6,3 \times 10^{14}$	-	-	-	-

Černobylio AE ketvirtojo reaktoriaus bloko sproginimo metu elektrinės teritorijoje buvo išmėtyta daug radioaktyvaus grafito ir apie 7 tonas branduolinio kuro, o radioaktyvus debesis pakilo net į 1,5 km aukštį ir radioaktyvios medžiagos pasklido po visą Europą [25-28].

Radioaktyvaus debesies judėjimas Europoje po Černobylio AE avarijos 1986 m. balandžio 26 – gegužės 4 dienomis pateiktas 3 paveiksle.



3 pav. Radioaktyvaus debesies judėjimas po Černobylio AE avarijos 1986 m. balandžio 26 – gegužės 4 d [14, 29].

Išmetimai iš reaktoriaus truko apie 10 dienų. Tomis dienomis vėjas dažnai keitė kryptį, todėl radioaktyvus debesis sklido įvairiomis kryptimis.

Pirmąją dieną, išmesti iš reaktoriaus, radionuklidai buvo nešami vakarų kryptimi (2 pėdsakas), o kitomis dienomis vėjui pakeitus kryptį į šiaurės vakarus (1 pėdsakas) ir į rytus Gomelio, Briansko ir Oriolo kryptimi (3 pėdsakas). Ukrainos dalis į pietus nuo Černobylio buvo užteršta po balandžio 28 d. (4, 5, 6 pėdsakai).

Radioaktyviosios iškritos iš Černobylio pasiekė ir Lietuvos teritoriją. 1991 m. atliktų antžeminių spektrometrinių tyrimų metu buvo nustatytas dirvožemio užteršimo ^{137}Cs netolygumas. „Dėmių“ dydis buvo nuo kelių kvadratinų metrų iki kelių kvadratinų kilometrų [26]. Labiausiai buvo užterštos Pietų, Pietvakarių ir Vakarų Lietuvos žemės (4 pav.), Kuršių marios ir Baltijos jūra.

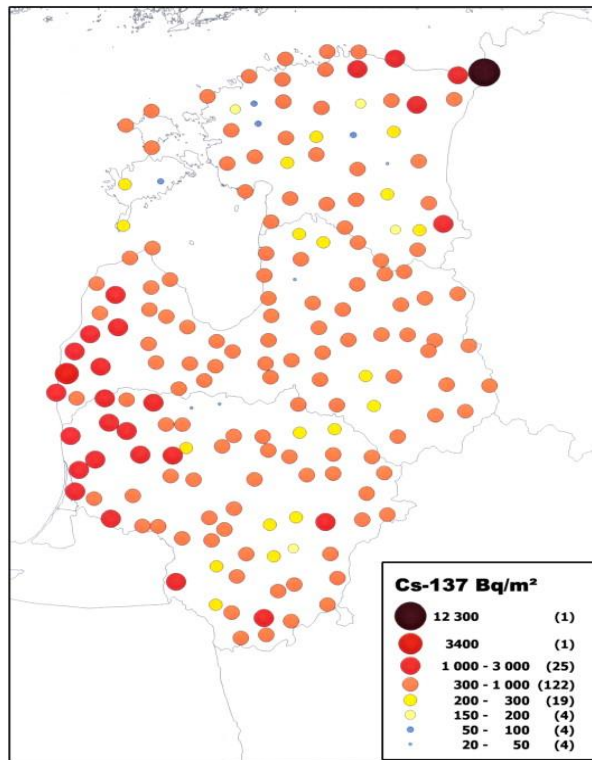


4 pav. ^{137}Cs iškritų tankio pasiskirstymas Lietuvos teritorijoje 1991 [26].

Kai kuriose vietose ^{137}Cs iškritų tankis grunte buvo iki $5,2 \text{ kBq/m}^2$. 1999 – 2002 m. Baltijos jūros priekrantės zonos ir Kuršių marių dugno nuosėdų užteršimas radioaktyviuoju ceziu buvo atitinkamai 102 Bq/kg ir 210 Bq/kg [30]. 2000–2009 m. Baltijos jūros priekrantėje ties Juodkrante ^{137}Cs tūrinis aktyvumas kito nuo 32 iki 94 Bq/m^3 , vidutinis šio radionuklido tūrinis aktyvumas per pastaruosius šešerius metus sumažėjo nuo 66 iki 40 Bq/m^3 [31].

Vieni svarbiausių dirbtinės kilmės radionuklidų, patekusių į Baltijos jūrą, yra ^{137}Cs ir ^{90}Sr . Bendrasis įvertintas ^{137}Cs iškritų kiekis jūroje, atsiradęs dėl branduolinio ginklo bandymų, yra 800 TBq , ^{90}Sr – 500 TBq [32]. Iki 1986

m. balandžio 26 d. ^{137}Cs vidutinis tūrinis aktyvumas Baltijos jūros paviršiniame vandenyje buvo 12 Bq/m^3 , ^{90}Sr – 24 Bq/m^3 [33]. Po Černobylio AE avarijos su atmosferinėmis iškritomis į jūrą pateko nuo 4100 TBq iki 5100 TBq ^{137}Cs ir 80 TBq ^{90}Sr [32]. Remiantis literatūros duomenimis [34], su Černobylio AE avarijos iškritomis į Baltijos jūrą patekusių ^{137}Cs ir ^{90}Sr kiekiai sudarė atitinkamai 82% ir 13% nuo visų į aplinką patekusių radionuklidų kiekio. Baltijos jūros vandens buvo užteršti ^{137}Cs gana netolygiai. Didžiausias tūrinis aktyvumas buvo šiaurinėje Baltijos jūros dalyje, o mažiausias – pietinėje [33]. Realus Baltijos jūros vandens savivalos procesas prasidėjo 1989 m., kai ^{137}Cs tūrinis aktyvumas visoje jūros akvatorijoje tapo apytikriai lygus 150 Bq/m^3 [32, 35].

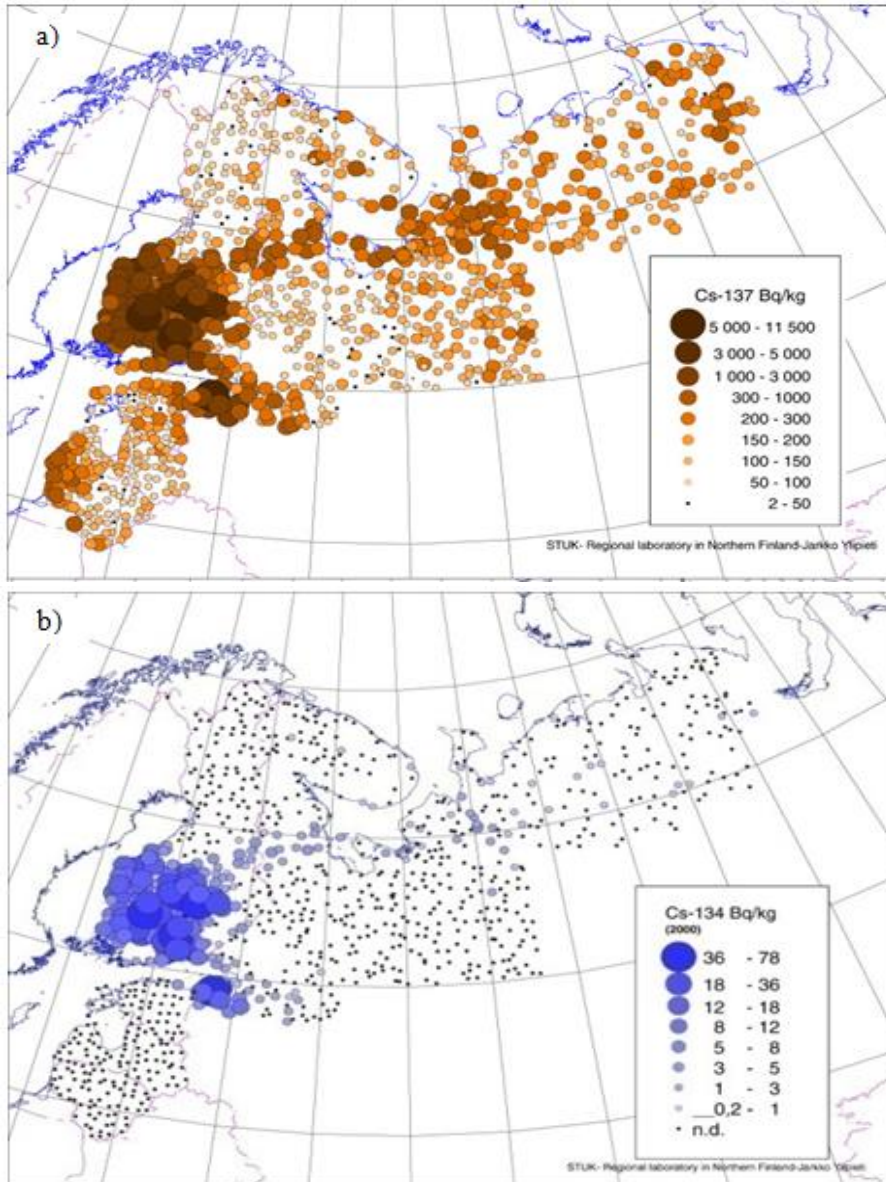


5 pav. ^{137}Cs iškritų tankis (Bq/m^2) 0-3 cm humuso sluoksniuose Baltijos jūros šalyse – Lietuvoje, Latvijoje ir Estijoje, 2003 metais [25].

5 paveiksle pateiktas dirvožemio užterštumo radioaktyviuoju ceziu tankis Baltijos jūros šalyse. Tirtas 0-3 cm humuso sluoksnis. Ylipieti ir kt., 2008 [25] įvertino vidutinius iškritų tankius trijose Baltijos regiono šalyse. Nustatė, kad Estijoje vidutinis ^{137}Cs iškritų tankis buvo 550 Bq/m^2 , Latvijoje - 630 Bq/m^2 , o Lietuvoje - 720 Bq/m^2 . Černobylio AE avarija labiausiai paveikė šiaurės

rytinę Estijos dalį, o išskirtinai didelė, vertė 12300 Bq/m² skaičiuojant vidurkį Estijai, nebuvo įskaityta.

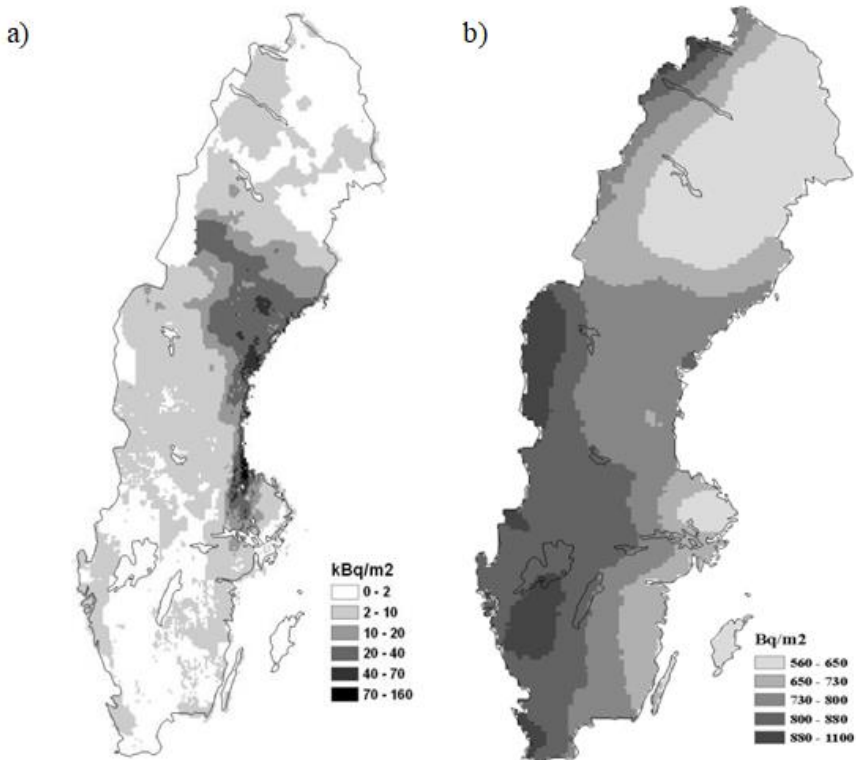
6 paveiksle pateiktos ¹³⁴Cs ir ¹³⁷Cs savitojo aktyvumo vertės išmatuotos 2000 - 2003 metais 0-3 cm humuso sluoksniuose Suomijoje, šiaurės vakarinėje Rusijos dalyje ir Baltijos jūros šalyse.



6 pav. ¹³⁷Cs (a) ir ¹³⁴Cs (b) savitasis aktyvumas (Bq/kg) 0-3 cm humuso sluoksniuose Suomijoje, šiaurės vakarinėje Rusijos dalyje ir Baltijos jūros šalyse, 2000 - 2003 metais [25].

Bandiniuose nebuvo aptikta jokių kitų γ -spindulių radionuklidų, tiksliai keliuose bandiniuose buvo nustatyti nedideli ^{60}Co , ^{125}Sb ir ^{154}Eu kiekiai. Vidutinė ^{137}Cs savitojo aktyvumo vertė buvo maža ir santykinai pastovi tirtuose regionuose. Dideli skirtumai pietų Suomijoje ir šiaurės vakarinėje Rusijos srityje, rodo netolygias Černobylio avarijos iškritas, tokia pati tendencija stebima ir ^{134}Cs atveju. Šiaurės rytinėje Estijos dalyje ^{137}Cs savitasis aktyvumas kito nuo 29 iki 5300 Bq/kg, o Pietų Suomijoje savitojo aktyvumo vertės buvo didesnės 55 - 11500 Bq/kg [25].

7 paveiksle pateikti branduolinių ginklų bandymų ir Černobylio AE iškritų tankis Švedijoje. Vidutinis ^{137}Cs iškritų tankis branduolinių ginklų bandymų metu buvo 1850 Bq/m², o koreguotas 2003 metams 748 Bq/m². Didžiausias ^{137}Cs iškritų tankis (virš 100 kBq/m²) po Černobylio AE avarijos nustatytas rytinėje Švedijos dalyje besiribojančioje su Baltijos jūra.



7 pav. ^{137}Cs iškritų tankis (kBq/m²) Švedijoje po Černobylio (AE) (a) ir koreguotas 2003 metų birželio mėnesiui ^{137}Cs iškritų tankis (Bq/m²) po branduolinių bandymų (b) [36].

Dar viena atominės elektrinės avarija įvyko Japonijoje, Fukušimos prefektūroje [37]. Po 2011 m. kovo 11 d. žemės drebėjimo ir po jo kilusio

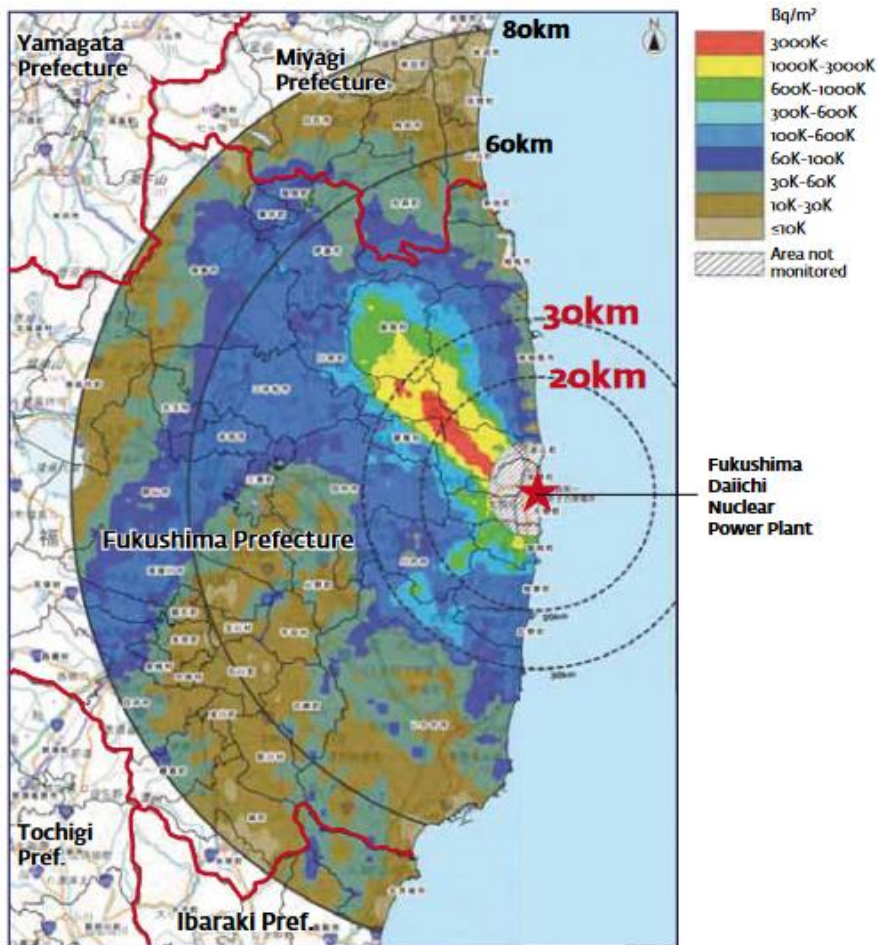
cunamio sutriko reaktorių aušinimas, pradėjo kilti temperatūra ir slėgis, dėl to įvyko sprogimas blokuose. Juos aušinant į vandenyną buvo išleistas anksčiau elektrinėje saugomas, šiek tiek radioaktyvus vanduo, o tapęs labai radioaktyviu aušinimui naudotas vanduo iš rūšių buvo perpumpuotas į jo buvusias talpyklas [37, 38]. Avarijos metu Fukušimos AE į orą ir vandenyną pateko didelis kiekis radioaktyvių medžiagų [39-42]. Apskaičiuota, kad po Fukušimos AE avarijos į aplinką patekusio ^{137}Cs kiekis svyruoja nuo 7 iki 20 PBq [40, 43].

Remiantis skirtingais literatūros duomenimis Fukušimos AE avarijos metu į vandenyną buvo išleista 0,94-3,5 PBq ^{134}Cs , 0,94-3,6 PBq ^{137}Cs ir $1,1 \times 10^{16}$ Bq ^{131}I . Taip pat buvo nustatyta, kad 2011 metu kovo mėnesio 12 - 31 dienomis į orą pateko po 5×10^{17} Bq ^{131}I ir inertinių dujų ir po 1×10^{16} Bq ^{134}Cs ir ^{137}Cs [44-47]. Taip pat buvo apskaičiuota, kad be radiocezio, po avarijos į aplinką pateko ir plutonio izotopai: maždaug apie $1,0-6,4 \times 10^9$ Bq $^{239+240}\text{Pu}$ [19, 48]. Yamamoto ir kt., 2014 [49]; Sakaguchi ir kt., 2014 [50]; Zheng ir kt., 2012, 2013 [19, 48] nustatė, kad aplinkoje taip pat yra labai nedideli kiekiai aktinoidų atsiradusių dėl Fukušimos AE avarijos. Apskaičiuota, kad iš Fukušimos AE į aplinką patekusio U ir Pu kiekiai yra atitinkamai tik apie $6,1 \times 10^{-5}$ ir $2,0 \times 10^{-5}\%$ nuo pradinio reaktoriaus aktyviosios zonos aktyvumo [48, 50].

Nustatyta, kad Pu izotopų savitasis aktyvumas paviršiniuose dirvožemiuose, esančiuose netoli Fukušimos AE, kito nuo 0,003 iki 3,924 Bq/kg [49, 51]. Kurihara ir kt., (2020) [51] dirvožemio mėginiuose (AQC) ir ryžių lauke Ottozavoje (OTZ), Okumos mieste, maždaug 4 km atstumu nuo atominės elektrinės, aptiko Pu kietųjų dalelių, susijusių su radiocezio turinčiomis mikrodalelėmis (CsMP), kurios susidarė reaktoriuje ir pateko į aplinką iš Fukušimos atominės elektrinės reaktoriaus jam išsilydžius. Cs-pollucito pagrindo CsMP dalelės turi pavienes U(IV)O_2 nanodaleles, kurių dydis ≤ 10 nm, iš kurių viena yra praturtinta Pu. Nustatyta, kad radiocezio turinčių mikrodalelių $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ir $^{242}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ izotopų santykis yra atitinkamai $\sim 0,0193$, $\sim 0,347$ ir $\sim 0,065$, o tai atitinka apskaičiuotus apšvitintų kuro elementų fragmentų iš Fukušimos AE izotopinius santykius.

8 paveiksle pateikta ^{134}Cs ir ^{137}Cs iškritų tankis (Bq/m^2) dirvožemyje 80 km atstumu nuo Fukušimos AE. Dirvožemio ^{137}Cs iškritų tankis, didesnis nei $1000 \text{ kBq}/\text{m}^2$, nurodytas raudona ir geltona spalva, tęsiasi apie 40 km nuo Fukušimos AE, ypač šiaurės vakarų kryptimi [52]. Tam įtakos turėjo trys veiksniai: [21] 1) didžiausi radioaktyvių medžiagų išmetimai, vyko 2011 m. kovo 14–15 d., 2) vėjo kryptis tomis dienomis buvo į šiaurės vakarus nuo

Fukušimos, ir 3) krituliai, iškritę virš Fukušimos teritorijos, dėl kurių ^{137}Cs ir kiti radionuklidai buvo pašalinti iš sklindančio radioaktyvaus debesies.



8 pav. ^{134}Cs ir ^{137}Cs iškritų tankis dirvožemyje 80 km atstumu nuo Fukušimos AE. Atsižvelgiant į radioktyvųjį skilimą duomenys, koreguoti 2011 m. liepos 2 d. [52].

Prieš Fukušimos atominės elektrinės avariją ^{137}Cs tūrinio aktyvumo vertės jūros vandenyje prie Rytų Japonijos siekė 1–3 Bq/m³ [53]. Tačiau po AE išmatuotas ^{137}Cs tūrinio aktyvumo vertės 30 km perimetru nuo Fukušimos AE viršėjo 104 Bq/m³ (10 Bq/l) ir artimiausioje aplinkoje siekė $6,8 \times 10^7$ Bq/m³ (68000 Bq/l) mažiau nei 500 m atstumu nuo AE 2011 m. balandžio pradžioje [46]. Tuo tarpu Oikawa ir kt., 2013 [54], paskelbė duomenis, kad po Fukušimos AE avarijos ^{137}Cs tūrinis aktyvumas paviršiniuose jūros vandenyse padidėjo keliomis eilėmis. 2011 m. balandžio 15 d. buvo nustatyta 186 Bq/l,

maždaug už 30 km nuo avarijos vietos, kai ^{137}Cs tūrinis aktyvumas iki avarijos siekė $1,6 \pm 0,3$ mBq/l (2006–2010 m. duomenų apie radiocezio tūrinį aktyvumą prie Fukušimos krantų vidurkis) [54, 55]. 2018 m. birželio mėn. duomenimis, aritmetinis ^{137}Cs tūrinio aktyvumo vidurkis paviršiniame jūros vandenyje buvo $2,3 \pm 0,3$ mBq/l Miyagi, Fukušima 1 ir 2, bei Ibaraki vietovėse, netoli atominės elektrinės [56]. Oikawa ir kt., 2013 [54], Kumamoto ir kt., (2019) [55], Kesakabe ir Takata, (2020) [56] gauti tyrimų duomenys atitinka Behrens ir kt., (2012) [57] modeliuojant gautus duomenis. Remiantis modeliavimu, dėl galimos ^{137}Cs sklaidos vandenyno srovėse ir praskiedimo, radioaktyvumas jūros vandenyje prie Fukušimos per pirmuosius dvejus metus po avarijos turėjo sumažėti iki 10 Bq/m^3 , o po to per 4–7 metus palaipsniui sumažėti iki $1\text{--}2 \text{ Bq/m}^3$.

Dar vienas galimas radioaktyviosios taršos šaltinis yra įrenginiai su branduoliniais generatoriais ar reaktoriais: tokie kaip kosminiai palydovai ir povandeniniai laivai. 1964 metais įvyko Jungtinių Amerikos Valstijų paleisto palydovo SNAP-9A, turėjusio radioterminį generatorių avarija. Kadangi jis nebuvo sukurtas saugiai atlaikyti pakartotinį patekimą į atmosferą, todėl besileisdamas palydovas sudegė virš Madagaskaro viršutiniame atmosferos sluoksnyje. Šios avarijos metu į atmosferą galėjo patekti $6,3 \times 10^{14} \text{ Bq } ^{238}\text{Pu}$, manoma, kad tai galėjo būti $\sim 1 \text{ kg}$ [23]. Raaf ir kt., (2017) [23] publikavo 2012 metų tyrimų rezultatus, kurių tikslas, buvo nustatyti plutonio izotopus atsiradusius Madagaskare po 1964 metų palydovo avarijos. Buvo nustatyta, kad $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ aktyvumų santykiai (koreguoti 1970 metams) nustatyti Madagaskaro pelkėse, kito nuo 0,08 iki 0,27, o vidutinė vertė siekė 0,16. $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ aktyvumų santykis yra šiek tiek mažesnis nei kitose Pietryčių Afrikos šalyse. Žinant, kad globalinių iškritų $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ aktyvumų santykis yra 0,025 paskelbė prielaidą, kad 80 % ^{238}Pu iškritų Madagaskare yra atsiradę, dėl palydovo SNAP-9A avarijos.

Atomų ar aktyvumo verčių santykiai naudojami radioaktyviųjų šaltinių identifikavimui $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ [58], $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ [23] ir $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ [59]. Yra žinoma, kad plutonio izotopinė sudėtis priklauso nuo šaltinio tipo. Branduoliniuose reaktoriuose susidariusio plutonio izotopinis santykis kinta nuo 0,06 iki 0,65, priklausomai nuo kuro elementų apšvitinimo sąlygų [60]. Branduoliniame kure izotopinis santykis didėja, didėjant kuro išdegimo laipsniui, nes susidaro aukštesnės atominės masės izotopai. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomų santykis, BWR reaktoriui yra 0,4 [61], pvz: Fukušimos AE, aktyvumų santykis apie 18 MWd/kg išdegimo yra apie 0,347. Tuo tarpu modeliuojant apskaičiuoti RBMK-1000 reaktoriaus, veikusio Černobylio AE, $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ ir $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ izotopų aktyvumų santykiai esant 10 MWd/kg

išdegimui yra maždaug atitinkamai lygūs 0,2-0,5 ir 1-2,5, santykis priklauso nuo kuro išdegimo laipsnio ir kuro vietos reaktoriuje [62]. Branduoliniuose ginkluose naudojamas didesnio sodrinimo plutonis, o jo izotopinis santykis yra maždaug 0,05 [63]. Po atmosferinių branduolinio ginklo bandymų vidutinis globalinių iškritų $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomų santykis yra apie 0,18 [64-69, 74]. Šis santykis priklauso nuo branduolinių ginklų konstrukcijos ir išėigos, pavyzdžiui, netoli Nevados bandymų vietos $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomų santykis yra apie 0,0304 [70], tuo tarpu Ramiojo vandenyno šiaurėje paimtų vandens ir dugno nuosėdų bandinių $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomų santykis kinta nuo 0,19 iki 0,34 [71]. Buvo nustatyta, kad $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ izotopinis santykis po Fukušimos AE, buvo maždaug 0,341 [72]. Be to, Fukušimos avarijai priskiriamas didelis $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomų santykis (0,31–0,37), nustatytas miško paklotės mėginiuose surinktuose Fukušimos miškuose po Fukušimos AE avarijos [49].

Žinant, kad įvairiems taršos šaltiniams yra būdinga skirtinga izotopinė sudėtis, naudojant tam tikrų izotopų santykius galima tiksliai identifikuoti taršos šaltinį, apskaičiuoti iškritų tankį (aktyvumus tenkančius kvadratinam metrui) ar stebėti užteršto vandens ar nuosėdų migraciją.

2 lentelė. Cezio ir plutonio izotopiniai santykiai, nusakantys taršos šaltinį.

Izotopinis santykis	Globalinės iškritos	Černobylio AE avarija
$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	0,037 [73], 0,024-0,041 [75], 0,026 [81]	>0,3 [76, 77], 0,47 [81]
$^{239+240}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$	30 [80]	-
$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ (atomų santykis)	0,18 [64, 65, 67, 74]	0,4-0,6 [59]
$^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$	0,018 (1987) [73], 0,034±0,006 (2007) [79], 0,038±0,004 (2009-08-01) [78]	0,0124±0,0016 (2009-08-01) [78]
$^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$	26,2 (2009-08-01) [78], 36 (1995-07-01) [80]	-

2 lentelėje pateikti dažniausiai naudojami radionuklidų aktyvumų izotopiniai santykiai - $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ ir $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomų santykis, bei vertės kurios atitinka globalines iškritas ir Černobylio AE avarijos šaltinį.

Vakarų Europoje plutonio iškritų buvo mažai, todėl bet koks papildomas ^{137}Cs indėlis, gautas iš Černobylio AE avarijos sumažina $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$

santykį dirvožemyje (izotopiniai santykiai $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ ir $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ turi būti apskaičiuojami atsižvelgiant į konkrečią datą, nes ^{137}Cs pusėjimo trukmė yra 30 metų) [79]. $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ izotopinis santykis kito nuo 0,018 [73] 1987 metais iki 0,038 [81] 2009 rugpjūčio 1 d., tai rodo, kad iškritos yra globalinės kilmės, o $^{239+240}\text{Pu}/^{137}\text{Cs}$ izotopinis santykis lygus 0,0124 [81] 2009 rugpjūčio 1 d. rodo, kad iškritos yra atsiradusios, dėl Černobylio atominės elektrinės avarijos. Šis santykis didėja, nes mažėja radiocezio kiekis aplinkoje, dėl santykiniai trumpos jo pusėjimo trukmės (30 metų). Naudojamas ir atvirkštinis $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ izotopinis santykis, tokiu atveju globalinės kilmės iškritoms jis būtų apie 36 [80] 1995 m. liepos 1 d. ir 26,2 [78] 2009 m. rugpjūčio 1d. Pu izotopų santykis, ypač $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ santykis, yra labai jautrus nustatant iškritų aplinkoje šaltinį [82] ir kinta nuo 0,18 [64, 65, 67, 74], esant globalinės kilmės iškritoms, iki 0,4-0,6 [59, 64] – tokia santykio reikšmė rodo, kad iškritų šaltinis yra Černobylio AE avarija. Tuo tarpu $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ santykis esant globalinės kilmės iškritoms kinta nuo 0,024 iki 0,041 [73, 75], atvirkštinis santykis $^{239+240}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$ – 30 [80], o esant Černobylio AE iškritoms $^{239+240}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$ yra didesnis už 0,3 [76, 77, 81].

Zok ir kt., (2021) [83] naudojo aplinkos mėginius su skirtingu užterštumo lygiu iš įvairių pasaulio vietų, kad nustatytų jiems būdingus $^{135}\text{C}/^{137}\text{Cs}$ izotopų santykius. Nustatė, kad $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ izotopų santykis Fukušimos AE avarijai yra ~0,35, o Černobylio AE avarijai yra ~0,50.

Lusa ir kt. (2009) [84] tyrė $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am ir ^{137}Cs aktyvumus ir vertikalų jų pasiskirstymą Päijänne ežero (Suomija) dugno nuosėdose ir vandens mėginiuose. Nuosėdų mėginių $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ santykis kito tarp $0,012\pm 0,025$ ir $0,162\pm 0,079$ ir mažėjo priklausomai nuo gylio. Vidutinis $^{239+240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am tūrinis aktyvumas vandenyje buvo $4,9\pm 0,9$ ir $4,1\pm 0,2$ mBq/m³ atitinkamai. $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ santykis vandens mėginiuose buvo $0,82\pm 0,17$. Černobylio AE iškritų indėlis, apskaičiuotas pagal vidutinį bendrą aktyvumą, sudaro apie $1,95\pm 0,01\%$ viso $^{239+240}\text{Pu}$ aktyvumo dugno nuosėdose. Vidutinis bendras nuosėdų profilių ^{137}Cs iškritų tankis buvo 100 ± 5 kBq/m², o tūrinis aktyvumas vandens mėginiuose buvo $19,3\pm 1,4$ Bq/m³.

Yamada ir kt., (2007) [85] tyrė jūros vandens mėginius surinktus Sagami įlankoje, vakarinėje Ramiojo vandenyno šiaurės vakarų dalyje, ir nustatė $^{239+240}\text{Pu}$ santykinius aktyvumus ir $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ santykį. $^{239+240}\text{Pu}$ iškritų tankis siekė $41,1$ Bq/m² ir buvo lygus numatomam bendram atmosferos iškritų tankiui toje pačioje platumoje. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ santykis neparodė pastebimų pokyčių nuo paviršiaus iki dugno, o vidutinė vertė buvo $0,234\pm 0,004$. Šis atomų santykis buvo žymiai didesnis už vidutinį pasaulinį iškritų koeficientą

0,18, tai rodo, kad iškritos iš Ramiojo vandenyno branduolinio ginklo bandymo poligono.

Liao ir kt., (2008) [86] naudojant induktyviai susietos plazmos masių spektrometrijos (ICP-MS) metodą su dviejų pakopų chromatografiniu atskyrimu ir Pu grynimu, nustatė plutonio izotopų santykius ežero (Rytų Kinija) dugno nuosėdų mėginiuose. $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atomų santykis kito nuo 0,185 iki 0,192, o vidutinė vertė buvo $0,187\pm 0,004$. Toks santykis rodo, kad plutonio tarša yra globalinės kilmės.

Kaip jau minėta po branduolinių sprogdinimų atmosferoje ir po atominės energetikos objektų avarijų į aplinką pateko dideli dirbtinių radionuklidų ^{137}Cs ir ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu kiekiai, kurie pasiskirstę ore ir ant žemės paviršiaus ar dirvožemyje, sudaro papildomą išorinės apšvitos dozę, o migruodami per mitybos grandinės lygmenis formuoja vidinės apšvitos dozę [87][89]. Nors branduoliniai bandymai atmosferoje nebevykdomi ir nuo Černobylio AE avarijos praėjo jau 36 m., bet dėl didelio į aplinką patekusio ^{137}Cs kiekio ir ilgos pusėjimo trukmės ($T_{1/2}=30,2$ metų) [88], šio radioaktyvaus izotopo aptinkama visur: dirvožemyje, augaluose ir gyvūnų organizmuose. Radionuklidai patenka į žmogaus organizmą kvėpuojant oru, geriant vandenį ir valgant maistą, kuriame jų yra. Daugiausia radionuklidų į žmonių ir gyvūnų organizmą patenka su maistu [89]. Dėl jų žalingo poveikio aplinkai ir gyviems organizmams labai svarbu greitai ir patikimai įvertinti šių radionuklidų savituosius aktyvumus bei elgseną mus supančioje aplinkoje.

1.2. ^{137}Cs ir plutonio izotopų elgsena juos akumuliuojančiuose aplinkos sistemose

Atmosferoje radioaktyvusis cezis ir plutonio izotopai (patekę į aplinką po branduolinio ginklo bandymų ir atominių elektrinių avarijų) vykstant oro masių pernašai gali nukeliauti šimtus ar net tūkstančius kilometrų ir su įvairiais krituliais (lietus, sniegas) nusėsti ant žemės, augalų, vandens telkinių paviršiaus. Pagrindiniai aplinkos sandai akumuliuojantys radionuklidus yra dirvožemis, vandens telkiniai, augalai, o su maistu radionuklidai patenka į gyvūnų ir žmonių organizmą.

Gamtiniams vandens telkiniams (ežerams, upėms, jūroms, vandenynams), kaip ir sausumos ekosistemoms, po įvairių branduolinės energetikos objektų incidentų, esant atitinkamai oro masių pernašai ir meteorologinėms sąlygoms, tenka tiesioginė apkrova antropogeninės kilmės radionuklidais. Be to, gamtiniai vandens telkiniai laikui bėgant gauna

papildomą radionuklidų kiekį iš sausumos ekosistemų, dėl nuplovimo iš tų telkinių vandens surinkimo baseino [90, 91].

1.2.1. Plutonio elgsena gamtinėje aplinkoje

Į gamtinės aplinkos sistemas patekę plutonio izotopai (^{239}Pu , ^{240}Pu) išliks jose tūkstančius metų, nes yra ilgaamžiai (^{239}Pu $T_{1/2}=24\ 112$ metai [92], ^{240}Pu $T_{1/2}=6560$ metų [93]).

Plutonio elgsena dirvoje priklauso nuo dirvožemio tipo, dirvožemio dalelių dydžio, cheminės dirvožemio sudėties, dirvožemio sluoksnių išsidėstymo, mikrobiologinių procesų, plutonio cheminių formų [94].

Plutonis dirvožemyje gali migruoti vertikaliai ir horizontaliai skirtingais greičiais, priklausomai nuo meteorologinių sąlygų, nuo to kokios formos (tirpus arba netirpus - plutonio dioksido pavidalu) jis patenka į aplinką, organinių ir mineralinių medžiagų kiekio ir tipo, mikroorganizmų esančių dirvožemyje, kurie gali padidinti ar sumažinti jo tirpumą, keisti oksidacijos laipsnį, kitų geocheminių ir geofizinių dirvožemio savybių bei nuo žmogaus veiklos [95-99]. Bet nepaisant visų šių veiksnių, didžiausias į aplinką patekusio plutonio kiekis yra aptinkamas viršutiniuose dirvožemio sluoksniuose [95]. Plutonis iš juo užterštų paviršinių dirvožemių gali pakartotinai patekti į aplinką vykstant dulkių išmetimui ir dirvos erozijai. Tokie parametrai kaip dalelių dydis, organinių medžiagų buvimas ir dirvožemio pH gali turėti įtakos plutonio izotopų pasiskirstymui dirvožemyje ir vandens telkinių dugno nuosėdose [95].

Šiaurės vakarų ir pietryčių Lenkijoje, bei regione netoli Bragino miesto Baltarusijoje atlikti tyrimai [100], rodo, kad apie 25% plutonio yra dirvožemio mainų frakcijoje ir lengvai prieinamas, 7% yra susieta su karbonato frakcija, 10% su Fe/Mn oksidų frakcija, 27% su organine frakcija ir 32% sudaro neekstrahuojami likučiai. Plutonis, grunto mėginiuose iš upės slėnio, dažnai užtvindomo periodiškais vandens pakilimo epizodais, pasiskirsto daugmaž tolygiai tarp geocheminių frakcijų, kitaip nei mėginiuose iš nedirbamos pievos grunto mėginių. Didžioji dalis $^{239+240}\text{Pu}$ kiekio nedirbamos pievos dirvožemio mėginiuose (apie 71%) yra susijusi su organinėmis medžiagomis ir tik apie 19% su Fe/Mn oksidais. Plutonio dalis, susijungusi su mainų frakcija ir karbonatų frakcija svyruoja nuo 0 iki 13,6%. Plutonio pasiskirstymo ypatumai nedirbamos pievos ir užliejamo upės slėnio mėginiuose gali būti siejami su elementų fizikinių ir cheminių formų skirtumais, priklausomai nuo dirvožemio prigimties. Kadangi, užliejamo upės slėnio dirvožemis nuolatos turi kontaktą

su vandeniu, jis gali sukelti įvairias chemines reakcijas, kurios galėjo palengvinti plutonio transportavimą tarp geocheminių frakcijų.

Vandeninėse sistemose plutonis dažniausiai yra gerai sorbuojamas dugno nuosėdose ir tvirtai laikosi jose. Didžioji dalis, į gėlo vandens telkinius patekusių, plutonio izotopų jonų yra sorbuojami paviršutiniuose dugno nuosėdų sluoksniuose, ir tik labai nedidelė jų dalis lieka vandenyje [101, 102]. Kadangi, plutonio izotopai (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu) pasižymi ilga pusėjimo trukme, dugno nuosėdos virsta jų saugykla. Iš dugno nuosėdų, dėl jose vykstančių termodinaminių procesų, resuspencijos būdu plutonio jonai gali patekti atgal į vandens sluoksnį.

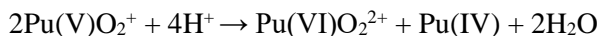
Plutonio jonų elgsena paviršiniuose vandenyse priklauso nuo į aplinką patekusio plutonio oksidacijos laipsnio ir nuo vandenyje esančių suspenduotų dalelių prigimties. Buvo nustatyta, kad plutonio jonai gali būti mobilūs požeminiuose vandenyse, jeigu juose yra koloidinių medžiagų [95].

Vandeniniuose tirpaluose plutonis paprastai egzistuoja vienoje iš keturių galimų oksidacijos būsenų. Esant redukcinėms sąlygoms, stabiliausi yra Pu(III) ir Pu(IV), kai $\text{pH} < 8,5$ dominuoja Pu(III), kai $\text{pH} > 8,5$ dominuoja Pu(IV). Esant oksidacinėms sąlygomis, kai $\text{pH} > 4$, tai plutonis egzistuoja trijose oksidacinėse būsenose - Pu(IV), Pu(V) ir Pu(VI) [103]. Choppin ir Morgenstern, (2001) [104] teigia, kad daugelyje natūralių sistemų ištirpęs plutonis gali būti dviejose oksidacinėse būsenose Pu(IV) ir Pu(V), bet dažniausiai sorbuojamas yra Pu(IV).

Dirvožemyje esančiam plutoniui būdingos tos pačios oksidacijos ir redukcijos reakcijos, kurios vyksta vandens ir dirvožemio sąlyčio vietoje. Be oksidacijos/redukcijos reakcijų, plutonis gali reaguoti su kitais jonais dirvožemyje, sudarydamas kompleksus. Kadangi, plutonis turi didelį joninį krūvį - jis linkęs hidrolizuotis ir yra linkęs sudaryti polimerus sistemose, kurių $\text{pH} > 2$. Plutonio junginių cheminę sudėtį dirvožemio sistemoje lemia dirvožemio pH, organinių medžiagų kiekis ir mineralogija. Pavyzdžiui, Notoya ir kt. 1999 [105] įrodė, kad Pu tirpumas priklausė nuo karbonatų koncentracijos tirpale. Karbonatinėje sistemoje Pu tirpumas didėjo priklausomai nuo augančios NaHCO_3 koncentracijos ir pH verčių, bet plutonio tirpumo priklausomybė nuo pH diapazone 8-10 skyrėsi nuo tirpumo pH intervale virš 10. Tai gali būti siejama su tuo, kad plutonio karbonatas arba jo hidroksikarbonato kompleksas ($\text{PuO}_2(\text{OH})\text{CO}_3^-$) egzistuoja, kaip dominuojanti forma.

Tirti plutonį gamtinėje aplinkoje yra sudėtinga, dėl galinčių vykti reakcijų gausos. Gali vykti savaiminis Pu disproporcionavimas rūgštinėje ar

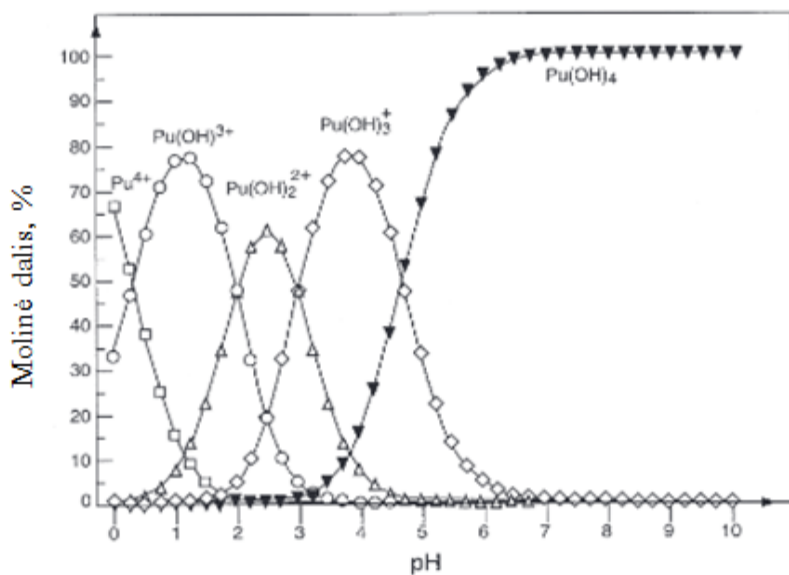
šarminėje terpėje. Pavyzdžiui, Pu(V) rūgštinėje terpėje gali disproporcionuoti, susidarant Pu(IV) ir Pu(VI) [106]:



Taip pat gali vykti plutonio hidrolizė, susidarant hidrolizuotoms molekulėms tiek įkrautoms teigiamai, tiek neutralioms, ar/ir gali vykti kompleksų susidarymas. Plutonis gali sudaryti kompleksus su daugeliu jonų: Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . Pu(IV) ir Pu(VI) yra labiausiai linkę sudaryti kompleksinius junginius [107].

Oksidacijos laipsnis yra pagrindinis veiksnys, turintis įtakos transuraninių elementų charakteristikoms. Dauguma procesų, tokių kaip kompleksacija, sorbcija, nusėdimas ir koloidų formavimasis priklauso nuo dominuojančio oksidacijos laipsnio. Plutonio tirpumas ir mobilumas gamtiniuose vandenyse taip pat priklauso nuo vandens charakteristikų – oksidacinių/redukcinių savybių ir nuo kompleksuojančių jonų koncentracijos vandenyje. Redukcinės savybės apsprendžia skirtingo oksidacijos laipsnio plutonio tirpumą [106].

Plutonis, kurio oksidacijos laipsnis III ir IV, vandeniniuose tirpaluose egzistuoja kaip paprasti hidratuoti katijonai, plutonis, kurio oksidacijos laipsnis V ir VI egzistuoja kaip diokso katijonai PuO_2^+ ir PuO_2^{2+} [107]. Esant rūgštingesnėmis sąlygomis vandeniniuose tirpaluose, vyraus mažesnių oksidacijos laipsnių plutonio formos, o aukštesnio oksidacijos laipsnio plutonio formos bus stabilesnės, didėjant tirpalo pH vertei. Tendencijas įtakoja tokie veiksniai kaip kompleksavimas ir hidrolizė. Tačiau Pu(III) gali būti aptinkamas tik bedeguoninėje aplinkoje – žemesniuose dugno nuosėdų sluoksniuose arba labai rūgštinuose tirpaluose [108]. Didžioji dalis plutonio gamtiniuose vandenyse egzistuoja Pu(V) formoje, o Pu(IV) aptinkamas koloidinėje formoje, jis mažai tirpus, labai linkęs hidrolizuotis ir sorbuotis ant suspenduotų dalelių arba laboratorijoje ant indo sienelių [109]. Pu (IV) formų pasiskirstymas natūraliuose vandenyse esant skirtingoms pH vertėms pateiktas 9 paveiksle.

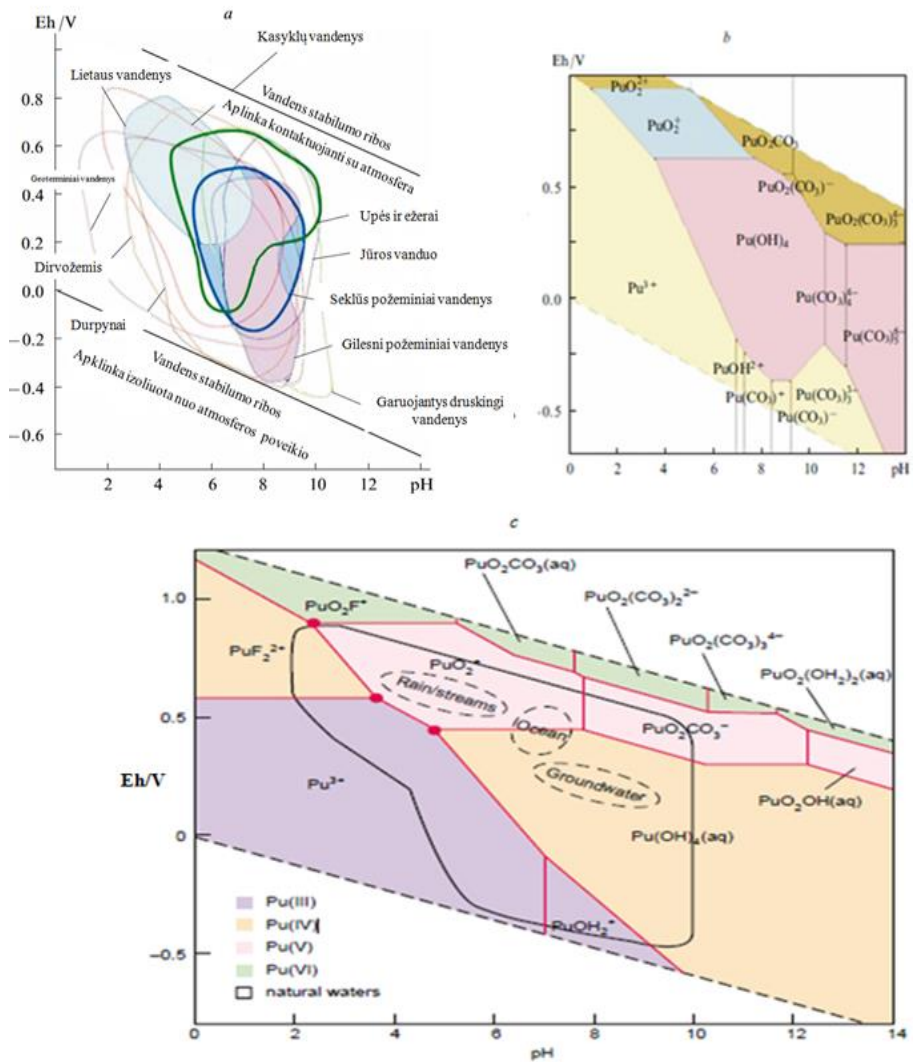


9 pav. Plutonio (IV) formų pasiskirstymas natūraliuose vandenyse esant skirtingoms pH vertėms [108].

Didėjant pH nuo 0 iki 2 mažėja Pu⁴⁺ ir atsiranda Pu(OH)³⁺ forma ir ties vandens pH 0,5 jų kiekis susilygina – kiekvieno yra po~ 50%. Pu(OH)³⁺ formos kiekis toliau didėja iki pH~ 1,3 (~ 80%) ir tuo metu atsiranda ir Pu(OH)₂²⁺ (~ 10%). Kai vandens pH 2 Pu(OH)³⁺ ir Pu(OH)₂²⁺ yra po~ 45%. Pastarosios kiekis didėja iki pH 2,5 (~ 60%) ir tuo pačiu metu vandenyje egzistuoja po~20 % Pu(OH)³⁺ ir Pu(OH)₃⁺. Pu(OH)₃ formos kiekis didėja iki pH 4 (~80%) ir ties pH 4 vandenyje dar egzistuoja Pu(OH)₂²⁺ ir Pu(OH)₄, kurių kiekis siekia apie 10%. Toliau didėjant pH iki 5, vandenyje egzistuoja tik Pu(OH)₃⁺ ir Pu(OH)₄ ir jų kiekis siekia po~50%. Toliau didėjant vandens pH vertei iki pH 7 vandenyje egzistuoja tik Pu(OH)₄ (100%) ir dar labiau didėjant pH vertei jo kiekis tampa pastovus.

10 paveiksle (a, b) parodytas skirtingo oksidacijos laipsnio plutonio pasiskirstymas vandenyje kaip funkcija nuo pH ir redokso potencialo (Eh). Plutonio oksidacijos būseną kontroliuoja jo tirpumą ir reakingumą. Pu(VI) ir Pu(V) geriau tirpsta vandenyje nei Pu(IV) ir Pu(III). Be to, plutonis gali lengvai pakeisti savo oksidacijos būseną. Taip pat 10 paveiksle (c) pateikti tam tikri kompleksai, susidarantys apibrėžtuose Eh/pH regionuose, o stabilios oksidacijos būsenos pažymėtos spalvotai. Pavyzdžiui, labiau oksiduojančios sąlygos (didesnės Eh vertės) stabilizuoja redoksui jautrius aktinidus, tokius kaip Pu(V) ir Pu(VI). Raudoni taškai pavaizduoja situacijas, kuriose plutonis egzistuoja pusiausvyroje trijose skirtingose oksidacijos būsenose. Eh/pH

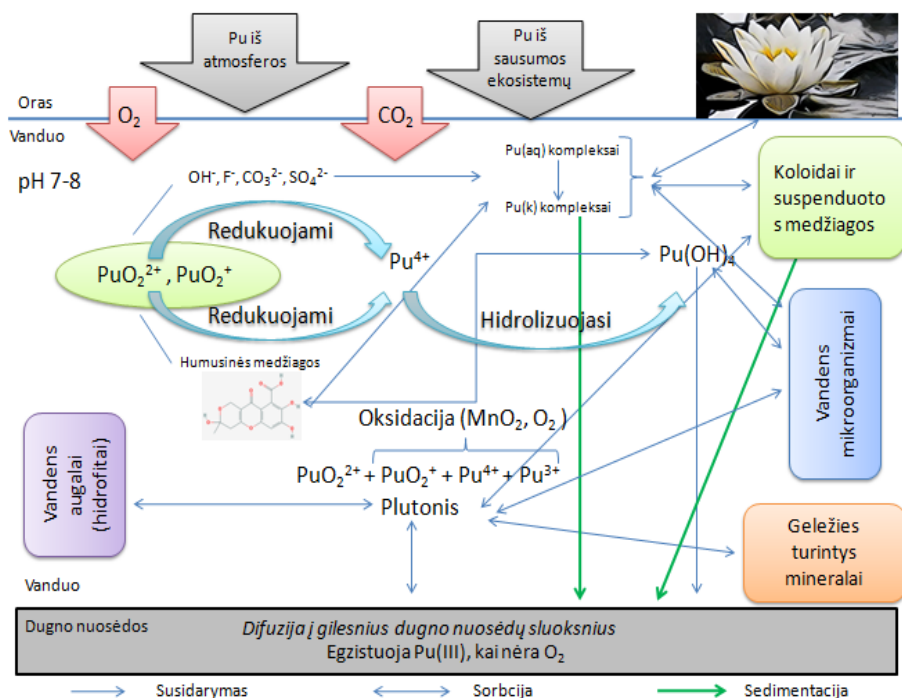
reikšmių diapazonas, esantis gamtiniuose vandenyse (*natural waters*), ribojamas juodų kontūrų. Vandenyno (*ocean*) arba požeminiame vandenyje (*groundwater*), plutonis greičiausiai bus randamas kaip Pu (IV), o lietaus vandenyje ar upeliuose (*rain/streams*) – Pu(V). Kitos natūralios aplinkos yra palankios Pu (III) arba Pu (VI) kompleksams. Punktyrinės linijos apibrėžia vandens stabilumo sritį.



10 pav. Redokso sąlygos skirtingose aplinkos medžiagose (a) ir Purbe diagrama plutoniui (b) $[\text{Pu}] = 10^{-12}$ mol/l, $\log[p(\text{CO}_2)] = 73,5$ [110] bei plutonio redokso potencialo priklausomybė nuo vandens pH (kuriame yra OH, CO_3^{2-} ir F^- , o $[\text{Pu}] = 10^{-5}$ mol/L) (c) [111].

Lujanienė ir kt., (2013) [112] tyrė Am ir Pu izotopų sorbciją Baltijos jūros dugno nuosėdose natūraliomis ir laboratorinėmis sąlygomis. Gauti duomenys parodė, kad Pu(V) sorbcijos mechanizmas apima labai greitą Pu(V) redukciją (reakcijos greitis $\leq 2,33 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) iki Pu(IV), esant humusinėms medžiagoms, ir(arba) Fe (II) – iki Pu (IV) ir iš dalies iki Pu (III). Po redukcijos plutonio izotopai buvo susieti su įvairiais dugno nuosėdų komponentais jonų mainų ir paviršiaus kompleksavimo reakcijomis ir juos lėtai įterpiančią kristalinę geležies mineralų struktūrą. Kinetikos eksperimentai parodė, kad Pu(V), Pu(IV) ir Am(III) sorbciją ant jūros dugno nuosėdų kontroliavo inertinio sluoksnio difuzijos procesas.

Tiriant įvairių plutonio izotopų (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu) pasiskirstymą gamtiniuose vandenyse, laboratorijoje tenka pritaikyti ir modelines sistemas, siekiant išsiaiškinti kiekvieno vandens sistemos parametro ar joninės jėgos įtaką plutonio oksidacijos laipsnių kaitai. Remiantis fizikiniais, cheminiais ir biologiniais procesais, vykstančiais natūraliuose gėlo vandens baseinuose, galima sudaryti konceptualų plutonio oksidacijos laipsnių kaitos modelį (11 paveikslas).



11 pav. Konceptualaus plutonio oksidacijos laipsnių kaitos modelio ežero vanduo - dugno nuosėdos schema.

Šis konceptualus modelis atspindi gėlo vandens sistemą. Ežere, kurio vandens pH yra 7-8, plutonio izotopai egzistuoja kaip visų keturių (III, IV, V, VI) oksidacijos laipsnių visuma, tik kiekvieno oksidacijos laipsnio plutonio bus skirtingas kiekis. Natūralūs gamtiniai gėli vandenys turi mažai neorganinių anijonų, bet būna ir išimčių, kai yra didelė organinių medžiagų (humino ir fulvo rūgščių) koncentracija. Humino ir fulvo rūgštys turi redukcinių savybių ir gali sudaryti sąlygas plutonio kompleksų susidarymui.

Esant didelei neorganinių druskų koncentracijai humusinės medžiagos redukuoja Pu(VI) iki Pu(IV): (Pu(VI) iki Pu(V), Pu(V) iki Pu(IV)). Paviršiniuose vandenyse dominuojančios Pu formos yra Pu(V)O₂⁺ ir Pu⁴⁺. Esant didelėms F⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻ koncentracijoms, Pu(V)O₂⁺ (dominuojanti forma deguonies turinčiuose vandenyse) redukuojamas į Pu(IV), susidaro hidratuoti junginiai, kurie labai linkę sorbuotis ant koloidų, sedimentų ir humusinių medžiagų. Kai anijonų koncentracija didėja, didėja ir redukuoto plutonio kiekis. Dėl humusinių medžiagų sąlygotos plutonio redukcijos didėjant organinės anglies kiekiui mažėja Pu(V)O₂⁺ koncentracija vandeninėje fazėje. Tokiuose vandenyse egzistuojantis Pu(IV) ir Pu(V) gali sorbuotis ant geležies turinčių mineralų arba Pu(V) gali būti redukuojamas sulfatų turinčiais mineralais iki Pu(IV). Taip pat plutonis gali būti oksiduotas ištirpusiais oksidatoriais (Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻) arba redukuotas ištirpusiais reduktoriais (Fe²⁺, natūralios organinės medžiagos – humino ir fulvo rūgštis). Mineralai, turintys savyje geležies (II), tokie kaip hematitas, getitas, skatina Pu(V) redukciją. O tuo tarpu, Pu (III) dažniausiai aptinkamas dugno nuosėdų giliuose sluoksniuose, kur nėra deguonies. Jis gali egzistuoti tik vandenyje, turinčiame daug organinių medžiagų, esant redukcinėms sąlygomis jis būna surištas su humusinėmis medžiagomis.

1.2.2. Cezio elgsena gamtinėje aplinkoje

Radiocezio pasiskirstymas tarp abiotinių ir biotinių, sausumos ir vandens ekosistemų komponentų yra sudėtingas ir priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip: neorganinių medžiagų kiekis kietosiose dalelėse ir vienvaenčių katijonų gausa. Tiesioginė radiocezio bioakumuliacija iš aplinkos lengvai vyksta žemesniuose organizmuose ir pirminiuose gamintojuose (pvz. mikroorganizmuose ir augaluose) [113]. Pirminiai gamintojai - augalai, dumbliai ir bakterijos yra ekosistemos pagrindas, jie sukuria maisto grandinės pagrindą, gamindami maistą fotosintezės ar chemosintezės būdu. Sausumos ar dirvožemio maisto grandinės pagrindą sudaro daugybė įvairių organizmų, pradedant mikroskopiniais vienląščiais ir baigiant matomais kirminais,

vabzdžiais ir augalais. Pagrindiniai gamintojai yra augalai, kerpės, samanės, bakterijos ir dumbliai. Pirminiai sausumos ekosistemos gamintojai gyvena organinėse medžiagose ir šalia jų šaltinio. Kadangi, jie nėra judrūs, jie gyvena ir auga ten, kur yra pakankamai maistingų medžiagų. [114]. Aukštesnių mitybos grandinės gyvūnų (žolėdžių, mėšėdžių, plėšrūnų) organizmuose radiocezijs daugiausia kaupiasi dėl juo užteršto maisto vartojimo arba tiesiogiai įkvepiant. Kuo aukštesnis mitybos lygmuo, tuo didesnis radiocezio kiekis yra susikaupęs to lygmens gyvūnų organizmuose [115].

Pradinis radiocezio pasiskirstymas tarp vandens ir sausumos ekosistemų priklauso nuo pirminio šio izotopo šaltinio. Kadangi, didžiausią Žemės paviršiaus dalį apie 70% užima vanduo, didžioji dalis atmosferinių iškritų tenka vandens ekosistemoms, apytiksliai 2 kartus daugiau nei sausumos ekosistemoms [116]. ^{137}Cs patekęs ant dirvožemio yra stipriai surišamas ir sulaikomas dirvožemio dalelių viršutiniuose jo sluoksniuose [117]. Praėjus daugeliui metų po atominės bombos susprogdinimo virš Nagasakio apie 95% ^{137}Cs iškritų yra susikaupę viršutiniuose 10 cm dirvožemio [118].

Mineraliniai dirvožemiai geriau sorbuoja Cs^+ jonus, nei organiniai dirvožemiai [119]. Organiniai dirvožemiai blogiau sorbuoja radiocezio jonus, nes organinės medžiagos slopina radiocezio sorbciją moliuose, blokuodamos patekimą į specifines sorbcijos vietas, formuodamos molio-organinių medžiagų kompleksus [120]. Organinės medžiagos turi mažesnę afiniškumą Cs^+ , palyginus su molio mineralais, todėl adsorbcija yra ribota, dėl mažo selektyvumo cezio jonams [121]. Tačiau Cs^+ adsorbciją organinėse medžiagose lemia radiocezio koncentracija, palyginti su kitais konkuruojančiais katijonais ir konkrečios organinės medžiagos katijonų mainų talpa (CEC). Organinė dirvožemio frakcija turi didesnę jonų mainų talpą nei neorganinės dirvožemio dalelės ir dirvožemiai, nes jie turi mažesnę kiekį neorganinių mineralų (tropiniai dirvožemiai, durpės, podzoliniai dirvožemiai) ir silpniau fiksuoja Cs^+ [122, 123]. ^{137}Cs su humuso rūgštimis ir huminu yra susijęs nespecifiškai, o sorbcija yra iš dalies arba visiškai grįžtama [120]. Tiriant eglyngo miško dirvožemį, nustatyta, kad daugiausia radiocezio iš atmosferos kritulių yra viršutiniuose 10 cm esančiuose dviejuose organiniuose horizontuose (dirvodaros proceso metu susidarę dirvožemio horizontalus sluoksniai su skirtingomis morfologinėmis, cheminėmis, fizikinėmis ir biologinėmis savybėmis), būtent miško paklotėje ir organiniame sluoksnyje. Teigiama, kad Cs^+ jonai yra sulaikomi organinėse medžiagose žemės paviršiuje, o organinėms medžiagoms degraduojant migruoja gilyn, kur yra sulaikomi molio mineralų mineraliniame horizonte [124].

Dirvoje, užterštoje po branduolinių objektų avarijų ar atsitiktinio didelio aktyvumo branduolinių atliekų išleidimo, atlikti ^{137}Cs dinamikos tyrimai parodė, kad žėručio mineralai gali daryti įtaką ^{137}Cs sulaikymui ir migracijai dirvožemyje. Paprastai žėručio mineraluose yra trijų tipų sorbcijos vietos, kuriose gali būti sulaikomas radiocezijs: išorinės vietos (įskaitant kraštines/plokštumas išoriniame molio dalelių paviršiuje, kurios yra susijusios su mažo afiniškumo vietomis per išorinės sferos hidratuoto ^{137}Cs kompleksavimą su neigiamai įkrautu baziniu paviršiumi), tarp sluoksnių vietos ir susidėvėjusių kraštų vietos (FES), kurios pasižymi dideliu afiniškumu, koordinuojant iš dalies arba visiškai dehidratuotą ^{137}Cs vidinę sferą ditrigonalinėse erdmėse šalia iš dalies atidaryto krašto [125]. Radiocezijs adsorbcijos grįžtamumas dirvoje labai priklauso nuo jo sąveikos su žėručio mineralais, kuriai didelės įtakos gali turėti įvairūs katijonai. Amonio jonai efektyviau stabdo Cs^+ sorbciją ant molio dalelių nei K^+ , todėl gali būti kad NH_4^+ geriau nusako Cs^+ elgseną dirvožemyje. Yin ir kt., (2017) [126] atlikti tyrimai parodė, kad NH_4^+ ir K^+ jonai sorbuodavosi vermikulituoto biotito tarp sluoksniuose, todėl Cs^+ adsorbuojasi išorinėse paviršiaus vietose, iš kurių Cs^+ buvo lengvai ekstrahuojamas su NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} arba Ca^{2+} jonais. Taip pat nustatė, kad gali vykti bevandenio Cs^+ ir K^+ mainai sugriuvusiuose tarp sluoksniuose, vykstant ^{137}Cs adsorbcijai ar desorbcijai. Tuo tarpu, didesni hidratuoti katijonai, tokie kaip Mg^{2+} ir Ca^{2+} , kurie gali šiek tiek išplėsti sugriuvusius tarp sluoksnius, taip pat turėtų būti efektyvesni Cs^+ ekstrahavimui nei NH_4^+ , atsižvelgiant į jų konkurencinį išorinių vietų užimamumą, ribotą, bet ilgalaikę difuziją tarp sluoksniuose ir sugriuvusių tarp sluoksnių nebuvimą po dalinio Cs^+ pakeitimo tarp sluoksnių vietose. Pvz. Mg^{2+} išlaikė vermikuliuotą biotitą su išplėtais tarp sluoksniais, todėl sugriuvusiose tarp sluoksnių vietose Cs^+ adsorbcija buvo labai didelė, tačiau Cs^+ desorbcija buvo sudėtinga ir labai skyrėsi priklausomai nuo ekstrakcijai naudojamų katijonų. Cs^+ iš vermikulito biotito sugriuvusių tarp sluoksnių geriausiai ekstrahavo K^+ , Mg^{2+} ir Ca^{2+} ekstrakcijos efektyvumas buvo panašus, o NH_4^+ blogiausiai pašalino Cs^+ jonus [126].

Sąveikos prigimtis taip pat priklauso ir nuo molio mineralų, su ilitu ir montmorilonitu Cs^+ reaguoja žymiai greičiau nei su vermikulitu. Radiocezijs sorbcija ant ilito apribota jo sorbcija ant išorinių plokštumos paviršių ir gardelės briaunų, todėl greitai yra pasiekama pusiausvyra. Tuo tarpu K^+ , Ca-montmorilonite gardelės išsiplečia ir visos mainų vietos yra vienodai lengvai prieinamos, todėl vyksta greiti mainai ir greitai pasiekama pusiausvyra. Kita vertus, padidėjusi cezijs jonų sorbcija ant Ca-vermikulito, susijusi su skirtingais sorbcijos greičiais tam tikrose mainų vietose. Vyksta pradinė greita

sorbicija ant išorinių paviršių ir kraštų, po to lėta difuzija į tarp sluoksnius. O sumažėjusi sorbicija ant K-vermikulito gali būti susijusi su vermikulito gardelės susitraukimu iki 10 Å. Kadangi Cs⁺ jonai yra didesni nei K⁺ jonai, jie nebegali būti sutalpinami 10 Å gardelėje, todėl yra pašalinami iš jos [127].

Radionuklidų sorbicija dirvožemyje priklauso nuo molio mineralų ir organinių medžiagų kiekio, nes pastarosios turi didelį pasiskirstymo koeficientą K_d ir didelę CEC, o molio mineralai dar turi neigiamą paviršiaus krūvį. Humino rūgštis yra pirminio tipo organinė medžiaga, kuri turinti aukštą CEC ir paprastai būna viršutiniame dirvožemio sluoksnyje. Chang ir kt., (1993) [128] nustatė, kad visi tirti sorbentai (bentonitas, humino rūgštis ir smėlis) pasižymėjo linijine sorbcijos izoterma, kai ¹³⁷Cs koncentracija buvo intervale nuo 10⁻¹² - 10⁻¹⁰ mol/l. Tuo tarpu adsorbicija ir/ar jonų mainai dominavo vykstant radiocezio sorbcijai ant dirvožemio. Taip pat nustatyta, kad K_d vertė mažėjo didėjant humino rūgšties kiekiui mišinyje, tai rodo, kad humino rūgštis blokuoja Cs⁺ prisijungimo sritis bentonite ir kai jos kiekis mišinyje pasiekia 4,8%, ji tampa pirminiu sorbentu radiocezio jonams.

Kaip jau buvo minėta, radiocezius į vandens ekosistemą paprastai patenka ne tik tiesiogiai iš atmosferos po branduolinių objektų avarių, bet ir yra nuplaunamas iš vandens telkinio surinkimo baseino. Pastarasis yra susijęs su skirtingo dydžio ir mineraloginės sudėties suspenduotomis dirvožemio dalelėmis, kurios labai paveikia jo sklaidą ir biologinį prieinamumą [129]. Radionuklidų migracija sedimentuose yra kontroliuojama: radionuklidų transportavimo dėl suspenduotų dalelių sedimentacijos (dominuojantis procesas, kontroliuojantis radionuklido pašalinimą iš vandens stovymės) ir tiesioginės ištirpusių radionuklidų sąveikos su dugno nuosėdomis, bei vėliau galinčių vyksti biologinio maišymosi, resuspensijos, nuosėdų pernešimo ir galimo pakartotinio nusodinimo procesų [130].

Suspenduotos dalelės, turinčios molio mineralų, yra radioaktyviojo cezio transportavimo terpė padedanti jam patekti iš upių į vandenyną, nes radiocezius stipriai adsorbuojamas tarp molio mineralų sluoksnių, sudarydamas vidinius sferų kompleksus. Onodera ir kt., (2017) [131] gauti rezultatai rodo, kad radiocezio desorbicijos mechanizmas nėra paprasta jonų mainų reakcija, bet yra stipriai susijęs su molio mineralų struktūriniais pokyčiais suspenduotose dalelėse. Hidratuoti Na⁺ jonai praplečia molio mineralų tarp sluoksnių, todėl radiocezius lengvai desorbuojasi, o dehidratuoti K⁺ jonai sumažina atstumą tarp sluoksnių ir slopina radiocezio desorbiciją. Kadangi, upės aplinkoje ¹³⁷Cs koncentracija labai maža (~1 nmol/l) dėl to autoriai mano, kad didžioji ¹³⁷Cs dalis bus stipriai adsorbuota ant suspenduotų dalelių. Jie taip pat nustatė, kad tik 30% radiocezio adsorbuoto ant upės vandenyje buvusių suspenduotų

dalelių, buvo desorbuota jūros vandens, kai jos pateko į jūrą, o likusieji 70% adsorbuoto radiocezio taip ir liko adsorbuoti suspenduotų dalelių.

^{137}Cs pasiskirstymas tarp tirpios ir su nuosėdomis susietos fazės priklauso nuo vertikalios vandens telkinio stabilumo ir maišymosi gylio, kurie leidžia radionuklidui patekti į dugno nuosėdas [132]. Paviršiniuose vandenyse radiocezijs yra įvairių fizikinių-cheminių formų (vandenyje tirpių - mainų, surištų su Fe-Mn oksidais/hidroksidais, stipriai surištas su kietosiomis dalelėmis), kurių molekulinis dydis, krūvis ir tankis skiriasi. ^{137}Cs pasiskirstymas natūraliuose vandenyse taip pat priklauso nuo vandens chemijos (pH, jonų stiprumo, neorganinių komponentų ir organinių savybių) ir pernašos procesų [113]. Ray ir kt., (2020) [130] nustatė, kad didžioji dalis ^{137}Cs Esk upės žiočių ir šiaurės rytinėje Airijos jūros dugno nuosėdose buvo stipriai surištoje likutinėje frakcijoje, o ^{137}Cs taip pat buvo lengvai prieinamoje keičiamoje/mainų frakcijoje, o tai rodo didesnę jo mobilumą.

^{137}Cs yra silpnai susijungęs ir palyginti mobilus nuosėdose, turinčiose daug organinių medžiagų. Didelė Cs^+ koncentracija būna tuose vandenyse, kuriuose gausu K^+ , nes jis lengvai apsieičia vietomis su ^{137}Cs dugno nuosėdų dalelių susidėvėjusių kraštų vietose (FES). Taip pat didelis ištirpusios organinės anglies (DOC) kiekis vandenyje, gali mažinti radiocezio sorbciją ant dugno nuosėdų dalelių [133]. Maždaug 95% į vandens aplinką patekusio ^{137}Cs gali būti greitai adsorbuojami ir sulaikomi nuosėdose, tačiau ši sorbcija gali būti grįžtama [21]. Taip pat kaip ir jūros vandenyje, ežeruose esantys vienvalečiai katjonai gali veikti ^{137}Cs pasiskirstymą. NH_4^+ , H^+ , K^+ ir Na^+ dugno nuosėdose gali lengvai pakeisti Cs^+ , dėl kurių padidėja Cs^+ migracija į vandenį iš dugno nuosėdų, o dugno nuosėdose jo koncentracija sumažėja. [41, 134, 135].

^{137}Cs pasižymi dideliu afiniškumu molio mineralams – žėručiui, ilitui, vermikulitui ir montmorilonitui, tuo tarpu geležies oksido mineralams, kvarcui, kalcitui ir gipsitui afiniškumas yra mažas [136, 137]. Didesnis ar mažesnis afiniškumas yra susijęs su molio mineralų katjonų mainų savybėmis ir Cs^+ polinkiu keistis vietomis su kitais katjonais.

Negrįžtamai ^{137}Cs bus sorbuotas ežero surinkimo baseine esančių daug ilitinių molio mineralų turinčių dirvožemių ir dugno nuosėdų. Kadangi, juose ^{137}Cs stipriai sulaikomas ir nebegali būti nuplaunamas nuo surinkimo baseino, o iš jį sorbavusių dugno nuosėdų nebegali patekti atgal į vandens stovymą, todėl jo koncentracija vandenyje bus mažesnė [138, 139]. Todėl pakrančių vandenyse, dugno nuosėdos gali veikti kaip Cs^+ saugykla. Black ir Buessler, (2014) [140] nustatė, kad didžioji dalis po Fukušimos AE avarijos į vandenyną

patekusio ^{137}Cs yra susikaupęs pakrantės nuosėdose, o iškritų tankis kinta nuo $4,1 \times 10^9$ iki $5,2 \times 10^9$ Bq/km².

Sezoninė ^{137}Cs tūrinio aktyvumo kaita gėlame vandenyje, gali būti susijusi su sezonine kaita, kai ^{137}Cs patenka į vandenį, tirpstant snigui ir ledui ežero surinkimo baseino teritorijoje. Lėtas ^{137}Cs patekimas iš užteršto ežero surinkimo baseino, gali palaikyti didelę ^{137}Cs koncentraciją gėlo vandens ežeruose keletą metų [141]. Bendras ^{137}Cs kiekis dugno nuosėdose priklauso nuo vandens telkinio surinkimo baseino dirvožemio tipo ir savybių, molio mineraluose [142], drenažo ploto, taip pat nuo biologinių veiksnių ir procesų, tokių kaip erozija (padidėja dalelių kiekis), sedimentacija, pakartotinė resuspensija ir difuzija [143].

1.3. Radiocezio ir plutonio izotopų savitojo ir tūrinio aktyvumų nustatymo metodai

Radiocezio savitojo aktyvumo verčių nustatymui dirvožemyje ir dugno nuosėdose nereikia papildomų paruošimo procedūrų. Išdžiovintuose iki pastovios masės 105 °C temperatūroje dirvožemio ar dugno nuosėdų bandiniuose, sudėtuose į specialios geometrijos indus, įvertinamas ^{137}Cs aktyvumas bandinyje, matuojant jo dukterinį produktą gama-spinduolį ^{137}Ba . Taip pat šie bandiniai ^{137}Cs nustatymui gali būti sudeginti 450 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje, tada bandinys sukonzentruojamas, sumažėja bandinio tūris ir užtikrinami tikslesni matavimai.

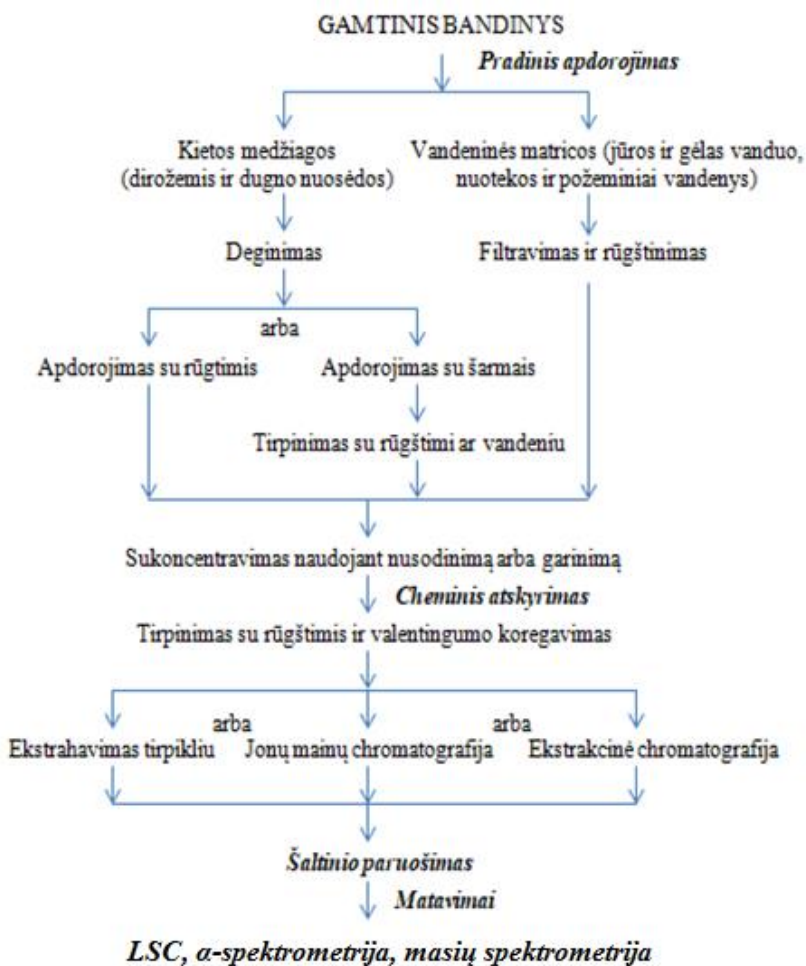
Vandens bandiniuose ^{137}Cs nustatyti yra žymiai sudėtingiau. Paprastai radiocesio tūriniam aktyvumui įvertinti užtenka išgarinti 10-20 l ežero vandens. Iš susidariusių nuosėdų lengvai išmatuojamas ir apskaičiuojamas radiocezio tūrinis aktyvumas [144]. Tačiau toks metodas reikalauja labai didelių laiko sąnaudų.

Dažniausiai ^{137}Cs tūriniam aktyvumui vandens bandiniuose nustatyti naudojamas cheminio nusodinimo metodas (nusodinamas naudojant - perchloratą [145], molibdeno fosfatą [146], geležies, vario, kobalto, nikelio cianidus [147, 148] ar vandens bandinio filtracija per specialius filtrus, specialiai impregnuotus pluoštus [149, 150] ar sorbentus [151-154].

Tuo tarpu plutonio izotopų nustatymas tiek vandenyje tiek dirvožemyje ar dugno nuosėdose yra sudėtingas, susidedantis iš pradinio paruošimo procedūrų ir radiocheminio gryninimo.

Gamtinių bandinių principinė analizės schema pateikta 12 paveiksle. Gamtiniai bandiniai skirstomi į kietos ir skystos matricos bandinius, todėl jų analizė vykdoma skirtingai. Kieti bandiniai pirmiausiai yra džiovinami ir

deginami, tada tirpdomi rūgštyse ar lydomi su šarmais, o skystos matricos bandiniai filtruojami ir parūgštinami. Toliau tiek kietos tiek skystos matricos bandiniai ruošiami taip pat: vykdomas analitės sukcentravimas, cheminis atskyrimas, analitės gryninimas naudojant skysčių ekstrakciją ir/ar jonų mainų ir/ar ekstrakcinę chromatografiją, bei atliekamas šaltinio paruošimas matavimams ir galiausiai atliekami α -spektrometriniai matavimai.



12 pav. Gamtinių bandinių analizės schema [155].

Oksidaciniai-redukciniai ciklai taip pat yra taikomi ir plutonio nustatymui iš didelio tūrio gamtinio vandens. Tam tikslui dažniausiai yra reikalingas labai didelis vandens kiekis - 100-400 litrų [156]. Priklausomai nuo to ar vandenyje yra didelis suspenduotų dalelių kiekis, vanduo gali būti filtruojamas, tada atskirai yra nustatomas plutonis susijęs su koloidais.

Egzistuoja keletas pagrindinių elementų/nuklidų sukonzentravimo iš didelio tūrio vandens bandinio metodų:

1. Garinimas – vandens bandinys nugarinamas, sumažinamas bandinio tūris.

2. Nusodinimas - naudojant oksidacinius redukcinius procesus plutonis esantis vandenyje yra pervedamas į tam tikro oksidacijos laipsnio plutonį, kuris gali būti lengvai nusodintas su hidroksidais ar oksidais [155-159].

3. Sorbcija, naudojant įvairius sorbentus – vandens bandinys leidžiamas per sorbentais užpildytas koloneles, kur yra parinktas sorbento masės ir tirpalo tūrio santykis, leidimo greitis arba sorbentas yra laikomas tam tikrą laiką inde su analizuojamu tirpalu. Naudojami – įvairūs sorbentai: jūros dumbliai, celiuliozes turinčios medžiagos, aktyvinta anglis, nuotekų dumbblas, molis ir molio mineralai [160], geležies, mangano, magnio, aliuminio hidroksidai [161, 162], silicio dioksidas modifikuotas vario ferocianidu [163], bentonitas [164], zeolitas, montmorilonitasairoidelis ir silikagelis [165].

1.4. Sorbentų pritaikymas radionuklidų ir sunkiųjų metalų sorbcijai

Sorbentų naudojimas taip pat gali būti patogus teršalų koncentravimo būdas. Per pastarąjį dešimtmetį adsorbcija tapo tiriamiausių sunkiųjų metalų ir kitų toksiškų medžiagų pašalinimo iš vandens ir nuotekų metodu [166-175]. Adsorbcija yra masės perdavimo procesas kurioje medžiaga iš skystos fazės perkeliama į kietosios medžiagos paviršių ir surišama, vykstant fiziniams ir (arba) cheminiams sąveikoms [176]. Pagrindinė sorbentų savybė, leidžianti juos panaudoti teršalų adsorbcijai iš vandeninių terpių, yra jų gebėjimas dalyvauti sorbcijos-regeneracijos cikluose [177].

Šiuo metu vieni iš perspektyviausių, šalinant radionuklidus iš skystųjų terpių, yra neorganiniai sorbentai. Didelis dėmesys yra skiriamas sintetiniams sorbentams (magnetinės nanodalelės, geležies oksidai, titano silikatai, įvairūs heksaciano ferato junginiai) [178-180], natūraliems gamtiniams sorbentams (bentonitas, zeolitas, hidroksiapatitas, įvairiems molio mineralams, daug geležies turintiems mineralams) [181, 182]. Dažniausiai biosorbcija yra endoterminis procesas, todėl aukštesnės temperatūros padidina sorbentų sorbcinę gebą, nes padidėja paviršiaus aktyvumas ir kinetinė energija, tačiau didelės temperatūros gali sukelti fizines sorbento deformacijas. Kadangi biosorbcijos procesas daugiausia vyksta biomasės paviršiuje, paviršiaus modifikavimas gali žymiai pakeisti biomasės sorbcinį pajėgumą ir funkcionalumą. Modifikuojant biomasės paviršiuje esančias funkcines grupes, gali būti pasiekta didelė sorbcinė geba, tačiau modifikacijos taip pat

padidina biosorbentų komercinę vertę, priartindamos juos prie susintetintų jonų mainų dervų kainų [183].

Todėl vis bandoma juos modifikuoti ir pritaikyti antropogeninės kilmės radionuklidų ir sunkiųjų metalų koncentracijų nustatymui gėlo vandens sistemose, bei vandens valymui nuo jų, sukuriant pigesnius alternatyvas dirbtinėms jonų mainų dervoms. Toks gamtinių sorbentų pritaikymas leistų sumažinti antropogeninės kilmės radionuklidų nustatymo iš didelių gėlo vandens tūrio kainą bei žymiai sutrumpintų analizės laiką.

Fizikinis-cheminis ir metaboliškai nepriklausomas procesas, pagrįstas įvairiais mechanizmais, įskaitant absorbciją, adsorbciją, jonų mainus, paviršiaus kompleksavimą ir nusodinimą ant biomedžiagų gali būti vadinamas biosorbcija. Pastaraisiais dešimtmečiais biosorbcija buvo vertinama kaip perspektyvi, ekonomiškai efektyvi valymo biotechnologija [184]. Kaip biosorbentai naudojami: pjuvenos, geležies junginiais modifikuotos durpės [185], dirvožemiai, molio mineralai [186, 187], ir biologinės medžiagos, tokios kaip bakterijos, dumbliai, mielės ir grybai [183, 188, 189], augalinės kilmės medžiagos, pramoninės ir žemės ūkio atliekos ir bioatliekas (vaisių žievės, ryžių šiaudai) [160, 190]. Dažnai naudojamos tokios medžiagos kaip kokosas [176, 191, 192], kava [193] ir samanos [176, 194]. Netgi žmogaus plaukai buvo išbandyti kaip biosorbentas [195]. Toks sorbentų pritaikymas leistų sumažinti antropogeninės kilmės radionuklidų nustatymo iš didelių gėlo vandens tūrių kainą bei žymiai sutrumpintų analizės laiką.

Biosorbentai dažnai yra selektyvūs, konkurencingi, veiksmingi, nebrangūs ir lengvai perdirbami. Svarbūs yra įvairių veiksmų individualus ir (arba) bendras poveikis biosorbcijai. Biosorbcija daugiausia vyksta dėl tokių sąveikų kaip jonų mainai, kompleksavimas, adsorbcija fizinėmis jėgomis, nusėdimas ir įsitvirtinimas vidinėse erdvėse. Du ar daugiau mechanizmų gali veikti vienu metu [196]. Radionuklido krūvis yra lemiamas mainų sorbcijos veiksnys. Buvo įrodyta, kad radioaktyviosios dalelės gali pakeisti medžiagos krūvį ir gali turėti įtakos asimetriniam bimodaliniam krūvio pasiskirstymui [197]. Neorganiniai sorbentai, taip pat biosorbentai, tokie kaip samanos, jau seniai sėkmingai naudojami radioaktyviųjų medžiagų, tokių kaip ^{137}Cs ir ^{89}Sr , bei sunkiųjų metalų koncentracijų įvertinimui [182, 194, 198].

Samosos susideda iš hemiceliuliozės, pektino, celiuliozės, baltymų, polifenolių ir neorganinių medžiagų [199], tuo tarpu pjuvenos susideda iš hemiceliuliozės, celiuliozės, lignino ir ekstraktinių medžiagų [200, 201]. Visos šios medžiagos galėtų dalyvauti sorbuojant radionuklidų katijonus ar tapti aktyviais centrais, galinčiais prisijungti tam tikro krūvio jonus. Tirpalo pH įtakoja pačių teršalų sudėtį, funkcinių grupių, aktyvių centrų aktyvumą

biosorbentuose ir konkurenciją su tirpale esančiais jonais. Šios aktyvios vietos gali turėti teigiamą krūvį esant labai mažoms pH vertėms, todėl dėl didelės protonų koncentracijos sorbento paviršiuje, negali adsorbuoti metalo katijonų. Tačiau didėjant pH, gali įvykti kelių funkcinių grupių rūgštinė disociacija ant kieto paviršiaus, priklausomai nuo kiekvienos grupės rūgšties disociacijos konstantos (pKa) reikšmių; todėl neigiamo krūvio tankis paviršiuje didėja ir metalų katijonai veiksmingiau konkuruoja dėl aktyvių sorbcijos centrų, o tai padidina biosorbcijos efektyvumą [202]. Kai paviršius įkraunamas neigiamai, palengvėja metalų katijonų adsorbciją ant paviršiaus vykstant kompleksavimui/mainams [203], todėl radionuklidų įsisavinimas ant sorbentų paviršiaus, esant didesnėms pH vertėms padidėja.

Aktyvinta anglis yra labai universalus sorbentas, turintis neapdorotą grafito formą su atsitiktine arba amorfine labai porėta struktūra, kurios poros yra labai įvairios – nuo matomų įtrūkimų ir/ar įplyšimų iki molekulinį plyšių. Aktyvinta anglis gali būti gaminama iš praktiškai bet kokios kietos medžiagos, kurioje yra anglies, tiek natūralios, tiek sintetinės [204-208]. Nors aktyvinta anglis yra tinkamiausias sorbentas, jos platus panaudojimą riboja jos didelė kaina [209]. Buvo atlikta daug tyrimų, siekiant sukurti nebrangius aktyvintos anglies adsorbentus, pagamintus iš pigesnių ir lengviau prieinamų medžiagų. Komercinė aktyvinta anglies dažniausiai gaminama iš natūralių medžiagų, tokių kaip mediena – 35%, anglis - 28%; lignitas - 14%; kokoso kevalas - 10%; durpės - 10% ir kitos medžiagos - 3%, tiesą sakant, bet kokia anglies turinti medžiaga gali būti naudojama kaip pirminė medžiaga anglies adsorbentams gaminti [186, 210-212]. Tačiau aktyvintos anglies adsorbcijos efektyvumas priklauso nuo žaliavos bei jos paruošimo būdo ir apdorojimo sąlygų, tokių kaip pirolizės temperatūra ir aktyvavimo laikas. Daugelis kitų veiksnių taip pat gali turėti įtakos sorbcijos gebai, pavyzdžiui, paviršiaus chemija, paviršiaus krūvis ir porų struktūra. [186, 213-215]. Įrodyta, kad pirminis cheminis pjuvenų apdorojimas pagerina jų sorbcijos gebą ir sorbcijos efektyvumą [216]. Desorbcijos tyrimai parodė, jų tinkamumą daugkartiniam panaudojimui [215].

Taghavi ir kt., (2016) [217] tyrė iš migdolų kevalų pagamintos anglies gebėjimą sorbuoti šešiavalentį chromą. Jie atliko modelinius purtymo eksperimentus ir nustatė priklausomybes nuo tirpalo pH, sorbento kiekio, pradinės metalo koncentracijos, kontakto laiko ir temperatūros. Gauti rezultatai parodė, kad Cr^{6+} sorbcija labai priklauso nuo tirpalo pH vertės. Didėjant tirpalo pH nuo 2 iki 10 chromo pašalinimo efektyvumas sumažėja nuo 33 iki 9%. Esant $\text{pH} \leq 2$ tirpale vyraujančios formos yra HCrO_4^- ir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, tuo tarpu sorbento paviršius yra įkrautas teigiamai, todėl dėl mažos laisvos

adsorbcijos energijos HCrO_4^- yra efektyviai sorbuojamas. Esant didesnėms pH vertėms, esant dominuojantiems CrO_4^{2-} ir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ jonams ir sorbento paviršui įkrautam neigiamai, jonų adsorbcija dėl elektrostatinės traukos yra maža. Taip pat nustatė optimalias sąlygas chromo sorbcijai: sorbento kiekis - 4g/l, pH 2, kontakto laikas - 60 min, optimali temperatūra yra 25°C, chromo koncentracija - 20 mg/l.

Thammawong ir kt., (2013) [178] sukūrė magnetinį nano-sorbentą, kurio pagrindas yra geležies oksido nanodalelės funkcionalizuotos berlyno mėliu. Šis sorbentas pasižymi didele adsorbcijos geba (96 mg Cs/g sorbento) bei superparamagnetinėmis savybėmis ir turi pakankamai didelę soties įmagnetinimo reikšmę, o tai reiškia, kad sorbentas gali būti pašalintas iš aplinkos po sorbcijos, naudojant paprastą magnetinį lauką. Taip pat nustatė, kad sorbentas turi didelį pasiskirstymo koeficientą (K_d) - $3,2 \times 10^4$ ml/g, esant mažai Cs^+ koncentracijai - 0,5 ppm. Taip pat įvertino konkuruojančių jonų (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) įtaką cezio pasiskirstymo koeficientui ir nustatė, kad kintant šių jonų koncentracijoms nuo 300 iki 2000 ppm, pasiskirstymo koeficientas ceziui sumažėja žymiai. Jie teigia, kad toks sumažėjimas gali būti susijęs su tuo, kad šių jonų hidrataciniai spinduliai yra panašūs (Cs^+ - 3,25 Å, K^+ - 3,3 Å, Na^+ - 3,6 Å, Ca^{2+} 4,1 Å ir Mg^{2+} - 4.25 Å), todėl šie jonai gali konkuruoti su cezio jonais vykstant sorbcijos procesui.

Seliverstov ir kt., (2006) [218] tyrė Pu ir Np sorbciją ant chitino, chitozono ir chitino turinčių medžiagų statinėmis ir dinaminėmis sąlygomis 1-4 mol/l NaOH tirpaluose turinčiuose iki 5 mol/l NaNO_3 . Nustatė, kad Pu(IV) K_d vertės visiems sorbentams kito nuo 3000 iki 6000 cm^3/g . Taip pat nustatė, kad plutonis yra gerai sorbuojamas ant Khizit-03 sorbento (Atlanto krielių kiautai apdoroti taip, kad būtų pašalinta didžioji dalis baltymų, skirtingai nei chitinas, turintis kalcio ir magnio karbonatų ir fosfatų) iš tirpalo, kurio sudėtis atitinka radioaktyvių atliekų (OH^- 4 mol/l, NO_3^- 13 mol/l, Na^+ 10 mol/l, Al^{3+} 7 mol/l, Fe^{3+} 0,002 mol/l, Pu $7,2 \times 10^{-6}$ mol/l) cheminę sudėtį, o pasiskirstymo koeficientas - K_d , statinėmis eksperimento sąlygomis buvo lygus 2850 cm^3/g .

Yasemin ir Zeki, (2007) [213] tyrė sunkiųjų metalų adsorbciją ant riešutmedžio pjuvenų. Tirta kontakto laiko, metalo koncentracijos ir temperatūros įtaka metalo jonų pašalinimui iš vandeninių tirpalų. Nustatė, kad didesnis sunkiųjų metalų kiekis yra pašalinamas eksperimento pradžioje, dėl didesnio laisvo pjuvenų paviršiaus ploto. Kai paviršiuje adsorbcijos centrų kiekis sumažėja, sorbcijos greitį riboja adsorbato sklaida nuo išorinių centrų prie vidinių adsorbento centrų. Pusiausvyra pasiekama po 1 h purtymo. Lengmuo izoterma atitinka dominuojantį jonų mainų mechanizmą, o

Freundlich izoterma rodo, adsorbcijos-kompleksacijos reakcijas vykstančias adsorbcijos proceso metu.

Lujanienė ir kt., (2013) [112] tyrė Am ir Pu izotopų sorbciją ant Baltijos jūros dugno nuosėdų natūraliomis ir laboratorinėmis sąlygomis. Eksperimento metu jūros vanduo buvo sumaišytas su žinomu kiekiu dugno nuosėdų santykiu 1:10 (kieta: skystis) plastikiniame butelyje. Tada Pu(IV) ir Pu(V) [mišinys ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu ir ^{241}Pu] ir $^{241}\text{Am(III)}$ įnešami į jūros vandenį su dugno nuosėdomis. Po eksperimento sedimentai atskiriami centrifuguojant ir atliekama plutonio ir americio desorbcija iš dugno nuosėdų su 6 mol/l HNO_3 bei atliekamas humusinių medžiagų atskyrimas ir tirta oksidacijos laipsnio kaita. Nustatė, kad plutonio izotopai susiję su huminiais ir neorganiniais junginiais, o americis buvo pasiskirstęs tarp humino ir fulvo rūgščių. ^{241}Am dugno nuosėdose susijęs su organinėmis medžiagomis (42 %), iš kurių 22,5% susiję su dializuotomis fulvo rūgštimis, 12% su humuso rūgštimis ir 7,5% fulvo rūgštimis ir pakankamai didelė dalis su karbonatais (21%). Didžiausia plutonio dalis 74% aptikta likutinėje frakcijoje. Išanalizuoti rezultatai parodė nežymų skirtumą tarp skirtingo oksidacijos laipsnio sorbcijos (Am(III) atitinka Pu(III)). Nustatė, kad per 3 min adsorbuojama 90% viso įnešto plutonio kiekio, o 99% adsorbcija pasiekta per 14 dienų.

Yakout ir kt., (2013) [219] tyrė urano sorbciją ant iš ryžių šiaudų pagamintos aktyvintos anglies (RSK). Jų tikslas buvo išsiaiškinti aktyvintos anglies gebėjimą pašalinti U(VI) ir jos sąveiką su funkcinėmis humuso rūgšties grupėmis bei poveikį aktyvios anglies sorbciniams centrams. Urano pašalinimo, naudojant aktyvintą anglį, tyrimo rezultatai parodė, kad maksimali adsorbcija buvo prie pH 5,5 pusiausvyra pasiekta po 40 min adsorbcinė geba 100 mg/g. Adsorbcijos izoterma humuso rūgščiai ant aktyvintos anglies pagamintos iš ryžių šiaudų kai pH vertė 5,5 rodo, kad esant mažoms humuso rūgšties koncentracijoms yra sorbcijos didėjimas, o toliau didinant jos koncentraciją - pasiekama pusiausvyra. Adsorbcijos didėjimas susijęs su humuso rūgšties ir anglies paviršiaus giminingumu, kai daugybė aktyvių funkcinų grupių jungiasi tarpusavyje. Urano adsorbcija esant humuso rūgščiai sumažėja, kai uranas ir humuso rūgštis įnešami abu iškart, lyginant su tuo kai U(VI) įnešamas jau po pusiausvyrinės humuso rūgšties sorbcijos ant aktyvintos anglies. Tai gali būti susiję su U-humuso rūgšties komplekso susidarymu tirpale ir su tuo, kad prisijungusi humuso rūgštia užima/blokuoja potencialius adsorbcijos taškus ant aktyvintos anglies paviršiaus.

Begg ir kt., (2015) [164] tyrė plutonio Pu(IV) ir Pu(V) sorbciją ir desorbciją ant bentonito bei Pu(IV) sorbcija ant FEBEX bentonito siekiant įvertinti Pu elgseną 10^{-7} – 10^{-16} mol/l koncentracijų intervale. Pu(V) sorbcija

ant bentonito 10^{-11} - 10^{-7} mol/l koncentracijų intervale yra tiesinė, tačiau labiau priklausoma nuo laiko. Eksperimento trukmė (10 mėn), leido įvertinti atsiradusią lėtą Pu(V) redukciją ant daug smektito turinčio molio. K_d vertės gautos po 2 mėn desorbcijos buvo panašios, kaip K_d vertėms po 21 dienos sorbcijos, tai rodo grįžtamą plutonio sorbciją ant bentonito. Buvo pastebėta, kad aerobinių eksperimentų metu Pu(IV) oksidacijos laipsnio kitimas atlieka svarbų vaidmenį desorbcijos procese.

Koulouris ir kt., (2000) [220] tyrė Th, U, Pu ir Am sukonzentravimo galimybes ant MnO_2 sorbentų, specialių organinių jonų keitiklių: HYPHAN (a cellulose based ion-exchanger hydroxy-phenyl-2-azonaphthol) ir POLYORGS (non-woven fabric). ^{232}Th , ^{238}U , ^{239}Pu sorbcija iš vandens kinta priklausomai nuo sorbento, nes skiriasi fiziko-cheminės savybės, tokios kaip kristalinė struktūra, nulinio krūvio taškas, dalelių dydis. Gascon būdu paruoštas MnO_2 sukonzentruoja visus minėtus nuklidus (>90%), CRYMO (60-80%), Mann (50-70%) metodais. Sorbentas HYPHAN nelabai tinkamas U ir dalinai tinkamas Th. POLYORGS tinkamas aktinidų sorbcijai iš vandens. Taip pat rezultatai parodė, kad mangano oksido masė (iki 5 g) reikšmingos įtakos aktinidų atkūriamumui ekstrakcinės chromatografijos metodu neturi.

Perevalov ir kt., (2009) [221] tyrinėjo Pu(IV), polimerinio Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) sorbciją iš 0,1 mol/l $NaClO_4$ tirpalo ant daugiavalentinių anglies nanovamzdelių. Stebima greita plutonio sorbcija visiems plutonio oksidacijos laipsniams. Per 3 valandas absorbuojama apie 80-95% - ir pasiekiamą pusiausvyra. Gerai žinoma, kad plutonio sorbcijos kinetika kontroliuojama molekulių ar jonų jungimosi su sorbento paviršiumi ir jų tolimesnės difuzijos į poras greičio. Skirtingų oksidacijos laipsnių plutonio sorbcija kinta: polimerinis Pu(IV)>Pu(VI)>Pu(IV)>Pu(V). Pastebėta sorbcijos priklausomybė nuo pH. Didžiausia K_d ($K_d = 2.4 \times 10^5$ ml/g kai tirpalo pH 6) vertė gauta polimeriniam Pu(IV) pH intervale nuo 4 iki 6. K_d auga didėjant pH, tai patvirtina ir didėjantis nanovamzdelių paviršiaus afiniškumas plutonio jonams.

Lukfč ir kt., (1999) [222] tyrė ^{239}Pu sorbciją iš modelinio boro rūgšties tirpalo, kaip sorbentus naudojo ceolitus. Visų tipų ceolito sorbentai pasižymėjo dviem skirtingo dydžio K_d maksimumais prie skirtingų pH verčių. K_d vertės ceolito iš Nižny Hrabonec (apdoroto su 1 mol/L natrio šarmu) kinta priklausomai nuo modelinio tirpalo pH vertės. Stebimi du K_d vertės padidėjimai, prie pH 5,7 ir pH 7-8.

Pastaruojų metu prieš pradėdant veikti naujoms atominėms elektrinėms atsirado poreikis nustatyti foninį antropogeninės kilmės radionuklidų lygį atsiradusį tiek dėl nelaimingų atsitikimų AE, tiek dėl branduolinio ginklo

bandymų. Ypač svarbus yra veiksmingų ir nebrangių vandens valymo metodų sukūrimas, kurie leistų minimizuoti teršalų kiekius, siekiant apsaugoti aplinką ir mus nuo jų žalingo poveikio.

II. TYRIMŲ METODIKA

2.1. Tiriamieji objektai ir metodika

2.1.1. Tiriamieji objektai

Tyrimuose naudoti gamtiniai sorbentai:

1. Samanos (*Ptilium crista - castrensis*), kerpės (*Cladonia rangiferina*), pušies (*Pinus sylvestris*) spygliai, molis, ąžuolo (*Quercus robur*) pjuvenos, kavos tirščiai.

2. Geležies hidroksidu modifikuotos samanos, pjuvenos ir kavos tirščiai.

3. Pjuvenos modifikuotos anglinant, bei papildomai anglintos pjuvenos modifikuotos naudojant koncentruotą druskos rūgštį.

2.1.2. Sorbentų modifikavimo metodai

Sorbentų modifikavimas su geležies hidroksidu

Atsižvelgiant į radionuklidų savybę sąveikauti su geležies turinčiais junginiais, buvo susintetinti geležies junginiu modifikuoti biosorbentai. Sorbentų modifikavimui buvo panaudotas modifikuotas DeMarco ir kt., (2003) [223] apibūdintas metodas. Šis metodas pagrįstas sorbento impregnnavimu su geležies hidroksidu ir vėlesniu terminiu apdorojimu. Pirmiausiai pagaminamas geležies (III) hidroksidas: sumaišant lygiomis dalimis po 250 mL (1:1) 1 mol/l $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ tirpalą su 3 mol/l NaOH. Paliekama pastovėti 4 valandoms. Susidariusios nuosėdos praplaunamos ir dekantuojamos. Susidariusios nuosėdos sumaišomos su 100 g biomasės ir paliekamos pastovėti 3 valandas. Tada biomasė filtruojama, praplaunama dejonizuotu vandeniu ir džiovinama 4-8 valandas 60 °C temperatūroje.

Pjuvenų modifikavimas anglinant ir su druskos rūgštimi

Pjuvenų biomasė džiovinama iki pastovios masės 105 °C temperatūroje. Išdžiovinta biomasė deginama (temperatūra keliama kas valanda po 100 °C) 300 °C temperatūroje 2 h be deguonies.

Anglintų pjuvenų biomasė džiovinama iki pastovios masės 105 °C temperatūroje. Išdžiovinta biomasė impregnuojama naudojant koncentruotą HCl. Biomasės ir rūgšties santykis (1 g : 2 mL), laikoma kambario temperatūroje 24 h. Gauta biomasė džiovinama 3 dienas kambario temperatūroje, o tada deginama (temperatūra keliama kas valanda po 100 °C) 300 °C temperatūroje 2 h be deguonies. Gauta medžiaga plaunama distiliuotu vandeniu iki pastovios filtrato pH vertės ir dar kartą deginama 300 °C temperatūroje 1 h.

Tokia karbonizacijos temperatūra pasirinkta todėl, kad žemesnėje temperatūroje (300 - 400 °C) pagaminta anglis turi įvairesnį organinį charakterį, nes susidaro alifatinės ir celiuliozės tipo struktūros [224, 225]. Esant aukštesnei pirolizės temperatūrai, anglies struktūroje atsiranda labiau organizuoti anglies sluoksniai (struktūra darosi panaši į grafeno), o paviršiuje sumažėja funkcinių grupių kiekis [226].

2.1.3. Sorbentų charakterizavimas

Apskaičiuojama:

$$\text{Karbonizacijos išeiga: } \eta(\%) = \frac{m(\text{gautos anglies masė,g})}{m(\text{sauso bandinio masė,g})} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{Impregnavimo santykis: } \varepsilon = \frac{m(\text{idėto HCl masė,g})}{m(\text{sauso bandinio masė,g})} \quad (2)$$

$$\text{Sorbcijos geba [227]: } q_e(\text{Bq/g}) = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (3)$$

$$\text{Sorbcijos (pašalinimo) efektyvumas [227]: } R(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (4)$$

Anijonų ir amonio jonų kiekio nustatymas.

Pasveriami po 0,2 g sorbento ir sudedama į 25 ml stiklinės ir užpilama nedideliu kiekiu bidistiliuoto vandens. Kaitinama vandens vonioje 50 °C temperatūroje 30 minučių. Tada sorbentai sutrinami agatiniame grūstuvėlyje ir supilami atgal į stiklinėlę. Įpilama dar 5 ml bidistiliuoto vandens, gerai išmaišoma ir filtruojama. Filtratas surenkamas į mėgintuvelius ir skiedžiamas iki 10 ml.

Anijonų koncentracijų tyrimui vandeniniuose eliuatuose naudojamas jonų mainų chromatografas „DIONEX 2010i“ su konduktometriniu detektoriumi, naudojant apsauginę kolonėlę „IonPac AG4A –SC“ (kolonėlės ilgis 50 mm, vidinis skersmuo 4 mm), analitinę kolonėlę „IonPac AS4A-SC“ (kolonėlės ilgis 250 mm, vidinis skersmuo 4 mm), katijonų keitiklį „ASRS-ULTRA 4 mm“. Naudotas eliuentas – 1,8 mmol/l Na₂CO₃/1,7 mmol/l NaHCO₃. Eliuento tekėjimo greitis per kolonėlę 2 ml/min. Katijonų keitiklio regeneratas – 0,05 ekv/l H₂SO₄. Regenerato tekėjimo greitis per keitiklį 2 ml/min.

Katijonų kiekio nustatymas.

Pasveriami po 1 g tiriamo sorbento ir sudeginama mufelinėje krosnyje, kas valandą keliant temperatūrą po 100 °C iki 450 °C temperatūros. Šioje temperatūroje deginama 3 valandas. Sudeginti bandiniai užpilami 20 ml 8 mol/l HNO₃ ir nugarinami. Tada dar kartą nugarinama su 10 ml 1 mol/l HNO₃. Nugarinus likutis užpilamas bidistiliuotu vandeniu, tada filtruojama, gautas filtratas skiedžiamas iki 10 ml ir supilamas į mėgintuvėlį. Analizė atliekama naudojant atominį absorbcinį spektrometrą - AAnalyst 800, PerkinElmer. Geležies kiekis sorbente buvo apskaičiuotas:

$$W_{Fe_2O_3} = \gamma_{Fe} \times \frac{M_{Fe}}{M_{Fe_2O_3}} \times \frac{V}{m} \quad (5)$$

kur γ_{Fe} – geležies koncentracija bandinyje (mg/g), M_{Fe} ir $M_{Fe_2O_3}$ - molekulinė geležies ir geležies (III) oksido masės (g/mol), V – bandinio tūris (l), m – bandinio masė (g).

Vandens TDS (total dissolved solid) - mineralizacija

Mineralizacija – nustatoma naudojant pakeistą Dahaan ir kt., (2016) [228] metodą. Siekiant nustatyti TDS kiekį buvo garinamas 20 l ežero vandens bandinys, vandens vonioje, porcianiniame tiglyje iki minimalaus kiekio, likutis baigiamas garinti 105 °C temperatūroje džiovinimo spintoje.

Organinių medžiagų kiekio nustatymas

Siekiant nustatyti organinių medžiagų kiekį sorbente buvo atlikta LOI (loss-on-ignition) analizė. Pasveriami po 1 g bandinio išdžiovinto 105 °C temperatūroje ir deginama 550 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje 4 valandas. Iš masės pokyčio apskaičiuojamas organinių medžiagų kiekis bandinyje [229].

$$LOI_{550} = \left(\frac{DW_{105} - DW_{550}}{DW_{105}} \right) \times 100 \quad (6)$$

kur LOI_{550} – organinių medžiagų kiekis (%), DW_{105} – bandinio sausas svoris prieš deginimą (g), DW_{550} – sausas svoris po deginimo 550 °C (g).

Nulinio krūvio taško pH_{pzc} nustatymas.

Nulinio krūvio taškas pH_{pzc} (point of zero charge) nustatomas keliais būdais ruošiant skirtingų pH verčių tirpalus (2-12) distiliuotame vandenyje [230] ar KNO₃ tirpaluose [231]. Šiuo atveju buvo pasirinktas modifikuotas Foil ir Villaescusa, (2009) [231] pasiūlytas metodas. Ruošiama po 40 ml skirtingų pH verčių 0,03 mol/l KNO₃ į kuriuos įdedama po 0,5 g tiriamo sorbento. Tirpalo pH koreguojamas su 0,1 mol/l HCl ir 0,1 mol/l NaOH. Purtoma 100 rpm 24 h kambario temperatūroje. Matuojamas pH vertės

pokytis. Brėžiama kreivė: X ašyje – pradinis pH (pH_{init}), Y ašyje – ΔpH po 24 h ($pH_e - pH_{init}$). Surandamas pH_{pzc} – tai ta pH vertė, ties kuria kreivė ΔpH nuo pH_{init} kerta tiesę $pH_{pradinis} = pH_{galutinis}$ [206]. Jei $pH > pH_{pzc}$ – sorbento paviršiuje yra neigiamas krūvis, o jei $pH < pH_{pzc}$ – sorbento paviršiuje yra teigiamas krūvis [232].

Paviršiaus ploto ir porų tūrio nustatymas

Mėginių tekstūriniai parametrai pagal Brunauer–Emmett–Teller (BET) daugiasluoksnės adsorbcijos teoriją buvo nustatyti iš azoto adsorbcijos–desorbcijos izotermų esant $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Prieš analizę mėginiai 3 h buvo nudujinami vakuume $105\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje. Savitasis paviršiaus plotas buvo apskaičiuotas naudojant BET (Brunauer-Emmett-Teller) lygtį. Bendras porų tūris buvo nustatomas iš adsorbcijos izotermos pagal azoto įsisavinimą esant santykiniam slėgiui $p/p_0 = 0,99$ [233].

Paviršinių funkcinių grupių nustatymas

Bandinių infraraudonieji spektrai buvo registruojami α -ALPHA-T FTIR (Bruker). Po 1 mg tiriamųjų sorbentų buvo sutrinama agato grūstuvėlyje, sumaišoma su 200 mg gerai išdžiovintų KBr miltelių ir presuojama formavimo presu vakuume. FT-IR spektrai buvo užfiksuoti $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ diapazone, skiriamoji geba 2 cm^{-1} .

Paviršiaus morfologijos nustatymas

Skenuojančiu elektroniniu mikroskopu (SECM-030, SENSOLYTICS) buvo gauti bandinių paviršiaus atvaizdai padedantys apibūdinti bandinių paviršiaus morfologiją.

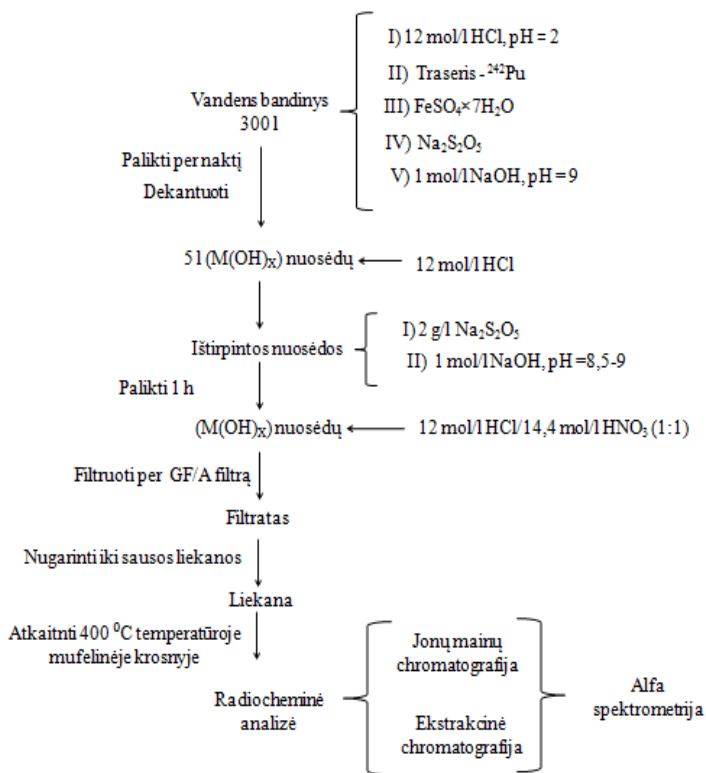
2.1.4. Radionuklidų aktyvumo koncentracijų nustatymas

^{137}Cs aktyvumo koncentracijos nustatymas

Sorbento bandinys sudegintas $400\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje, o vandens bandinys nugarinamas iki minimalaus tūrio. Paruošti bandiniai sudedami į sukalibruotus, žinomos geometrijos indelius, nustatomas jų svoris ir atliekami gama spektrometriniai matavimai. Matavimai atliekami naudojant CANBERRA γ -spektrometrinę sistemą su HPGe detektoriumi. Detektoriaus skiriamoji geba $1,76\text{ keV}/1,33\text{ Mev}$. ^{137}Cs savitasis aktyvumas buvo matuojama pagal ^{137m}Ba (dukterinio ^{137}Cs produkto) energetinę gama liniją $661,62\text{ keV}$. Radiocezio aktyvumo matavimo paklaidos bandiniuose buvo vertinamos naudojant GENIE programinę įrangą. Paklaidos buvo mažesnės negu 5% (standartinis nuokrypis) aktyviems bandiniams ir ne didesnės negu 15% mažesnio aktyvumo bandiniams [234].

Plutonio izotopų koncentracijų nustatymas

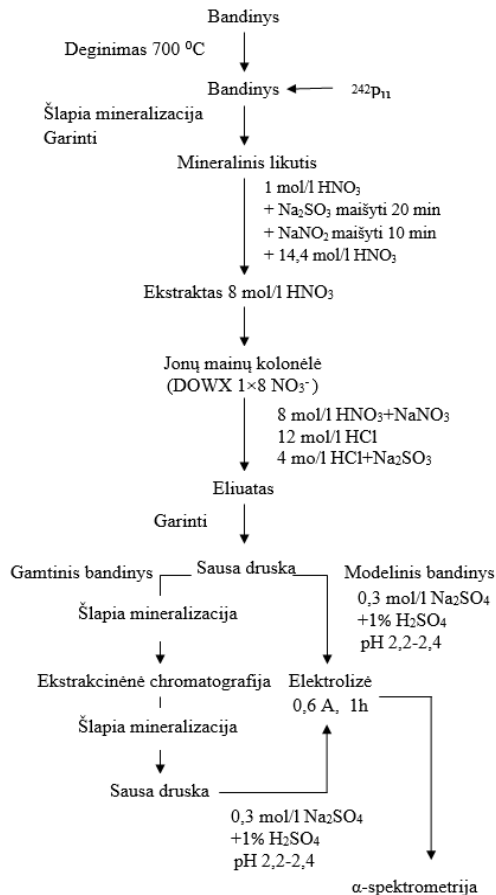
Šiame disertaciniame darbe plutonio izotopų kiekis vandens bandiniuose buvo nustatytas remiantis 13-15 paveiksluose pateiktomis schemomis. 13 paveiksle pateikta plutonio izotopų cheminio sukcentravimo iš didelio vandens tūrio eiga. Pirmiausiai, surinkus 300 l vandens bandinį, jis parūgštinamas, įnešamas žinomas kiekis ^{242}Pu . Tada įdedama $\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$ ir $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ir maišoma (visų valentinių formų plutonis redukuojamas iki Pu^{3+}). Po valandos pilama 1 mol/l NaOH iki pH 9, susidariusios nuosėdos paliekamos nusistovėti per naktį - nusėda geležies hidroksido nuosėdos, su jomis kartu yra nusodinami ir plutonio izotopai. Susidariusios nuosėdos surenkamos, ištirpinamos ir dar kartą nusodinamos pridėjus $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ir NaOH, esant pH 9.



13 pav. Plutonio izotopų cheminis sukcentravimas iš didelio tūrio gėlo vandens.

Patikimam plutonio izotopų nustatymui dirvožemio ar kitų kietųjų medžiagų matricoje naudojamas nešiklis ^{242}Pu . Kuris įnešamas į sudegintą

prie 700 °C temperatūros mufelinėje krosnyje bandinį. Deginant iš bandinio pašalinamos organinės medžiagos. Toliau yra vykdomos radiocheminės analizės procedūros (14 pav.).

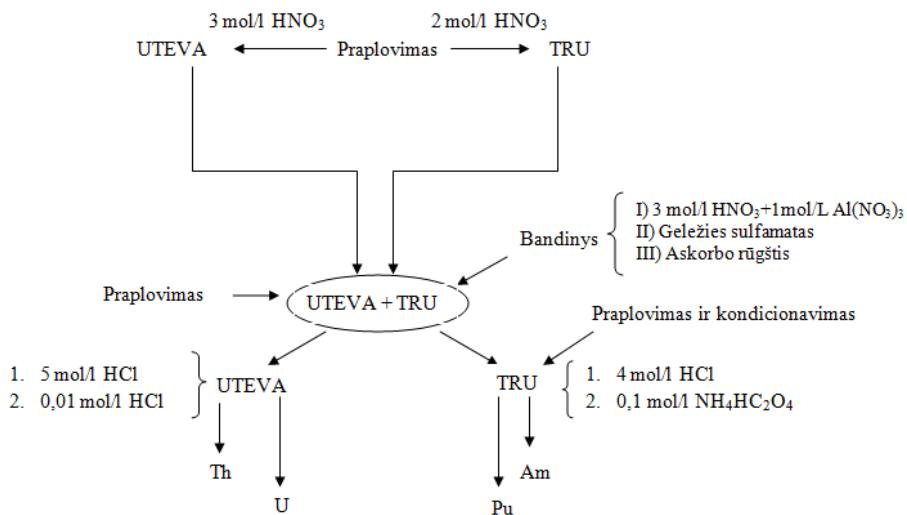


14 pav. Radiocheminės analizės ir jonų mainų chromatografijos schema.

Vykdoma šlapią mineralizaciją - pilnai pašalinama organinė anglis (jos gali likti po deginimo), nes ji trukdo toliau kokybiškai išskirti radionuklidus iš bandinio matricos. Žinant, kad stabilūs kompleksinius junginius sudaro tik plutonis, kurio oksidacijos laipsnis IV, tirpale esantį įvairaus oksidacijos laipsnio plutonį (Pu^{3+} , Pu^{4+} , Pu^{5+} , Pu^{6+}) būtina paversti į keturvalentę būseną. Plutonis, kurio valentingumai IV, V, VI, yra redukuojamas su natrio sulfitu iki Pu^{3+} , o šis vėliau yra oksiduojamas iki Pu^{4+} naudojant natrio nitratą. Taip paruoštas bandinys leidžiamas per jonų mainų chromatografinę kolonėlę, kurioje vykstant jonų mainų procesui atskiriame tiriamąją analitę nuo pašalinių analizei trukdančių radionuklidų (urano izotopai, ^{241}Am , ^{228}Th ,

^{210}Po , ^{210}Pb) ir stabilių elementų, turinčių artimas plutoniui energijas. Pu(IV) anijoninis kompleksas, kuris adsorbavosi ant jonų mainų dervos, suardomas, redukuojant Pu⁴⁺ į Pu³⁺, naudojant tirpalą pagamintą iš 4 mol/L HCl ir natrio sulfito. Radiocheminės analizės ir jonų mainų chromatografijos schema pateikta 14 paveiksle.

Taip pat gamtiniais bandiniams atliekama ir ekstrakcinė chromatografija (15 pav.) naudojant nuosekliai sujungtas kolonėles su UTEVA ir TRU dervomis. UTEVA derva skirta urano ir keturvalenčių aktinoidų atskyrimui nuo matricos. Ji sudaryta iš dipentilfosfonato sorbuoto ant inertinio polimerinio nešiklio “Amberlite XAD-7” arba “AmberchromCG-71ms. TRU derva skirta transuraninių elementų išskyrimui. Ji sudaryta iš octil(fenil)-N,N-diizobutilkarbamiofosfano oksido ištirpinto tributilfosfate ir užnešto ant inertinio nešiklio “Amberlite XAD-7”. Kolonėlės užpildytos dervomis UTEVA ir TRU naudojamos aktinoidų cheminiam valymui ir atskyrimui.



15 pav. Ekstrakcinės chromatografijos schema.

UTEVA ir TRU kolonėlių sistema atskiriama ir procedūra tęsiama naudojant TRU kolonėlę, kuri praplaunama ir kondicionuojama, siekiant oksiduoti Pu(III) iki Pu(IV). Americis kartu su kiuriu išplaunami iš kolonėlės keturių molių druskos rūgštimi, o plutonio izotopai naudojant 0,1 mol/l NH₄HC₂O₄. UTEVA kolonėlėje likę Th ir U, iš kolonėlių išplaunami atitinkamai praleidus 5 mol/l HCl su 0,01 mol/l HCl tirpalus.

Sukoncentruoti ir išvalyti nuo trukdančių jonų plutonio izotopai elektrochemiškai nusodinami ant nerūdijančio plieno diskelio, elektrolizuojant 1 valandą, kai srovės tankis $0,6 \text{ A/cm}^2$, (išeiga 60 – 70%) [9]. Po elektrolizės diskeliai, džiovinami $200 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje (10 min). Plutonio izotopų aktyvumas matuojamas α -spektrometriškai, naudojant puslaidininkinį Alpha spektrometrą OctetePlus su Ortec didelio ploto (450 mm^2) Si detektoriumi, kurio skiriamoji geba yra 24 keV- 4-6 MeV regione.

2.1.5. Sorbcijos ir desorbcijos eksperimentai

Sorbcijos eksperimentai

Siekiant nustatyti sorbento sorbcijos priklausomybę nuo tirpalo pH vertės buvo paimta po 4 g kiekvieno tiriamo sorbento. Sorbentai kolboje sumaišomi su 200 ml skirtingų pH verčių (3, 5, 6, 7, 9) tirpalu, paruoštu iš distiliuoto vandens į kurį įnešta 1 Bq ^{137}Cs ir 0,2 Bq ^{239}Pu . Tirpalų pH vertės koreguojamos naudojant NaOH ir HNO_3 . Sorbcija vykdoma 200 min purtant 125 sūkių per minutę greičiu. Po to sorbentai nufiltruojami ir tada tiek sorbentai tiek filtratai ruošiami γ -spektrometriniams ^{137}Cs matavimams, o po jų α -spektrometriniams matavimams. Iš šių duomenų apskaičiuojama vidutinė sorbento sorbcinė geba ir sorbcijos efektyvumas pH intervale nuo 3 iki 9.

Į kolonėles, kurių diametras 4,8 cm įdedama po 20 g tiriamųjų sorbentų ir pro juos praleidžiama po 500 ml ežero vandens su 1 Bq ^{137}Cs ir 0,2 Bq ^{239}Pu , pH vertė 6. Tirpalas pro kolonėlę leidžiamas $\sim 3,2$ ml per minutę greičiu. Po sorbcijos sorbentas padalinamas į keturis vienodus sluoksnius ir išdžiovinamas, o tirpalas surenkamas ir nugarinamas. Toliau bandiniai ruošiami γ -spektrometriniams ^{137}Cs matavimams, o po jų α -spektrometriniams matavimams.

Desorbcijos eksperimentai

Nuosekioji ekstrakcija buvo atlikta modifikavus Well ir Brown, (1990) [235] pasiūlytą metodą. 10 g samanų užpilama 250 ml $0,02 \text{ mol/l NiCl}_2$ ir 45 min purtoma 125 sūkių per minutę greičiu. Samanos tada filtruojamos per vidutinio greičio filtrą ir dar kartą užpilama 250 ml $0,02 \text{ mol/l NiCl}_2$ ir purtoma dar 30 min prie 125 sūkių per minutę greičiu ir vėl nufiltruojamos ir tada džiovinamos $80 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje iki pastovios masės. Filtratai surenkami į vieną indą ir garinami. Nustatomas *extracellular* – ląstelės išorėje esantis pakeičiamas elementas. Išdžiovintos samanos pasveriamos ir vėl purtomos 125 sūkių per minutę greičiu 60 min užpylus 250 ml 1 mol/l HNO_3 . Tada dar kartą nufiltruojamos ir praplaunamos 250 ml distiliuoto vandens - nustatomas *intracellular* – ląstelės viduje esantis elementas, samanos

džiovinamos – nustatomas elemento likutis samanose. Filtratai nugarinami, samanos išdžiovinamos ir juose nustatomas ^{137}Cs ir plutonio izotopų kiekis išplautas iš samanų.

Desorbcijos iš samanų eksperimentas buvo atliktas užpildant 20 g samanų 4,8 cm diametro kolonėles. Sorbento aukštis kolonėlėje 11,1 cm, o užimamas tūris 200 ml. Pro vieną kolonėlę buvo leidžiamas distiliuotas vanduo (pH ~6,16, laidumas ~4 $\mu\text{S}/\text{cm}$) Pro kolonėlę praėjęs tirpalas surenkamas kas 30 min po ~70 ml, o sorbentas po eksperimento padalinamas į keturis vienodus sluoksnius po ~2,8 cm. Toliau bandiniai ruošiami γ -spektrometriniams ^{137}Cs matavimams.

In situ sorbcijos eksperimentai:

- Į dvi dideles kolonėles (aukštis 24 cm, plotis 13 cm, ilgis 19 cm) sudedama po ~95±5 g iki pastovios masės išdžiovintų samanų (samanų aukštis kolonėlėje ~14 cm), pro jas leidžiama 300 l ežero vandens. Eksperimento trukmės 100 ir 200 min. Tėkmės greitis - 0,025 ir 0,05 l/s.

- Į dideles kolonėles (aukštis 24 cm, plotis 13 cm, ilgis 19 cm) sudedama po 100 g tiriamo iki pastovios masės išdžiovinto sorbento, pro jas leidžiama 300 l ežero vandens. Eksperimento trukmė 200 min. Tėkmės greitis - 0,025 l/s.

2.2. Reagentai ir tirpalai

Disertacinio darbo eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudotas distiliuotas vanduo, ežero vanduo, bei „analiziškai grynas“ ir „chemiškai grynas“ klasifikacijos reagentai: azoto (65% HNO_3), druskos (37% HCl), sieros (95-97% H_2SO_4), perchloro (70% HClO_4) rūgštys, vandenilio peroksidas (35% H_2O_2), acetonas (99,5% $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), amoniako tirpalas (26% NH_4OH), amidosulfoninė ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$), askorbo ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) ir oksalo ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) rūgštys, įvairios natrio druskos: natrio nitritas (NaNO_2), natrio sulfitas (Na_2SO_3), natrio sulfatas (Na_2SO_4), natrio metabisulfitas ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), geležies milteliai (6-9 μm) ir geležies druskos - chloridas ($\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$) bei sulfatas ($\text{FeSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$), aliuminio nitratas ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$), nikelio chloridas ($\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$), natrio hidroksidas (NaOH). Atitinkamų koncentracijų tirpalai buvo ruošiami naudojant distiliuotą vandenį.

Darbe buvo naudojamos jonų mainų (Anion exchange resin 1×8 100-200 mesh) ir chromatografinės (UTEVA Resin 100-150 μm ir TRU Resin 100-150 μm) kolonėlės gautos iš Trischem, Prancūzija.

Disertaciniame darbe buvo naudojami plutonio izotopai (^{236}Pu , ^{239}Pu , ^{242}Pu) ir radiocezis (^{137}Cs) gauti iš Čekijos metrologijos instituto.

2.3. Aparatūra

Disertacinio darbo eksperimentiniuose tyrimuose buvo naudoti šie prietaisai:

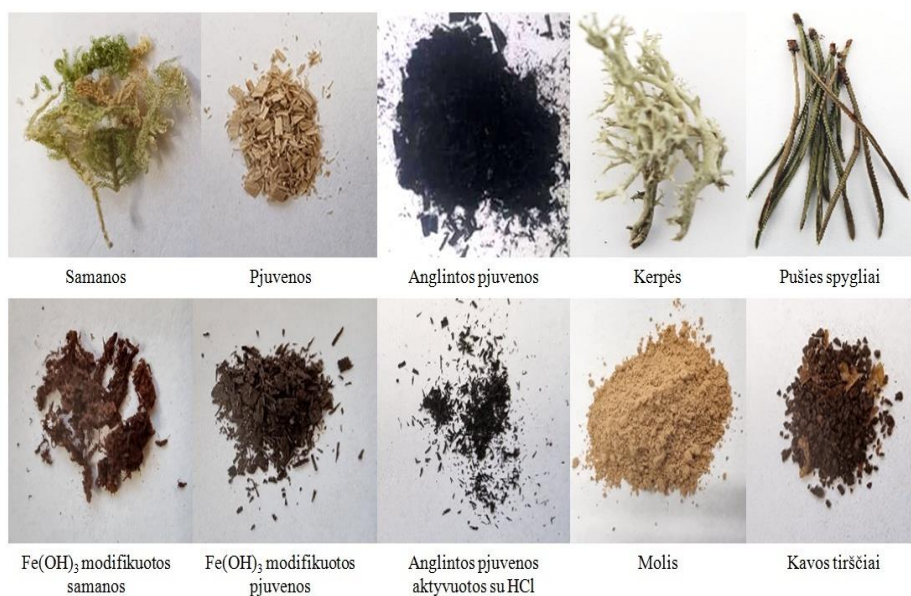
1. Alfa spektrometras – OctetePlus su ORTEC (450 mm²) Si detektoriumi (BU-020-450-AS), USA.
2. Gama spektrometras – CANBERRA su HPGe detektoriumi, USA
3. Atominis absorbcinis spektrometras – AAnalyst 800, PerkinElmer, USA.
4. Indukuotos plazmos masių spektrometras – Finnigan ELEMENT 2 High Performance High Resolution ICP-MS, USA.
5. Jonų chromatografas – Dionex 2010i su konduktyvumo detektoriumi, USA.
6. pH-metras – WTW inoLab 720, Vokietija.
7. Daugiaparametris matuoklis – WTW Multi 340i ir ProfiLine, Vokietija.
8. Techninės svarstyklės – AND Weighing GF-1200, USA.
9. Analizinės svarstyklės – Sartorius LA 120 S, Vokietija.
10. Džiovinimo spinta – Memmert UM 200-400, Vokietija.
11. Mufelinė krosnis – SNOL 8,2/1100 SLM21, Lietuva.
12. Purtyklė – GFL 3006, Vokietija.
13. Termostatas (vandens vonia) – GFL 1023, Vokietija.
14. Elektrinė plytelė – IKA C-MAG HP 7, Vokietija.
15. Elektrolizeris pritaikytas 25 mm skersmens nerūdijančio plieno diskeliams.
16. Pastovios srovės šaltinis – TEC 41, HTP 30,5.
17. Skenuojantis elektroninis mikroskopas – SECM-030, SENSOLYTICS, Vokietija.
18. Furje transformacijos infraraudonųjų spindulių spektrometras – α -ALPHA-T FTIR spectrometer (Bruker), USA.
19. Dujų ir garų sorbcijos analizatorius – Quantachrome Autosorb-iQ-KR/MP analyzer, USA.

III. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Biosorbentų ir vandens telkinių analizinis apibūdinimas

Vis augantis visuomenės susirūpinimas, dėl blogėjančios ekologinės aplinkos būklės ir neatsinaujinančių išteklių eikvojimo, skatina kurti analitinius metodus, kurie atitiktų žaliosios chemijos principus. Didelė pažanga padaryta kuriant ekologiškesnias mėginių paruošimo strategijas, bei sumažinant sorbcinės fazės kiekį. Taip pat, natūralių sorbentų naudojimas yra puiki žaliųjų mėginių paruošimo galimybė. Natūralių sorbentų naudojimas sorbcijai yra pranašus tuo, kad sorbentai gaunami iš atsinaujinančių šaltinių, turi mažą toksiškumą ir yra savaime suyrantys. Be pranašumų natūralūs sorbentai turi ir trūkumų, tokių kaip bandinio nehomogeniškumas, bei mažas specifinių funkcinių grupių kiekis sorbento paviršiuje, todėl jų pritaikymo analizei gali reikėti papildomų apdorojimo juos termiškai ar chemiškai modifikuojant.

Siekiant parinkti tinkamiausią sorbentą radiocezio ir plutonio izotopų sorbcijai iš gėlo vandens sistemų buvo tirti šeši nemodifikuoti biosorbentai: samanos (*Ptilium crista-castrensis*), kavos tirščiai, ąžuolo (*Quercus robur*) pjuvenos, kerpės (*Cladonia rangiferina*), pušies (*Pinus sylvestris*) spygliai, molis). Geriausią sorbcinę gebą parodę sorbentai buvo modifikuoti, o jų santrumpos pateiktos toliau: 1) Samanos – Sam; 2) Kavos tirščiai – Kava; 3) Pjuvenos – Pju; 4) Geležies hidroksidu modifikuotos samanos – Fe-Sam; 5) Geležies hidroksidu modifikuoti kavos tirščiai – Fe-Kava; 6) Geležies hidroksidu modifikuotos pjuvenos – Fe-Pju; 7) Anglintos pjuvenos – A-Pju; 8) Druskos rūgštimi modifikuotos anglintos pjuvenos – A-Pju-HCl. Tirtų sorbentų nuotraukos pateiktos 16 paveiksle.

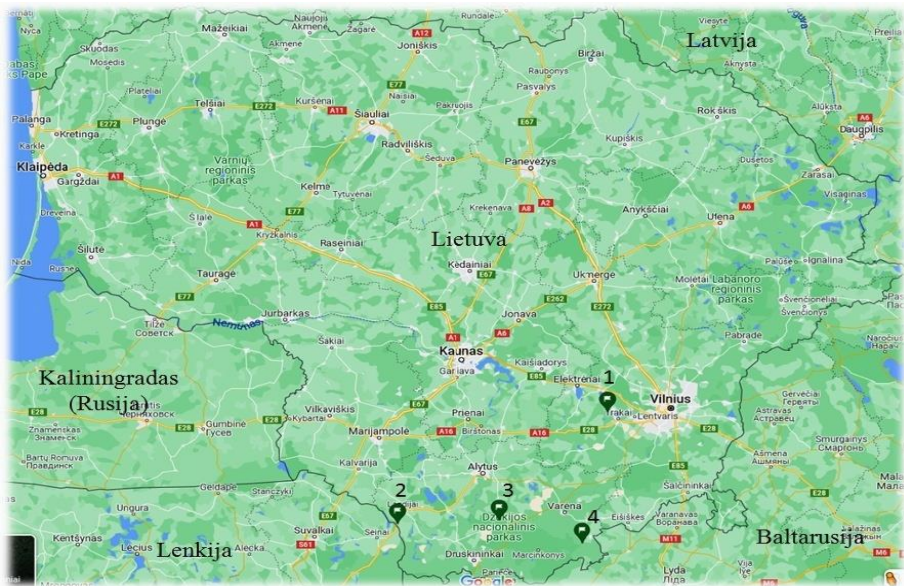


16 pav. Sorbentų pavyzdžiai.

Modifikavimas geležies (III) hidroksidu buvo pasirinktas atsižvelgiant į plutonio polinkį sąveikauti su geležies turinčiais junginiais, be to modifikavimas $\text{Fe}(\text{OH})_3$ padidina sorbento paviršiaus plotą ir porų tūrį, bei gali pagerinti sorbcines savybes. Papildomai pjuvenos anglinamos $300\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje be deguonies, taip pagaminama didelio paviršiaus ploto, porėta, daug anglies turinti medžiaga. O anglintą sorbentą chemiškai modifikuojant druskos rūgštimi - kontroliuojamas funkcinių grupių kiekis ir jų prigimtis sorbento paviršiuje.

Visi sorbentai buvo tirti atominės absorbcinės spektrometrijos, indukuotos plazmos masių spektrometrijos, jonų chromatografijos, FT-IR spektrometrijos, alfa ir gama spektrometrijos metodais. Paviršiaus morfologiniai tyrimai atlikti naudojant skenuojantį elektroninį mikroskopą.

In situ tyrimams atlikti buvo pasirinkti keturi ežerai: Akmenos ežeras, Trakų rajone; Kaniavos (Paršelio) ir Bedugnio ežerai, Varėnos rajone; Akmenių ežeras, Lazdijų rajone. Ežerų buvimo vietos pateiktos 17 paveiksle. Šie ežerai tyrimams buvo pasirinkti, dėl skirtingų ežerų charakteristikų (pH, TDS, laidumas) ir dėl to, kad po Černobylio AE avarijos radioktyvūs debesis slinko per Varėnos, Lazdijų, Trakų bei kitus pietvakarių ir vakarų Lietuvos rajonus [14, 29], juose nustatytas ^{137}Cs iškritų tankis kito nuo $0,85$ iki $5,18\text{ kBq/m}^2$ [26].



17 pav. Geografinis žemėlapis, rodantis tirtų ežerų buvimo vietas (1. Akmenos, 2. Akmenių, 3. Bedugnis, 4. Kaniavos ežerai).

Ežerų koordinatės, vidutinis gylis bei ežero plotas yra pateikti 3 lentelėje. Šioje lentelėje taip pat nurodyti ir pagrindiniai tirtų ežerų vandens parametrai. Giliausias ir didžiausias tirtas ežeras buvo Akmenos ežeras, visų kitų ežerų vidutinis gylis nebuvo didesnis nei 3 metrai. Ežerų vandens pH vertės kito nuo 6,6 iki 8,2.

Specifinis elektrinis laidumas nusako medžiagos gebėjimą praleisti elektros srovę. Vandens elektrinį laidumą galima apibūdinti kaip ištirpintų neorganinių druskų jonų (chloridas, nitratas, sulfatas, fosfatas, natris, magnis, kalcis, geležis ir aliuminis), organinių junginių (aliejų, fenolių, alkoholių ir cukrų) kiekio vandenyje matą, nes vandens laidumas priklauso nuo laisvų jonų, kompleksų kiekio vandenyje. Organiniai junginiai prastai praleidžia elektros srovę, todėl dėl jų buvimo vandenyje vandens laidumas yra mažas [236, 237].

Ežero vandens elektrinis laidumas kinta priklausomai nuo to, kokia yra vandens telkinių geologija, baseino dydis, palyginus su ežero dydžiu, ežero terminė stratifikacija, dugninių šaltinių buvimas, taškinių šaltinių nuotekos, atmosferos įtaka, vandens garavimo greitis. Kai kurių tipų bakterijų metabolizmas taip pat gali turėti įtakos ežero vandens elektriniam laidumui [236, 238]. Didžiausias vandens elektrinis laidumas nustatytas Akmenių ir Akmenos ežeruose atitinkamai 434 ir 324 $\mu\text{S}/\text{cm}$, o mažiausias Kaniavos ir Bedugnio ežeruose 17 ir 11 $\mu\text{S}/\text{cm}$ atitinkamai (3 lentelė). Didelis ežero

vandens laidumas rodo, kad vandenyje yra daug ištirpusių druskų ar laisvų jonų (tiriamosios analizės bus joninėje formoje), o mažas laidumas, parodo didelių kompleksinių molekulių, kurios nėra judrios paplitimą (tiriamosios analizės gali būti sudariusios įvairius kompleksus su organiniais junginiais), tokią vandens būseną dažniausiai nulemia duginių šaltinių nebuvimas ir ežero maitinimas atmosferiniais krituliais.

3 lentelė. Tirtų ežerų koordinatės ir pagrindiniai parametrai.

	Koordinatės	Vid. gylis, m	Ežero plotas, km²	pH vertė	Laidumas, μS/cm	TDS, g/m³
<i>Akmenos ežeras, Trakų raj.</i>	54°40'07"N 24°51'54"E	11,2	2,687	7,84	324	158,5
<i>Akmenių ežeras, Lazdijų raj.</i>	54°10'20"N 23°28'52"E	2,9	0,537	8,22	434	312
<i>Kaniavos ežeras, Varėnos raj.</i>	54°05'06"N 24°41'46 "E	1,0	1,25	6,60	17	25,5
<i>Bedugnis, ežeras Varėnos raj.</i>	54°11'18"N 24°09'11"E	3,0	0,016	6,80	11	21,2

Vanduo gali surinkti didelį kiekį ištirpusių ir suspenduotų medžiagų tol kol jis keliauja per vandens surinkimo baseiną į telkinį. Ištirpusių arba tirpių medžiagų kiekis vandenyje vadinamas bendrai ištirpusia kieta medžiaga (TDS) arba mineralizacija ir paprastai yra matuojamas (mg/l). Visų vandens organizmų išlikimą, augimą ar reprodukciją kontroliuoja ištirpusių jonų koncentracija ežerų vandenyje. Jonų koncentracija vandenyje gali turėti įtakos siekiant sorbuoti tam tikrus jonus ant sorbento – jie gali konkuruoti dėl laisvų aktyviųjų centrų sorbento paviršiuje ir taip trukdyti patikimai nustatyti tiriamosios analizės koncentraciją.

Pagal bendrai ištirpusios kietos medžiagos (TDS) kiekius vandenyje vanduo skirstomas į gėlą (<1000 mg/l) , druskingą (10000-30000 mg/l) ir jūros vandenis (>30000 mg/l) [227]. Pagal mineralizaciją gėli vandenis yra skirstomi į keturias grupes: mažos (<100 mg/l), vidutinės (200-500 mg/l), padidintos (500-1000 mg/l) ir didelės (>1000 mg/L) [239]. Visus tirtus ežerus galima priskirti mažos (Akmenos, Kaniavos ir Bedugnio ežerai) ir vidutinės (Akmenių ež.) mineralizacijos ežerams (3 lentelė). Akmenos ežero paviršinio vandens mineralizacija mėginių ėmimo laikotarpiu (rudeni) buvo 158,5 g/m³, tuo tarpu Juodžio ežere [240] mineralizacija siekė ~174 g/m³ (žiema), Tapelių ežere kito nuo 180 iki 220 g/m³, priklausomai nuo metų laiko [241]. Tuo tarpu

tirtų Kaniavos ir Bedugnio ežerų mineralizacija buvo maža - 25,5 ir 21,2 g/m³. Pal ir kt., (2015) [242] taip pat nustatė mažas mineralizacijos vertes Rudrasagar ežere, Indjoje, kurios kito priklausomai nuo sezono ~67 g/m³ vasarą ir ~35 g/m³ žiemą. Panašios TDS vertės buvo stebimos mažuose humusinguose ežeruose Glodne III, Glodne IV, šiaurės Lenkijoje atitinkamai 31±4, 32±11 g/m³ [243]. Kaniavos ir Bedugnio ežerų duomenys rodo, kad dugninių šaltinių visiškai nėra, todėl jų vandens balansas visiškai priklauso nuo atmosferos kritulių.

3.1.1. Tirimųjų sorbentų ir ežerų vandens elementinė analizė

Biosorbentų ir tirtų ežerų vandens analizė buvo atlikta pasitelkiant į pagalbą atominę absorbcinę spektroskopiją ir/ar masių spektroskopija, bei jonų mainų chromatografiją. Atominės absorbcinės spektroskopijos metodas, pagrįstas atomų absorbcijos spektrų tyrimu. Šis metodas leidžia patikimai nustatyti mažus metalų kiekius natūraliame vandenyje [244]. Tuo tarpu masių spektrometrijos metodas chemines medžiagas jonizuoja ir išrūšiuoja jonus pagal jų masės ir krūvio santykį. Šis metodas leidžia patikimai nustatyti medžiagos sudėtį nepriklausomai nuo jos cheminių ir fizikinių savybių, tyrimai yra tikslūs, analizei reikalingi nedideli tiriamosios medžiagos kiekiai [245]. Jonų mainų chromatografijos pagalba jonai ir polinės molekulės atskiriami, atsižvelgiant į jų afiniškumą su jonų mainų agentu (jonitu). Anijonų mainų chromatografija taikoma tada, kai stacionarioji fazė yra teigiamai įkrauta, o neigiamai įkraunamos molekulės yra pakraunamos prie jonito ir sulaikomos ir/ar pašalinamos pagal jų krūvį. Jonų mainų chromatografijos metodas dažnai naudojamas baltymams valyti, vandens analizei ir vandens kokybės kontrolei [246].

3.1.1.1. Ežerų vandens elementinė analizė

Tirtų ežerų vandenyje buvo nustatyti vyraujančių katijonų kiekiai: kalcio, kalio, natrio, magnio, vario, geležies, kobalto, mangano ir švino (4 lentelė), bei vyraujančių anijonų: sulfatų, nitratų, chloridų, fluoridų, fosfatų bei amonio kiekiai (5 lentelė). Nustatius vyraujančių katijonų ir anijonų kiekius, galime spręsti apie vandens telkinių ekologinę būklę, taip pat gauname informacijos apie pagrindinius elementus galinčius turėti įtakos tiriamųjų analičių sorbcinei gebai.

Palyginus gautus rezultatus (4-5 lentelės) su kontroliuojamų medžiagų didžiausiomis leistinomis koncentracijomis (mg/l) vandens telkinyje priimtuve (vario – 2; švino – 0,01; natrio - 200; sulfatų - 100; nitratų - 10;

chloridų - 300; fosfatų – 0,2; amonio - 1) [247] matome, kad eksperimentams pasirinkti Akmenos, Akmenių, Kaniavos ežerai yra tinkami tyrimams ir jų vanduo yra geros kokybės, tik Bedugnio ežero vandenyje pastebėta tarša fosforo ir amonio turinčiais junginiais. Bedugnio ežero vandenyje fosfatų ir amonio koncentracija yra 8 ir 4 mg/l, atitinkamai, t.y. kad jų koncentracijos leistinus kiekius viršija 40 ir 4 kartus (4 lentelė).

4 lentelė. Vyraujančių anijonų ir amonio jonų koncentracijos ežerų vandenyje.

Ežeras	<i>Anijonų ir amonio jonų koncentracija, mg/l*</i>					
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	NH_4^+
<i>Akmenos</i>	14,2	0,42	4,8	0,38	<a.r.	0,05
<i>Akmenių</i>	23,3	1,6	5,5	0,07	<a.r.	<a.r.
<i>Kaniavos</i>	1,5	0,16	1,6	<a.r.	<a.r.	<a.r.
<i>Bedugnīs</i>	8,2	7,8	44,7	4,4	8,0	4,0

* SN (standartinis nuokypis) nedidesnis nei 10%, $n \geq 3$.

a.r. - aptikimo riba.

Į paviršinius vandenį fosforas patenka iš dirvožemio ar paviršiniu nuotėkiu, išskiriamas kaip vandens organizmų gyvybinės veiklos bei irimo produktas, su pramoninėmis, buitinėmis ir žemės ūkio nuotekomis. Fosforas vandens telkiniuose stimuliuoja mikro- ir makroorganizmų augimą, dumblių dauginimąsi, sukelia eutrofikaciją, blogina vandens kokybę [248]. O neorganiniai azoto junginiai į gamtinius vandenį patenka iš dirvožemio išsiplaukiant neorganinėms trąšoms bei dirvožemio organinių medžiagų mineralizacijos produktams, su sausomis ir šlapiomis iškritomis, ir su nuotekomis (buitinėmis, pramoninėmis, žemės ūkio) [249-252]. Visi šie veiksniai gali turėti įtakos fosfatų ir amonio kiekio padidėjimui ežero vandenyje. Per didelis fosfatų ir amonio jonų kiekis ežeruose, upėse, upeliuose ir pakrantėse daro rimtą poveikį aplinkai, ekonomikai ir sveikatai. Jei vandenyje yra per daug fosfatų ir amonio jonų, dumbliai greitai auga ir žydi bei gali sunaudoti daug deguonies [253, 254].

Pagrindinis anijonas ežerų vandenyje pagal koncentracijų vertes yra SO_4^{2-} jonai (išskyrus Bedugnio ežerą - dominuoja Cl^- jonai), o PO_4^{3-} koncentracija mažesnė nei 0,02 mg/l (PO_4^{3-} aptikimo riba (a.r.) 0,02 mg/l) Akmenos, Akmenių ir Kaniavos ežeruose. Palyginimui, Italijos ežere Lago Maggiore buvo nustatyta mažesnė nei 0,03 mg/l NH_4^+ jonų koncentracija [90]. Mūsų nustatyta NH_4^+ jonų koncentracija Akmenių ir Kaniavos ežeruose buvo mažesnė už 0,02 mg/l, tuo tarpu Akmenos ežere NH_4^+ koncentracija siekė 0,05 mg/l (koncentracija artima 0,03 mg/l nustatytai Lago Maggiore

ežere [90]. Tokia koncentracija būdinga paviršiniam vandens sluoksniui, dėl didelės deguonies koncentracijos. Tokiomis oksiduojančiomis sąlygomis plutonis ežero vandenyje gali būti Pu(IV), Pu(V) ir Pu(VI). Remiantis pusiausvyros reakcijomis, ligandai, tokie kaip chloridas ir nitratas, sudaro silpnus kompleksus su plutoniu, o fluoridas, sulfatas, fosfatas, citratas ir oksalatas sudaro stipresnius kompleksus. Tarp stipriausių plutonio kompleksų galima paminėti hidroksikarbonato mišrius ligandų kompleksus (pvz., $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$). Pu(IV) daugiausia egzistuoja kaip hidrolizės produktai ir/arba sudaręs humuso kompleksus, tuo tarpu Pu(V), daugiausia PuO_2^+ formoje - tai yra dominuojanti oksidacijos būsena daugumoje natūralių vandenų [255].

5 lentelė. Vyraujančių elementų koncentracijos ežerų vandenyje.

Ežeras	<i>Sunkiųjų metalų ir makroelementų koncentracija, mg/l*</i>								
	Cu	Mn	Co	Pb	Fe	Na	Ca	Mg	K
<i>Akmenos</i>	<a.r.	<a.r.	<a.r.	<a.r.	0,04	2,1	16,2	3,4	0,9
<i>Akmenių</i>	0,03	2,9	<a.r.	<a.r.	3,2	0,2	2,4	13	1,7
<i>Kaniavos</i>	0,03	0,02	<a.r.	0,03	0,03	1,2	0,8	2,7	0,4
<i>Bedugnis</i>	<a.r.	<a.r.	<a.r.	<a.r.	<a.r.	0,5	2,6	0,3	0,3

* SN (standartinis nuokypis) nedidesnis nei 15%, $n \geq 3$.

a.r. - aptikimo riba.

5 lentelėje pateikti duomenys rodo, kad mikroelementų Cu, Mn, Co, Pb koncentracijos vertės buvo mažesnės už aptikimo ribą (nustatymo ribos (d.l.), $\mu\text{g/l}$: Cu - 1,5, Mn - 1,5, Co - 9, Pb - 15) visuose tirtuose ežeruose, išskyrus Akmenių ir Kaniavos ežerus. Juose buvo nustatyti nedideli kiekiai Cu ir Mn. Didžiausia makroelementų koncentracija nustatyta kalcio ir magnio atveju - 16,2 ir 13 mg/l, Akmenos ir Akmenių ežeruose, atitinkamai. Makroelemento kalio koncentracija kituose ežeruose buvo gana maža, kito nuo 0,8 iki 2,6 mg/l. Italijos Lago Maggiore ežere vandens stovymėje kalio koncentracija buvo beveik pastovi ir lygi 1,5 mg/l [90]. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ir Mg^{2+} yra tipiški natūraliems vandenims būdingi komponentai, kurie konkuruoja su radioceziu dėl sorbcijos vietų ant sorbento paviršiaus [256]. Galima daryti prielaidą, kad ištirpęs kalis ir amonis konkuruotų su radioceziu dėl adsorbcijos vietų, todėl galėtų sumažėti K_d vertės. Pshinko ir kt., (2015) [256] nustatė, kad Na^+ ir Ca^{2+} katijonai neturi įtakos Cs^+ sorbcijai plačiame jų koncentracijų diapazone (iki 250 mg/l), o K^+ poveikis yra nereikšmingas iki 50 mg/l ribos, o esant didesnei kalio jonų koncentracijai, jie turi konkuruojantį poveikį selektyviam ^{137}Cs pašalinimui iš vandeninės terpės. Kai K^+ jonų koncentracija 50 mg/l, K_d

reikšmė Cs^+ jonams sumažėja beveik 1,5 karto, o kai K^+ jonų koncentracija yra 250 mg/l, kalio jonai praktiškai slopina sorbciją, o tai patvirtina, kad Cs^+ sorbcija vyksta pagal jonų mainų mechanizmą, atsižvelgiant į artimus hidratuotų kalio ir radiocezio jonų spindulius.

Atsižvelgiant į mažas K, Na ir Ca koncentracijas tirtų ežerų vandenyje (5 lentelė), mažai tikėtina, kad šie makroelementai paveikė ^{137}Cs sorbcijos/desorbcijos procesus. Tačiau galima atsižvelgti į tai, kad dideli hidratuoti katijonai, tokie kaip Na^+ , Ca^{2+} ir Mg^{2+} , yra linkę praplėsti sorbento tarpsluoksnius toliau vienas nuo kito, o tuo tarpu maži hidratuoti katijonai, tokie kaip K^+ , turi priešingą poveikį [256].

3.1.1.2. Sorbentų elementinė analizė

Prieš atliekant sorbcijos eksperimentus, visuose tirtuose nemodifikuotuose ir modifikuotuose biosorbentuose buvo nustatyti vyraujančių katijonų, anijonų ir amonio jonų kiekiai juose (6-7 lentelės). Katijonų, anijonų ir amonio jonų kiekis prieš ir po sorbentų modifikacijos gali kisti, todėl yra labai svarbu nustatyti jų koncentracijų pokytį. Sumažėjus konkuruojančių, dėl sorbcijos vietų, jonų koncentracijai, pagerėja sorbento sorbcinės savybės, o padidėjus galima stebėti priešingą poveikį - sorbcinės gebos sumažėjimą.

Atlikus tyrimus buvo nustatyta, kad Ca, Mg, K jonai vyrauja samanose ir kavos tirščiuose, o Fe-Sam ir Fe-Pju vyrauja Ca, Na, Fe. Pju, A-Pju, kerpėse ir pušies spygliuose vyrauja Ca ir K, tuo tarpu A-Pju-HCl sorbente vyrauja Ca ir Mg, taip pat Mg vyrauja ir molyje. Jame taip pat gausu Fe ir K. Sulfatai vyrauja Pju, A-Pju, A-Pju-HCl ir kerpėse. Fe-Sam ir Fe-Pju ir pušies spygliuose vyrauja Cl^- jonai, o Fe-Pju ir pušies spygliuose taip pat gausu NO_3^- . Didelis nitratų kiekis stebimas ir molyje. Samanose ir kavos tirščiuose gausu PO_4^{3-} , o pastaruosiuose dar vyrauja F^- jonai.

6 ir 7 lentelėse pateiktiems duomenis buvo atlikta koreliacinė analizė ir įvertinta ar yra reikšmingų skirtumų naudojant t-testą (Paired-Simple T-test), kaip $p < 0,05$, galima teigti, kad reikšmės reikšmingai skiriasi.

Gauti rezultatai parodė, kad samanose po modifikacijos su geležies hidroksidu kalcio, magnio ir kalio kiekiai sumažėja – 1,5, 4, 4,7 karto, gauti skirtumai yra reikšmingi ($p < 0,05$), o natrio ir geležies kiekiai padidėja – 144; 1625 kartus, gauti skirtumai yra reikšmingi ($p < 0,05$), atitinkamai. Po pjuvenų modifikavimo geležies hidroksidu jose padidėjo Ca, Na ir Fe kiekiai - 2; 119; 793 kartus, gauti skirtumai yra reikšmingi ($p < 0,05$), o Mg ir K kiekiai sumažėjo atitinkamai 22% ir 62%, o gauti skirtumai yra reikšmingi ($p < 0,05$). O pjuvenas anglinant be deguonies padidėja Ca ir Mg kiekiai sorbente 1,2 ir

2,5 kartus, atitinkamai, o gauti skirtumai yra reikšmingi ($p < 0,05$). Kalio kiekis, sumažėja 1,2 karto ($p < 0,05$), o kitų elementų kiekiai - Na ir Fe - nepakito, skirtumas nereikšmingas ($p > 0,05$). Toliau tęsiant anglintų pjuvenų modifikavimą, aktyvuojant su koncentruota druskos rūgštimi - Ca ir Mg kiekiai atitinkamai padidėja 4,3 ir 3,3 kartus, o K ir Fe atitinkamai sumažėja 1,5 ir 3,4 kartus, gauti skirtumai tarp A-Pju ir A-Pju-HCl, Ca, Mg, K ir Fe atvejais yra reikšmingi ($p < 0,05$), o Na liko tiek pat, skirtumas nėra reikšmingas ($p > 0,05$).

6 lentelė. Vyraujančių elementų koncentracijos sorbentuose.

Sorbentas	Koncentracija, mg/kg*				
	Ca	Mg	K	Na	Fe
Sam	4522	1615	1997	26	27
Fe-Sam	2992	412	425	3740	44200
Pju	1343	153	765	30	49
A-Pju	1592	390	623	31	49
A-Pju-HCl	5848	1275	425	31	15
Fe-Pju	2839	119	298	3570	39100
Kerpės	744	414	1020	19	276
Pušies spygliai	8160	480	1680	16	252
Molis	672	34200	2220	34	18600
Kava	2210	1827	2040	51	15

*SN (standartinis nuokypis) nedidesnis nei 15%, $n \geq 3$.

7 lentelėje pateiktas pagrindinių anijonų ir amonio jonų kiekis mg kilogramui sauso sorbento. Po samanų modifikacijos geležies hidroksidu žymiai sumažėjo sulfatų kiekis nuo 5606 iki 334 mg/kg ($p < 0,05$), nitratų nuo 3521 iki 263 mg/kg ($p < 0,05$) ir fosfatų nuo 10384 iki $< 0,02$ mg/kg ($p < 0,05$) (žemiau nustatymo ribos). Kita vertus chloridų kiekis padidėjo 17,7 kartų, vertės sorbente prieš ir po modifikavimo skiriasi reikšmingai ($p < 0,05$), o fluoridų kiekis padidėjo apie 10% ($p < 0,05$) ir amonio jonų kiekis nepakito nerikšmingai ($p > 0,05$).

Pjuvenose modifikavus geležies hidroksidu žymiai sumažėjo sulfatų nuo 7275 iki 26 mg/kg ($p < 0,05$), nitratų nuo 747 iki 187 mg/kg (4 kartus) ($p < 0,05$). Taip pat po modifikacijos nebuvo nustatyta fosfato jonų sorbente, reikšmės prieš ir po modifikavimo reikšmingai skiriasi ($p < 0,05$). Chloridų ir fluoridų kiekiai padidėjo atitinkamai 2,5 ir 3,5 kartus, tiek Cl^- tiek F^- skirtumai yra reikšmingi ($p < 0,05$). Po terminės modifikacijos nesant deguonies, anglintų pjuvenų sorbente sumažėjo visų tirtų anijonų ir amonio jonų kiekiai. Fosfatų,

chloridų ir amonio jonų kiekiai sumažėjo labai nežymiai 1-2 mg/kg sorbento ir skirtumai nėra reikšmingi ($p > 0,05$), o SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- sumažėjo atitinkamai 1,4; 1,6; 2,9 kartus, o skirtumai yra reikšmingi ($p < 0,05$). Toliau vykdant anglintų pjuvenų modifikavimą druskos rūgštimi dar labiau sumažėjo sulfatų kiekis sorbente (Pju - 7275; A-Pju - 5320; A-Pju-HCl - 2349 mg/kg). Tokia pati mažėjimo tendencija stebima ir nitratų atveju (Pju - 747; A-Pju - 477; A-Pju-HCl - 212 mg/kg). Tuo tarpu chloridų, fluoridų, fosfatų ir amonio jonų koncentracijos padidėjo nuo 1,7 iki 5,3 kartų. Tarp visų tirtų anijonų koncentracijų anglintų pjuvenų sorbente ir A-Pju-HCl sorbente nustatyti reikšmingi skirtumai ($p < 0,05$).

Po sorbentų modifikacijos su geležies hidroksidu padidėję natrio, geležies ir chloridų kiekiai yra susiję su modifikavimo procesu. Su modifikavimo procesu taip pat yra susijęs ir chloridų kiekio padidėjimas, kai anglintos pjuvenos buvo aktyvuojamos su koncentruota druskos rūgštimi. Tuo tarpu Ca ir Mg, bei PO_4^{3-} , F^- , NH_4^+ kiekio didėja pjuvenų sorbentuose priklausomai nuo modifikacijos laipsnio (Pju; A-Pju; A-Pju-HCl), nes apie 6 kartus disesnis kiekis pjuvenų turi būti paimtas norint pagaminti apie 100 g A-Pju-HCl sorbento.

7 lentelė. Vyraujančių anijonų ir amonio jonų koncentracijos sorbentuose.

Sorbentas	Koncentracija, mg/kg*					
	SO_4^{2-}	NO_3^-	Cl^-	F^-	PO_4^{3-}	NH_4^+
Sam	5606	3521	3178	1091	10384	32
Fe-Sam	334	263	56099	1198	<a.r.	33
Pju	7275	747	87	35	112	21
A-Pju	5320	477	30	34	110	20
A-Pju-HCl	2349	212	160	180	455	33
Fe-Pju	26	187	219	123	<a.r.	20
Kerpės	503	470	500	214	573	68
Pušies spygliai	150,4	1124	3720	440	544	8
Molis	40,3	322	50	19	3,9	91
Kava	270	258	307	564	544	26

* SN (standartinis nuokypis) nedidesnis nei 10%, $n \geq 3$.

a.r. - aptikimo riba.

Atsižvelgiant, kad sorbentai buvo modifikuoti geležies hidroksidu, iš gautų atominės absorbcinės spektrometrijos rezultatų buvo apskaičiuota geležies oksido kiekis modifikuotame sorbente (5 formulė). Nustatyta, kad Fe-Pju ir Fe-Sam sorbentuose, geležies oksido kiekis yra 0,12 iki 0,13 mg/g sorbento, atitinkamai.

Organinių medžiagų kiekis sorbentuose nustatytas naudojant LOI metodą. Organinių medžiagų kiekis buvo apskaičiuotas pagal 6 formulę. Organinių medžiagų kiekis kavos tirščiuose ir samanose buvo 97%, kerpėse ir A-Pju-HCl - 98%, Pjuvenose, A-Pju ir Pušies spygliuose - 99%. Fe-Sam ir Fe-Pju, 62 ir 85%, atitinkamai. Mažiausias organinių medžiagų kiekis buvo molyje - 5%.

Taip pat buvo apskaičiuota karbonizacijos išeiga pagal (1) formulę. Karbonizacijos išeiga A-Pju sorbentui lygi 85,3%.

Sorbentui A-Pju-HCl nustatytas impregnavimo santykis pagal (2) formulę yra lygus 2,4.

3.1.2. Sorbentų sorbcijos gebos ir efektyvumo nustatymas

Prieš atliekant radionuklidų sorbcijos eksperimentus, sorbentuose buvo nustatytos pradinės tiriamųjų radionuklidų ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ ir ^{238}Pu aktyvumų koncentracijos. Pradinės radionuklidų aktyvumų koncentracijos buvo atimtos iš matavimo rezultatų gautų po sorbcijos eksperimentų.

Radiocezio ir plutonio izotopų sorbcinė geba ir pašalinimo (sorbcijos) iš ežero vandens efektyvumas, esant toms pačioms eksperimentinėms sąlygoms buvo apskaičiuotas taikant 3 ir 4 formules.

8 lentelė. ^{137}Cs ir $^{239+240}\text{Pu}$ vidutinis pašalinimo/sorbcijos efektyvumas ir vidutinė sorbcinė geba pH intervale nuo 3 iki 9.

Sorbentas	^{137}Cs		$^{239+240}\text{Pu}$	
	R, %	q_e , Bq/g	R, %	q_e , Bq/g
Sam	67±2	167±4	42±3	21±1
Fe-Sam	17±1	44±2	51±5	25±5
Pju	11±1	28±2	24±2	12±1
A-Pju	25±1	62±2	21±2	11±1
A-Pju-HCl	79±2	197±5	83±11	42±6
Fe-Pju	25±1	64±3	32±4	16±2
Kava	16±1	40±2	36±4	18±2
Kerpės	11±1	28±2	23±2	11±1
Pušies spygliai	10±1	25±2	17±1	8±1
Molis	95±4	238±6	99±4	50±6

Matome, kad molis pasižymėjo didžiausiu vidutiniu pašalinimo efektyvumu ^{137}Cs kai tirpalo pH intervale nuo 3 - 9 ir atitinkamai siekė ~95%. Anglntų pjuvenų modifikuotų druskos rūgštimi ir samanų pašalinimo

efektyvumas siekė ~78 ir ~67%, atitinkamai. Visų kitų tirtų sorbentų pašalinimo efektyvumas ^{137}Cs kito nuo 10 iki 25,4%. Tuo tarpu didžiausią pašalinimo efektyvumą $^{239+240}\text{Pu}$ parodė - molis, anglintos pjuvenos modifikuotos druskos rūgštimi (A-Pju-HCl) ir geležies hidroksidu modifikuotos samanų (Fe-Sam) - 99, 83 ir 51%, atitinkamai. Visų kitų tirtų sorbentų $^{239+240}\text{Pu}$ pašalinimo efektyvumas siekė nuo 16,5 iki 42,3%. Tie patys sorbentai, kurie pasižymėjo didžiausiu pašalinimo efektyvumu ^{137}Cs ir $^{239+240}\text{Pu}$ pasižymėjo ir didžiausia sorbcine geba (8 lentelė).

Argun ir kt., 2007 [257] tyrė natūralias ir druskos rūgštimi apdorotas ąžuolo (*Quercus coccifera*) pjuvenas. Atlikę struktūrinę analizę pastebėjo, kad modifikavimo procese padidėjo lignino dalis (nuo 22,8 iki 26,8%), o celiuliozinių (nuo 41,5 iki 38,2%) ir hemiceliuliozinių (nuo 32,7 iki 32,5%) medžiagų dalis sumažėjo. Toks pokytis yra naudingas, nes sunkiuosius metalus geriau sorbuoja ligninas, o ne celiuliozė ir hemiceliulizė [258]. Mūsų atveju taip pat pastebime, kad modifikavus anglintas pjuvenas koncentruota HCl, sorbcija padidėja, lyginant su neapdorotomis ir anglintomis pjuvenomis.

Molio ir samanų mėginiams buvo pastebėta, kad sorbcijos proceso metu sorbentai išbrinko, o jų tūris kolonėlėje padidėjo. Tekantis vanduo su ^{137}Cs ir Pu izotopais prasiskverbė tarp molio dalelių, sudarė porų vandenį, o jo srautas tapo labai lėtas. Tuo tarpu, samanų tūris padidėjo dėl tekančio vandens prasiskverbimo į samanų vidų. Porų vandens susidarymui molyje sunaudoto vandens kiekis, bei samanų ir kitų sorbentų įmirkimui sunaudotas vandens kiekis buvo įvertintas matuojant per kolonėlę pratekančio vandens tūrį. Pagal sorbcinę gebą ir pašalinimo efektyvumą sorbentai gali būti suskirstyti į tokias sekas:

Cs jonams - Molis > A-Pju-HCl > Sam > Fe-Pju ≥ A-Pju > Fe-Sam ≥ Kava > Pju ≥ Kerpės > Pušų spygliai.

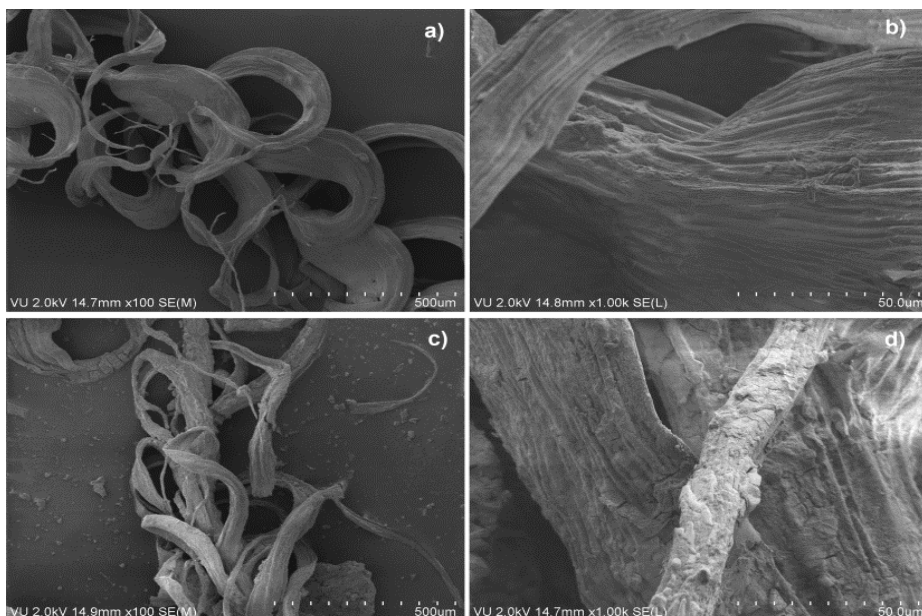
Pu jonams - Molis > A-Pju-HCl > Fe-Sam > Sam > Kava ≥ Fe-Pju > Pju ≥ Kerpės ≥ A-Pju > Pušų spygliai.

Nors molio sorbcijos efektyvumas yra labai didelis, kolonėlės užsikimšimas greitai apriboja molio, kaip natūralaus sorbento, naudojimą, greitai radionuklidų sorbcijai, todėl tolimesniuose dinaminiuose tyrimuose jo nebenaudojame. Taip pat, dėl pakankamai mažos sorbcinės gebos tiriamiesiems radionuklidams (^{137}Cs ir Pu izotopams) - Kava, Kerpės ir Pušies spygliai toliau nebebuvo tiriami. Molio, Kerpių, Pušies spyglių ir dar keleto kitų sorbentų tyrimai pateikti Lukšienė ir kt., (2016) [177] straipsnyje.

3.1.3. Paviršiaus morfologijos tyrimai

Norint nustatyti atrinktų sorbentų (Sam, Fe-Sam, Pju, Fe-Pju, A-Pju, A-Pju-HCl) paviršiaus morfologijos ypatumus buvo padarytos bandinių nuotraukos skenuojančiu elektroniniu mikroskopu.

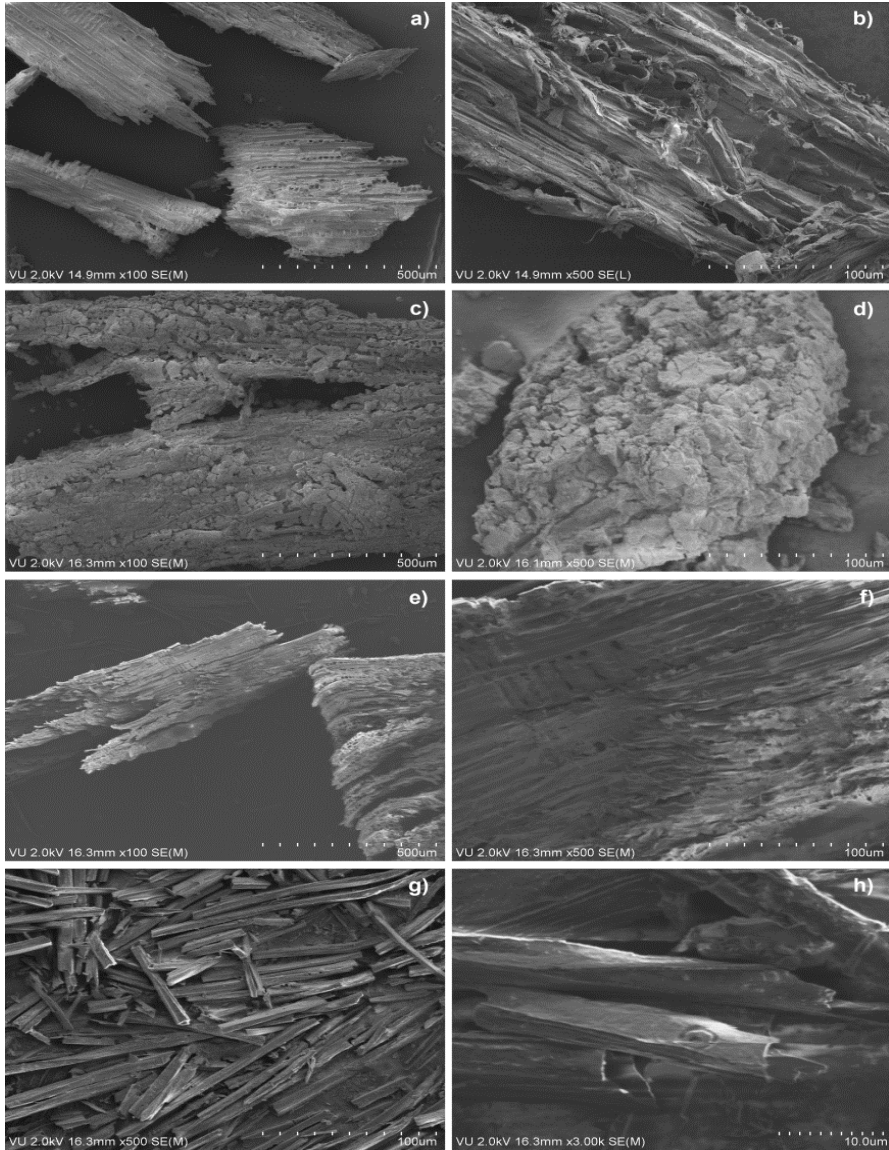
Tiriamųjų sorbentų SEM nuotraukos pateiktos 18-19 pav. Iš nuotraukų matyti, kad po atliktų modifikacijų pasikeitė visų sorbentų paviršiaus struktūra. Samanų paviršius prieš modifikavimą buvo lygus ir banguotas (18 (a, b) pav.). Samanų sorbentą modifikavus geležies hidroksidu (18 (c, d) pav.), jis tapo ne toks tvarkingas ir netolygiai pasidengė geležies hidroksidu, pastebėta daug įtrūkimų.



18 pav. Samanų (*Ptilium crista-castrensis*) SEM nuotraukos prieš $\times 100$ (a), $\times 1000$ (b) ir po modifikacijos su geležies hidroksidu $\times 100$ (c) ir $\times 1000$ (d).

Pjuvenų dalelės buvo skirtingo dydžio, netvarkingos, pluoštinės struktūros (19 pav. (a, b)). Po pjuvenų modifikacijos geležies hidroksidu (19 pav. (c, d)) jų paviršius buvo padengtas nelygiu, storu geležies (III) hidroksido sluoksniu su giliais įtrūkimais. Tuo tarpu, kai pjuvenos buvo modifikuotos termiškai jas anglinant, jų paviršius tapo daug tvarkingesnis (19 pav. (e, f)), tačiau vis tiek pluoštinė struktūra lieko pastebima. Tuo tarpu, anglintas pjuvenas modifikavus koncentruota druskos rūgštimi (19 pav. (g, h)), buvo pastebėtas ryškus paviršiaus pokytis, nebesimato pluoštinės dalelių struktūros,

paviršius tapo lygus – dalelės pasidarė panašios į susisukusias skirtingų dydžių plokšteles.



19 pav. Ažuolo pjuvenų SEM nuotraukos prieš $\times 100$ (a), $\times 500$ (b) ir po modifikacijos su geležies hidroksidu $\times 100$ (c), $\times 500$ (d), po pjuvenų anglinimo $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje esant ribotam deguonies kiekiui $\times 100$ (e), $\times 500$ (f), ir po anglintų pjuvenų modifikacijos su koncentruota druskos rūgštimi $\times 500$ (g), $\times 3000$ (h).

3.1.4. Paviršiaus plotas ir porų tūris

Natūralių ir modifikuotų samanų ir pjuvenų paviršiaus plotas ir porų tūris buvo tiriamas pagal Brunauer-Emmett-Teller (BET) sluoksninės adsorbcijos teoriją, analizuojant azoto adsorbcijos-desorbcijos izotermas. Rezultatai pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė. Natūralių ir modifikuotų samanų ir pjuvenų sorbentų paviršiaus plotas ir porų tūris.

	Sam	Fe-Sam	Pju	A-Pju	A-Pju-HCl	Fe-Pju
Paviršiaus plotas, m ² /g	4.0	47.2	1.1	1.5	3.7	26.3
Porų tūris, cm ³ /g	3.1×10^{-3}	3.5×10^{-2}	3.1×10^{-3}	3.4×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1.9×10^{-2}

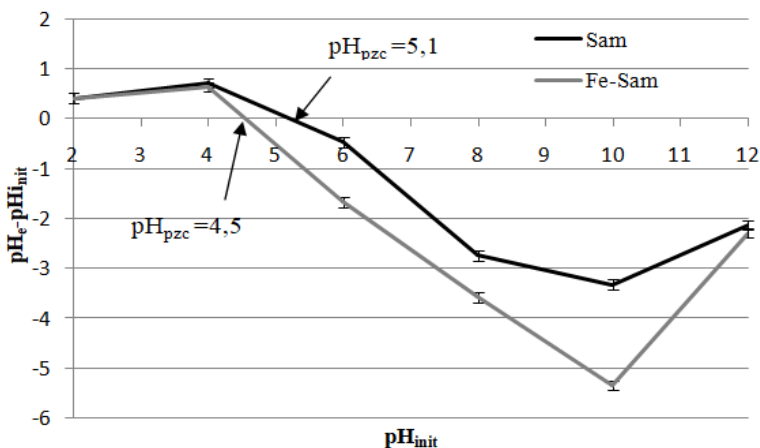
Specifinis paviršiaus plotas yra vienas iš svarbiausių parametru, turinčių įtakos sorbcijai. Žinant, kad plutonio junginiai pasižymi dideliu afiniskumu geležies junginiams - galime manyti, kad ir didžiausią sorbcinę gebą plutonio izotopams parodys sorbentai modifikuoti geležies hidroksidu. Geležies hidroksidu modifikuoti samanų ir pjuvenų sorbentai pasižymi atitinkamomis savybėmis, kurios gali užtikrinti aukštą sorbcijos gebą ir tokiu būdu efektyviai šalinti dirbtinius radionuklidus. Modifikavimas geležies hidroksidu padidina sorbento paviršiaus plotą ir porų tūrį. Tai reiškia, kad modifikuodami sorbentą padidiname paviršiaus plotą, kuriame gali būti sorbuojamos analitės. Geležies hidroksidu modifikuotų samanų paviršiaus plotas ir porų tūris padidėjo atitinkamai 12 ir 11 kartų. Ta pati tendencija pastebėta ir pjuvenas modifikuojant geležies hidroksidu; paviršiaus plotas ir porų tūris padidėjo atitinkamai 24 ir 6 kartus.

Tuo tarpu anglinant pjuvenas paviršiaus plotas ir porų tūris padidėjo atitinkamai tik 2,5 ir 3,5 kartus. Neapdorotų ir modifikuotų pjuvenų sorbentų specifinis paviršiaus plotas yra mažesnis nei kitų žinomų anglies turinčių sorbentų (pavyzdžiui, komercinės aktyvintos anglies), tikriausiai dėl to, kad mūsų tyrime naudojamuose sorbentuose nėra mikroporinės struktūros. Gauti rezultatai parodė taikyto modifikavimo metodo veiksmingumą, nes po modifikavimo geležies hidroksidu žymiai padidėjo geležies kiekis (6 lentelė) ir sorbentų paviršiaus plotas, bei porų tūris (9 lentelė).

3.1.5. Nulinio krūvio taškas

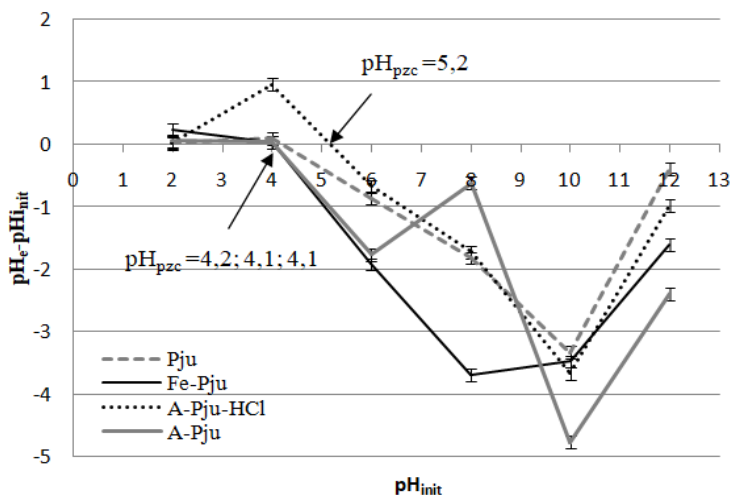
Nulinio krūvio taško nustatymui buvo paruošta serija skirtingų pH verčių kalio nitrato tirpalų, kuriuose sorbentas buvo laikomas 24 h kambario temperatūroje, purtant. Tada matuojama tirpalo pH pokytis po eksperimento (pH_e) ir brėžiama kreivė: x ašyje – pradinis pH (pH_{init}), y ašyje – pH pokytis $\Delta pH = pH_e - pH_{init}$ po 24 h ($pH_e - pH_{init}$). Surandamas pH_{pzc} – tai ta pH vertė ties, kuria kreivė $pH_e - pH_{init}$ nuo pH_{init} kerta tiesę $pH_{init} = pH_e$. Jei $pH > pH_{pzc}$ – sorbento paviršiuje yra neigiamas krūvis, o jei $pH < pH_{pzc}$ – sorbento paviršiuje yra teigiamas krūvis.

Tirtų natūralių ir modifikuotų biosorbentų nulinio krūvio taškai pateikti 20-21 paveiksluose. Buvo nustatyta, kad samanų ir modifikuotų geležies hidroksidu samanų nulinio krūvio taškai skiriasi, nes po modifikacijos nulinio krūvio taškas pasislenka link žemesnių pH verčių (20 pav.). Sorbento Sam nulinio krūvio taškas yra 5,1, o Fe-Sam yra 4,5.



20 pav. Natūralių ir geležies hidroksidu modifikuotų samanų nulinio krūvio taškas.

Tiriant pjuvenas ir iš jų pagamintus modifikuotus sorbentus (21 pav.) buvo nustatyta, kad nulinio krūvio taškas Pju yra 4,2, o A-Pju ir Fe-Pju atveju nežymiai sumažėja ir yra apie 4,1. Tuo tarpu anglintas pjuvenas modifikavus druskos rūgštimi, nulinio krūvio taškas pasislenka link didesnių pH verčių iki 5,2.



21 pav. Natūralių ir trimis būdais modifikuotų pjuvenų nulinio krūvio taškas.

Todėl esant pH žemesniam nei pH_{pzc} , metalo (M^{2+} arba $\text{M}(\text{OH})^+$) ir H^+ jonų sorbcija vyksta pagal jonų mainų procesą. Kai pH vertė viršija pH_{pzc} , sorbento paviršius tampa neigiamai įkrautas ir sorbcija didėja, o metalų jonai dar yra teigiamai įkrauti arba neutralūs. Kai metalo jonų ir sorbento paviršius tampa neigiamai įkrauti, sorbcija labai sumažėja [259].

Atlikus šiuos tyrimus galime teigti, kad tirti sorbentai yra tinkami teigiamo krūvio analičių nustatymui gėlame vandenyje, kurio pH vertė yra didesnė už sorbento nulinio krūvio tašką, tai reiškia, kad tuo metu sorbento paviršius yra įkrautas neigiamai ir gali lengvai pritraukti teigiamo krūvio jonus.

3.1.6. Infraraudonųjų spindulių spektroskopija

Funkcinėms grupėms nustatyti plačiai taikomi įvairūs spektroskopiniai metodai, ypač infradaudonoji (IR) spektroskopija. Šiuo metodu galima nustatyti ne tik funkcines grupes, bet ir junginio struktūrą. Visų tiriamųjų sorbentų FT-IR spektrai buvo užregistruoti naudojant α -ALPHA-T FTIR spektrometrą $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ diapazone, o skiriamoji geba buvo 2 cm^{-1} . FTIR spektrai buvo užrašyti visiems tiriamiesiems sorbentams prieš ir po modifikacijų, taip pat po sorbcijos eksperimento, siekiant nustatyti, kurios funkcinės grupės sąveikauja su plutonio ir radiocezio jonais vykstant šių radionuklidų sorbcijai ant sorbento paviršiaus.

Remiantis literatūra, nustatytos pagrindinės samanų ir ažuolo pjuvenų masės sudedamosios dalys. Yra žinoma, kad samanų masę sudaro 30-60% hemiceliuliozės ir pektino, 15-25% celiuliozės, 5-10% baltymų, 5-10%

polifenolių ir 3-10% neorganinių medžiagų [199]. Tuo tarpu kietmedžio rūšyse, tokiose kaip ąžuolas, yra 38–51% celiuliozės, 17–38% hemiceliuliozės, 21–31% lignino ir 3% ekstraktinių medžiagų [200]. Kadangi, pjuvenų biomasėje yra funkcinių grupių, tokių kaip -COOH ir -OH. Jonų biosorbcija ant pjuvenų daugiausia vyksta dėl chelatacijos arba kompleksų susidarymo su funkcinėmis grupėmis, jonų mainų ir vandenilio prijungimo [260].

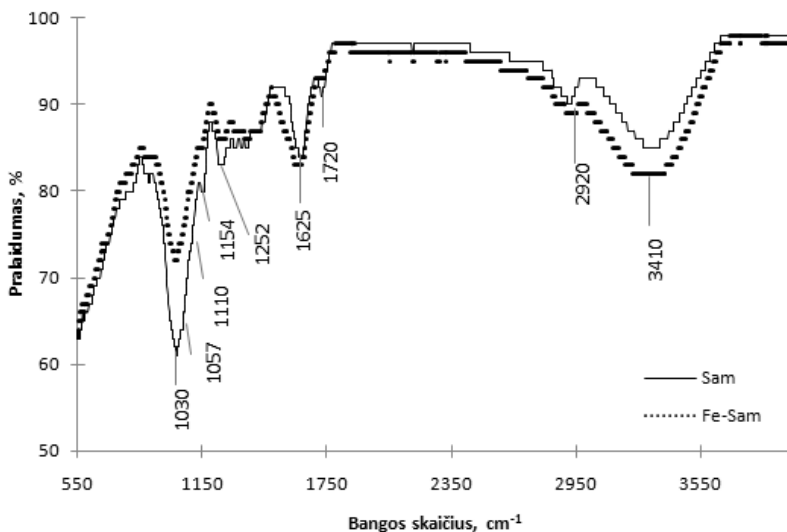
Molekulinių virpesių juostų priskyrimai buvo atlikti pagal anksčiau publikuotus mokslininkų straipsnius [261-264]. Samanoms ir ąžuolo pjuvenoms būdingų funkcinių grupių FT-IR virpesių juostos ir jų priskyrimai pateikti 10 lentelėje.

10 lentelė. Būdingos samanų ir ąžuolo pjuvenų FT-IR smailės prieš ir po modifikavimo, bei po ^{137}Cs ir plutonio izotopų sorbcijos.

Bangos skaičius, cm^{-1}	Funkcinės grupės	Junginys*
857	Neplokštuminiai žiedo deformacijos virpesiai	L
890-903	C-H neplokštuminiai deformaciniai virpesiai (aromatinis žiedas)	C, HC, L
1023-1036	C6-O6-H valentiniai virpesiai	C
	C-O valentiniai virpesiai	L
1046-1064	C3-O3-H valentiniai virpesiai	C, HC
1083-1117	C-O-H valentiniai virpesiai	C
	C2-O2H valentiniai virpesiai	HC
1154-1164	C-O-C antisimetriniai valentiniai virpesiai	C
	(C1-O-C4') antisimetriniai valentiniai virpesiai ar O-H plokštuminė deformacija, C-H deformaciniai vėduokliniai virpesiai	HC
1205	C1-O-C' valentiniai, simetriniai ar plokštuminiai deformaciniai virpesiai OH	C, HC
	C-O valentiniai virpesiai	KA, HC
1242-1252	C-O-C valentiniai virpesiai, CH_2 vėduokliniai/sukamieji deformaciniai virpesiai	L
	C-O valentiniai virpesiai	L
1253-1256	C-O valentiniai virpesiai	L
	OH plokštuminiai deformaciniai virpesiai	C, HC
1310-1330	C-H deformaciniai virpesiai	L
	C-H deformaciniai virpesiai	C, HC.
1376	C-H deformaciniai virpesiai	C, HC.
	COO' valentiniai virpesiai	HC
1413-1435	O-H plokštuminiai deformaciniai virpesiai	C, HC
	C-H and CH_3/CH_2 deformaciniai virpesiai	L
1450-1460	C-H deformaciniai virpesiai (CH_2 , CH_3)	L

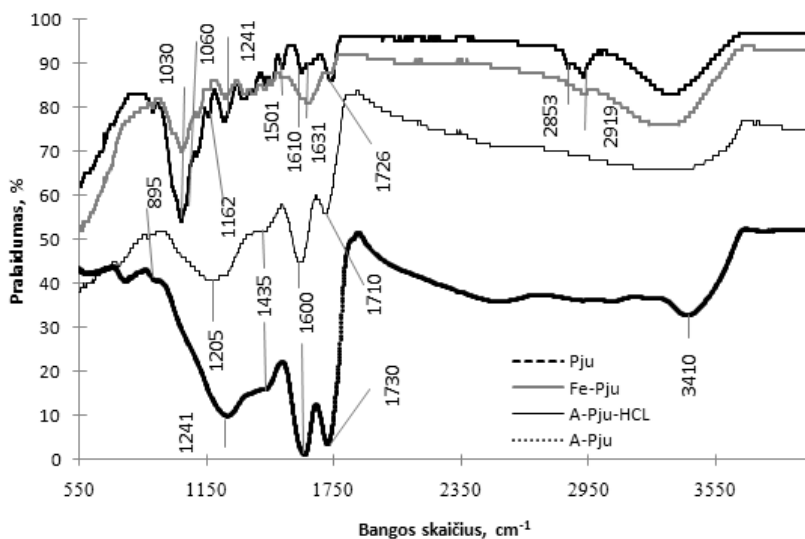
1502-1506	Aromatinio skeleto vibracija	L
1521	O-H plokštuminiai deformaciniai virpesiai	C, HC
	C-H deformaciniai virpesiai (CH ₃)	L
1610	Aromatinio skeleto vibracija	L
	C=O valentiniai virpesiai, COO ⁻ asimetriniai valentiniai virpesiai	PS
1625-1634	Asimetriniai valentiniai virpesiai karboksilato gr. COO ⁻	P
	C=O valentiniai virpesiai	L
1710	C=O valentiniai virpesiai	A
1720-1740	C=O valentiniai virpesiai acetilo gr.	HC
2841-2853	CH ₂ simetriniai valentiniai virpesiai	C, HC, Li
2889-2894	CH ₃ simetriniai valentiniai virpesiai	L
2920-2923	CH ₂ asimetriniai valentiniai virpesiai	C, HC, L
2956-2969	CH ₃ asimetriniai valentiniai virpesiai	L
3060-3070	C-H valentiniai virpesiai (žiedas)	C, HC, L
3000-3600	O-H valentiniai virpesiai,	C, HC, PP, P
*C - celiuliozė, HC - hemiceliuliozė, L - ligninas, P - pektinas, PF - polifenolis, A - aldehidas, PS - polisacharidai, KA - karboksirūgštis		

22-23 paveiksluose palyginami sorbentų pagamintų iš samanų ir pjuvenų FT-IR spektrai prieš ir po įvairių modifikacijų. Modifikavus geležies hidroksidu, samanų 1030, 1057, 1110, 1154 ir 1252 cm⁻¹ ir pjuvenų 1030, 1060, 1106, 1162 ir 1241 cm⁻¹ smailių intensyvumas sumažėja, o kitos smailės šiek tiek padidėja arba išlieka nepakitusios. Kai kurių funkcinių grupių signalų intensyvumas spektruose skiriasi, lyginant nemodifikuotų ir modifikuotų medžiagų FT-IR spektrus, tai rodo struktūrinius molekulių pokyčius, dėl sąveikos su geležimi. Rezultatai atitinka Rodriguez-Lucena ir kt. (2009) [265] paskelbtus duomenis. Jie nustatė, kad susidarius Fe kompleksams pasikeitė kelių juostų intensyvumas, o tai rodo struktūrinius pokyčius, vykstančius molekulėje. Galima pastebėti, kad polisacharidų C-OH, C-O-C ir C-O grupių smailių padėtys ir intensyvumas, aromatinio žiedo tempimo režimai ir karboksirūgšties grupių C=O tempimo virpesiai (10 lentelė) yra labiausiai įtakojami mėginių modifikavimo geležies hidroksidu (22-23 pav.). Šie pokyčiai rodo geležies fenoliatų ir karboksilatų susidarymą.



22 pav. Samanų ir geležies hidroksidu modifikuotų samanų IR spektrai.

Pjuvenų, karbonizuotų pjuvenų ir karbonizuotų pjuvenų, aktyvuotų koncentruota HCl, FT-IR spektrai pateikti 23 paveiksle, o juostų priskyrimas pateiktas 10 lentelėje.



23 pav. Pjuvenų, geležimi modifikuotų pjuvenų, anglintų pjuvenų, druskos rūgštimi modifikuotų anglintų pjuvenų IR spektrai.

Anglinimo/pirolizės proceso metu gali išnykti sorbentui būdingos sugerties juostos ir gali atsirasti naujų anglies mėginiams būdingų juostų –

daug chinono ir pirono struktūrų [266]. Fenolinės hidroksilo grupės atsakingos už rūgštines paviršiaus savybes, o intensyvesnių pirono tipo struktūrų, eterio ir karbonilo grupės smailių susidarymas nulemia bazinės aktyvintos anglies savybes [267, 268]. Paviršiaus grupės gali veikti kaip elektronų donoriai arba elektronų akceptorai, todėl susidaro kartu egzistuojančios sritys, kurių savybės gali svyruoti nuo rūgštinių iki šarminių ir nuo hidrofilinių iki hidrofobinių [269]. Šios bazinės vietos nesočiųjų ryšių pavidalu, tokios kaip karbonilo, chinono ir piranozės grupės, ar net deguonies neprisotintos vietos, turinčios elektronų donoro savybių, gali veikti kaip Lewis baziniai centrai, kurie gali priimti protonus, tokius kaip H^+ iš vandeninių tirpalų [270].

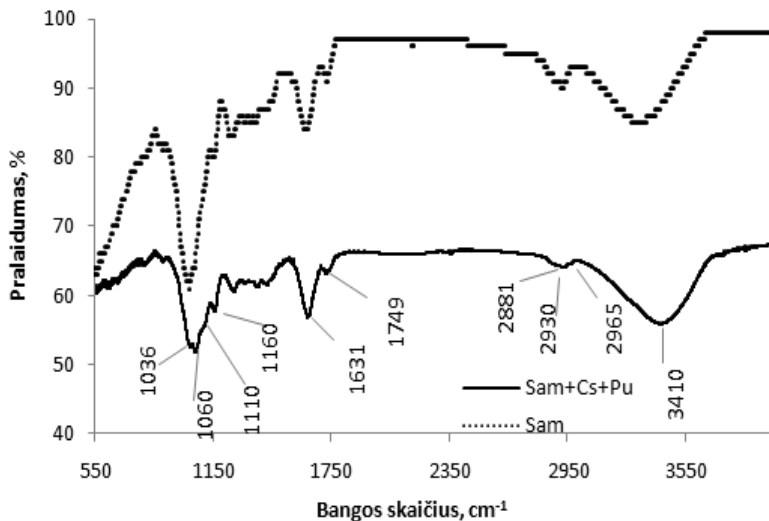
Po anglinimo $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, aptikome tik keletą plačių smailių $1205, 1435, 1600$ ir 1710 cm^{-1} , lyginant su neapdorotomis ąžuolo pjuvenomis (23 pav.). Po terminio modifikavimo FT-IR spektrai tampa žymiai paprastesni nei neapdorotų pjuvenų. Wang ir Chen, (2009) [170] nustatė, kad esant aukštesnei temperatūrai, spektrai tapo labiau supaprastinti, o tai gali būti dėl įvairių funkcinių grupių ryšių nutrūkimo ir progresuojančios karbonizacijos. Dvi mažo intensyvumo smailės stebimos ties 2853 ir 2919 cm^{-1} neapdorotų ąžuolo pjuvenų FT-IR spektruose, o po terminės modifikacijos ir anglintų pjuvenų aktyvavimo koncentruota druskos rūgštimi šios smailės spektruose nebebuvo stebimos. Mūsų gauti rezultatai sutampa su Shaaban ir kt. (2013) [271] paskelbtais duomenimis. Jie tyrė bio-anglį, gautą pirolizės būdu iš kaučiukmedžio medienos pjuvenų (RWSD). Naudodami FT-IR analizę, jie nustatė, kad skirtingos funkcinės grupės egzistuoja bio-anglies paviršiuje, gaminant ją skirtingose temperatūrose. Taip pat nustatė, kad smailė ties 2928 cm^{-1} pastebėta neapdorotame RWSD, išnyko esant $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir aukštesnei pirolizės temperatūrai, o tai rodo, kad metileno grupė CH_2 hemiceliuliozėje, yra laki aukštesnėje temperatūroje. Vibracija dažnių diapazone nuo 1100 cm^{-1} iki 1500 cm^{-1} reiškia karbonato ir karbonato-karboksilo smailes, o nuo 1660 cm^{-1} iki 1670 cm^{-1} atitinka karboksirūgšties smailę. Neapdorotame RWSD buvo aptiktos siauros smailės, kurių intensyvumas mažėjo didėjant pirolizės temperatūrai.

Mūsų atveju pagrindinės grupės, tokios kaip chinonai, vibruoja nuo 1550 cm^{-1} iki 1680 cm^{-1} . Neapdorotų pjuvenų FT-IR spektruose buvo aptiktos dvi siauros žemo intensyvumo smailės, tik viena ryški didelio intensyvumo smailė ties 1600 cm^{-1} buvo aptikta po pjuvenų anglinimo ir po anglintų pjuvenų aktyvavimo HCl smailė buvo aptikta ties 1610 cm^{-1} . Be to, neapdorotų pjuvenų ir anglintų pjuvenų aktyvuotų su HCl smailė esanti ties 1730 cm^{-1} , atitinkanti $\text{C}=\text{O}$ tempimo judesius acetilo grupėje, hemiceliuliozės

molekulėse, anglintų pjuvenų atveju stebima ties 1710 cm^{-1} . Tai reiškia, kad po terminio apdorojimo/anglinimo smailės, atitinkančios $\text{C}=\text{O}$ tempimo judesius, pasislinko lik mažesnių bangų skaičius. Tačiau, kai anglintos pjuvenos buvo aktyvuotos koncentruota HCl , smailės pasislinko atgal į pradinę padėtį.

Po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos eksperimentų taip pat buvo užrašyti natūralių ir modifikuotų samanų ir pjuvenų FT-IR spektrai (24-29 pav.), siekiant išsiaiškinti, kurios paviršiaus funkcinės grupės turi įtakos radiocezio ir plutonio izotopų sorbcijai.

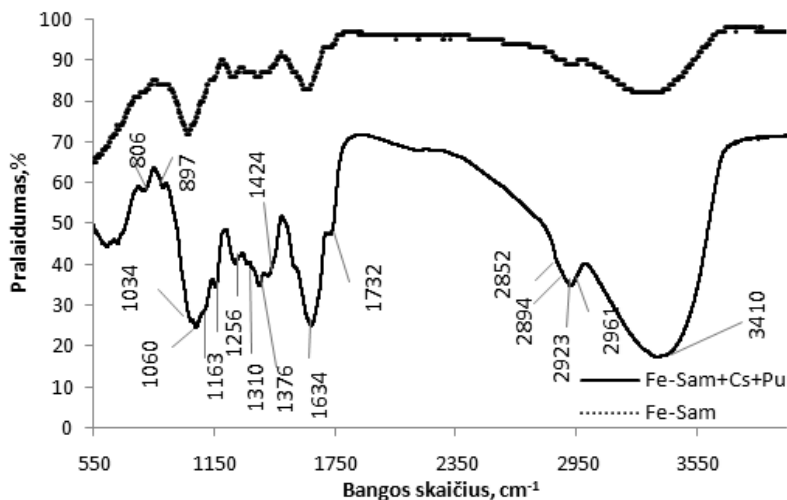
24 pav. matome, kad po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos smailės ties 1036 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} tampa ne tokios intensyvios. Plati juosta samanų spektre, kurios maksimumas yra ties 3354 cm^{-1} , susijusi su $\text{O}-\text{H}$ tempimo vibracija, po ^{137}Cs ir ^{239}Pu jonų sorbcijos pasislinko iki 3410 cm^{-1} (24 pav.).



24 pav. Neapdorotų samanų FT-IR spektrai prieš ir po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos.

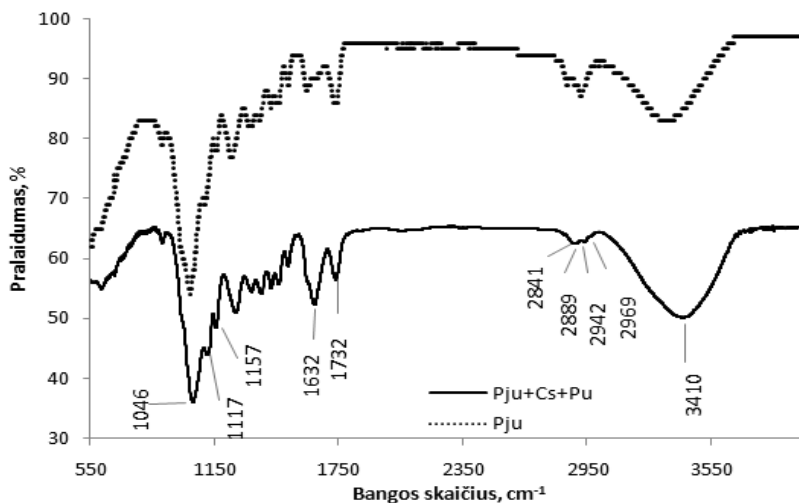
25 pav. matome priešingus rezultatus nei 24 pav. Po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos smailių intensyvumas žymiai padidėjo naudojant samanas modifikuotas geležies hidroksidu. Didelio intensyvumo smailės buvo stebimos ties 1034 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1163 cm^{-1} , 1256 cm^{-1} , 1310 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} , 1424 cm^{-1} , 1634 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} , 3410 cm^{-1} . Mažesnio intensyvumo smailės ties 2852 ir 2923 cm^{-1} (CH_2 simetrinės ir asimetrinės tempimo vibracijos), 2894 ir 2961 cm^{-1} (CH_3 simetrinės ir asimetrinės tempimo virpesiai lignine). Tai reiškia, kad modifikuoto sorbento paviršiuje esantis

geležies hidroksido sluoksnis dalyvauja cheminių ryšių su Cs(I) ir Pu(IV) jonais sudaryme.



25 pav. Geležies hidroksidu modifikuotų samanų FT-IR spektrai prieš ir po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos.

^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos proceso įtaka neapdorotų pjuvenų ir geležies hidroksidu modifikuotų pjuvenų spektrams pavaizduota 26-27 pav.

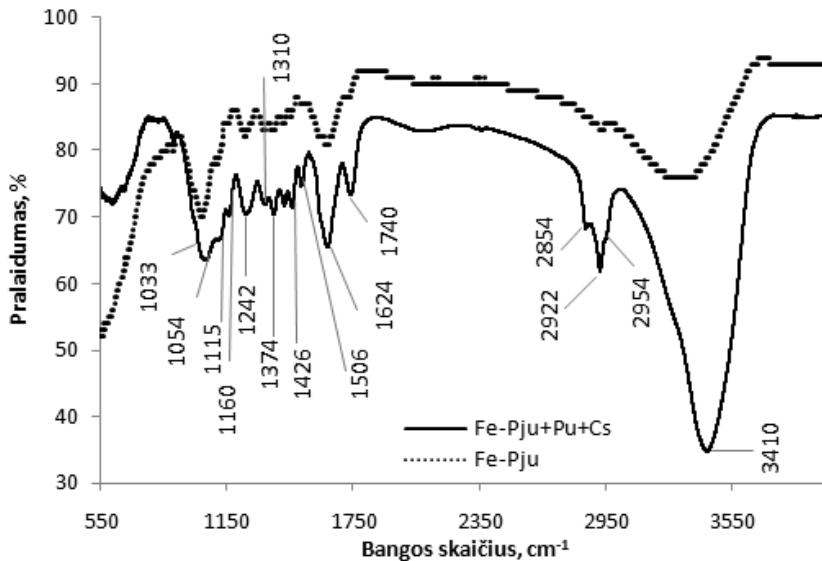


26 pav. Neapdorotų pjuvenų FT-IR spektrai prieš ir po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos.

Po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos neapdorotų pjuvenų FT-IR spektras rodo keletą svarbių pokyčių (26 pav.). Santykinis juostos intensyvumas ties 1632 cm^{-1} žymiai padidėja. Ši juosta atitinka C=O tempimo ir COO^- asimetrinio

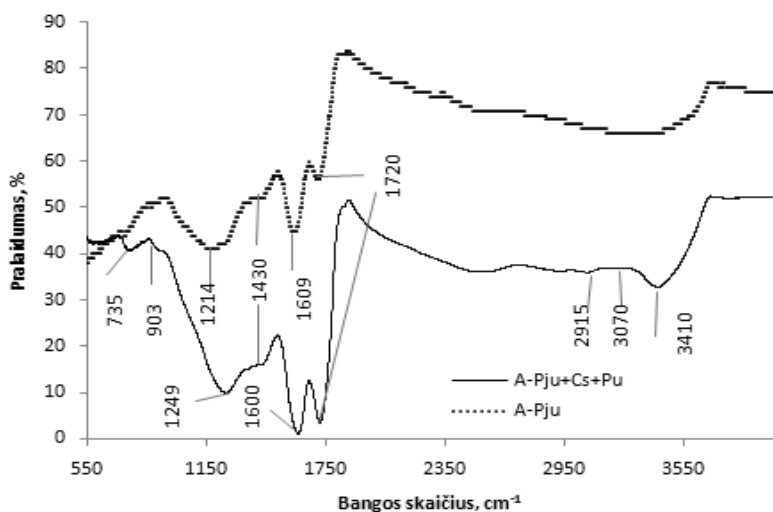
tempimo vibracinius režimus (10 lentelė). Sorbcijos proceso sukelti šios juostos intensyvumo pokyčiai rodo, šių funkcinių grupių dalyvavimą formuojant kompleksus su ^{137}Cs (I) ir ^{239}Pu (IV) jonais. Be to, ties 1117 cm^{-1} esanti juosta (C-OH tempimas celiuliozėje ir C2-O2H hemiceliuliozėje) tapo aiškiai matoma po komplekso sudarymo su metalo jonais.

Geležies hidroksidu modifikuotų pjuvenų FT-IR spektruose (27 pav.), po sorbcijos taip pat stebima panaši smailė, esanti 1624 cm^{-1} , kurios santykinis intensyvumas taip pat po sorbcijos padidėja. Be to, aiškiai matoma C=O tempimo virpesių juosta ties 1740 cm^{-1} . Padidėjęs šios juostos intensyvumas, rodo šių grupių dalyvavimą sorbcijos procese - vandenilinio ryšio stiprumas sumažėja, nes susidaro kompleksai su metalo jonais.



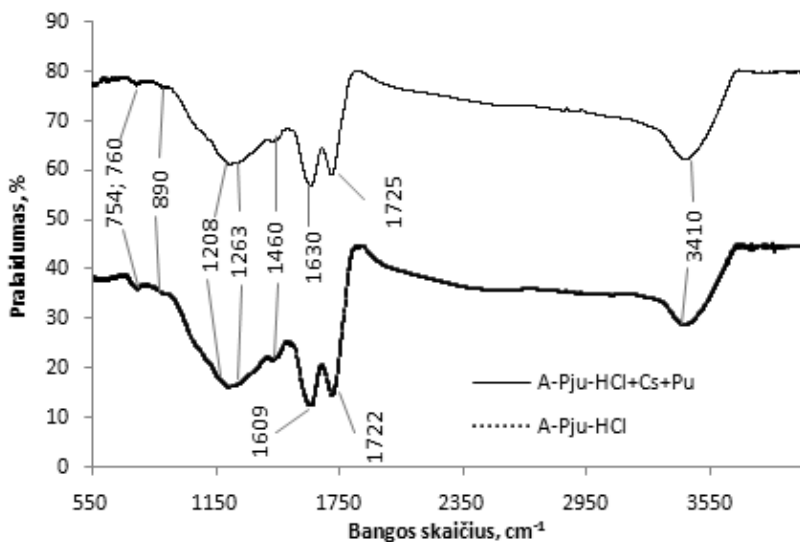
27 pav. Geležimi modifikuotų pjuvenų FT-IR spektrai prieš ir po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos.

Anglintų pjuvenų spektrai prieš ir po radiocezio ir plutonio jonų sorbcijos parodyti 28 paveiksle. Nesunku pastebėti, kad po sorbcijos padidėjo santykinis smailių intensyvumas intervale nuo 700 iki 1900 cm^{-1} . C=O ir asimetrinių COO^- tempimo virpesių juosta esanti 1609 cm^{-1} pasislenka iki 1600 cm^{-1} , o tai rodo šių grupių dalyvavimą kompleksavimo procese. Be to, sorbcijos procesas turi įtakos plačios juostos, kurios maksimumas yra 1214 cm^{-1} , dažniui (C-OH tempimas ir OH deformacija); šiuo atveju smailė pasislenka link didesnių bangos skaičių - iki 1249 cm^{-1} . Taigi C-OH ir hidroksilo grupės taip pat dalyvauja kompleksavimo procese.



28 pav. Anglintų pjuvenų FT-IR spektrai prieš ir po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos.

Anglintų pjuvenų aktyvuotų koncentruota druskos rūgštimi FT-IR spektrai prieš ir po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos pateikti 29 paveiksle.



29 pav. Anglintų pjuvenų aktyvuotų koncentruota druskos rūgštimi FT-IR spektrai prieš ir po ^{137}Cs ir ^{239}Pu sorbcijos.

Lyginant virpesių spektrus matomi keli aiškūs pokyčiai (29 pav.). Pirmiausia, C=O tempimo virpesių dažnis, susijęs su acetato grupėmis, pasilenka nuo 1722 iki 1725 cm^{-1} . Panašiai elgiasi ir kita smailė, kuri

pasislenka nuo 1609 cm^{-1} per 21 cm^{-1} iki 1630 cm^{-1} . Ši juosta siejama su C=O tempimo, asimetrinio COO^- tempimo, bei lignine esančio aromatinio žiedo tempimosi virpesiai. Taigi spektroskopiniai duomenys rodo intensyvų šių funkcinių grupių dalyvavimą kompleksavimo procese su tiriamais metalų jonais.

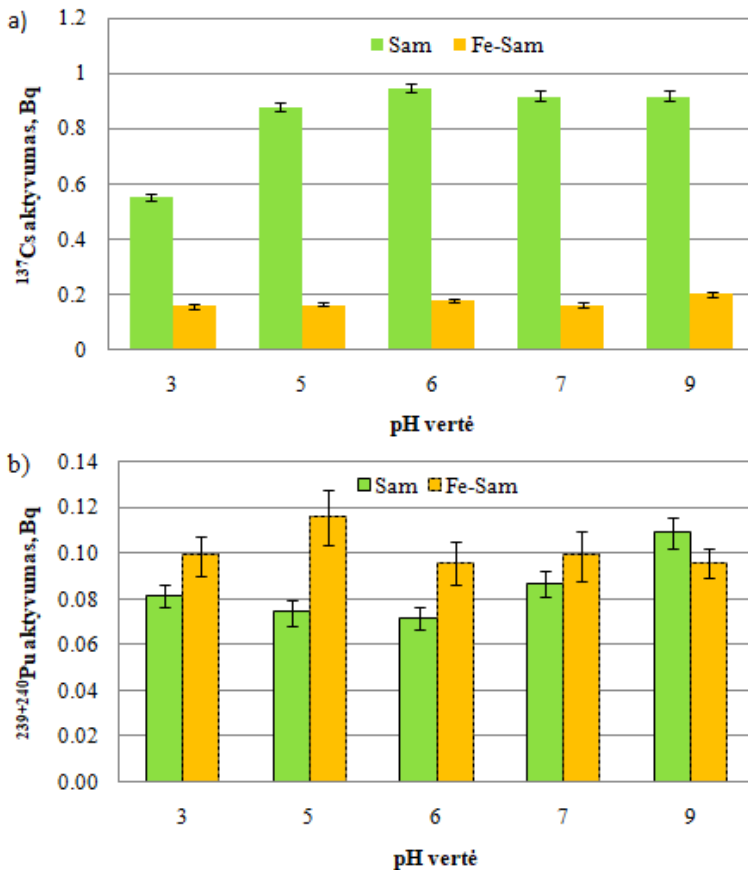
FT-IR tyrimai atskleidė, kad kelios funkcinės grupės, esančios samanose ir pjuvenose, gali dalyvauti sulaikant sunkiųjų metalų jonus, šiuo atveju cezio (I) ir plutonio (IV) jonus. Remiantis gautais duomenimis, karboksilo ($-\text{COOH}/\text{COO}^-$), hidroksilo ($-\text{OH}$), fenolio ($\text{R}-\text{OH}$) grupės tikriausiai yra pagrindinės funkcinės grupės, galinčios sąveikauti su analitėmis sorbento paviršiuje. Pagrindinis mechanizmas vykstantis sorbento paviršiuje yra metalo jonų kompleksavimas su karboksilo ir hidroksilo jonizuotomis deguonies turinčiomis funkcinėmis grupėmis vykstant jonų mainams. Hidroksilo ir karboksilo grupės esančios sorbento paviršiuje plačiame pH intervale gali būti deprotonuotos (COO^- ir $-\text{O}^-$), todėl gali susidaryti $-(\text{COO})_n\text{M}$, $-\text{COOM}^{n+}$ ir $-(\text{O})_n\text{M}$, $-\text{OM}^{n+}$. Tai paaiškintų analičių sorbciją ant biosorbentų (pjuvenų ir samanų), o analitės-O-Fe ryšys atsakingas už analičių ir Fe modifikuotų sorbentų sąveiką.

3.2. Sorbcijos priklausomybė nuo tirpalo pH vertės

Siekiant nustatyti sorbento sorbcijos priklausomybę nuo tirpalo pH vertės buvo paruošta serija skirtingų pH verčių (3, 5, 6, 7, 9) tirpalų iš distiliuoto vandens, į kurį įnešta $1\text{ Bq }^{137}\text{Cs}$ ir $0,2\text{ Bq }^{239}\text{Pu}$. Sorbcija buvo vykdoma 200 min purtant 125 sūkių per minutę greičiu, įdėjus 4 g sorbento. Po sorbcijos buvo atlikti sorbentų γ -spektrometriniai, o po to ir α -spektrometriniai matavimai.

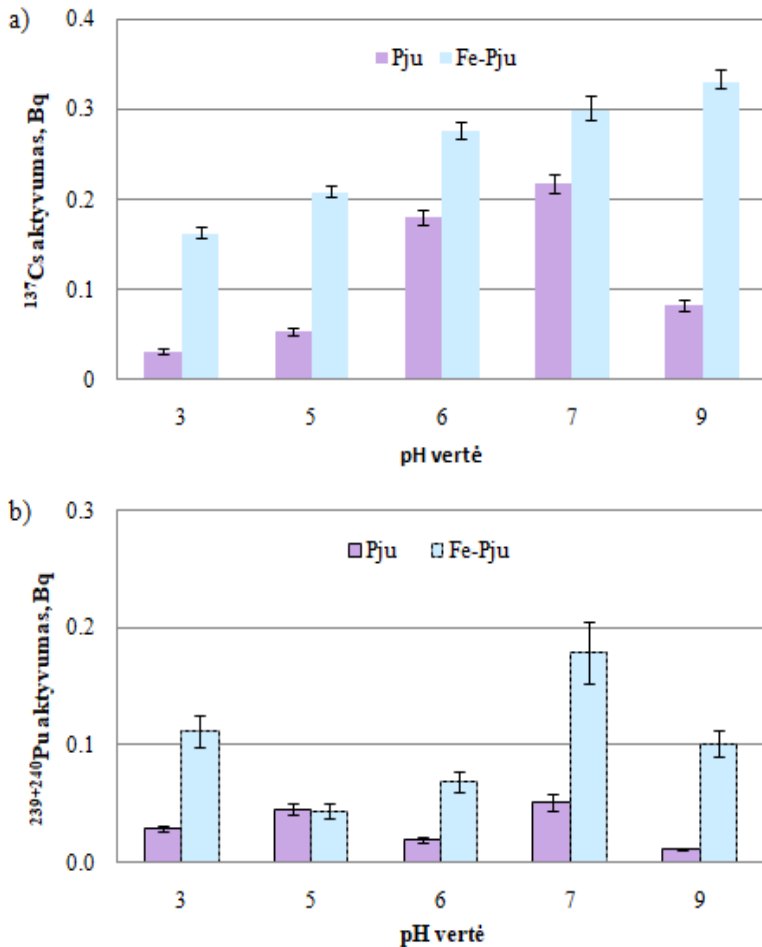
Visuose tirtuose sorbentuose buvo nustatyta foninis radiocezio ir plutonio izotopų savitasis aktyvumas. Plutonio izotopai buvo aptikti tik samanose ir geležies hidroksidu modifikuotose samanose, juose nustatyta po $0,05\text{ Bq/kg }^{239+240}\text{Pu}$. Radiocezio buvo aptikta visuose tirtuose sorbentuose prieš ir po modifikacijos. Samanose ir Fe-Sam atitinkamai nustatyta 45 ir $23,5\text{ Bq/kg}$. Tuo tarpu pjuvenų sorbentuose prieš ir po modifikacijos pradinis ^{137}Cs savitasis aktyvumas buvo žymiai mažesnė nei samanų sorbentuose. Pjuvenose, geležies hidroksidu modifikuotose, anglintose ir anglintose aktyvuotose druskos rūgštimi pjuvenose atitinkamai nustatyta - 2,6; 2; 3 ir $1,7\text{ Bq/kg}$. Pradinės radionuklidų aktyvumų koncentracijos buvo atimtos iš matavimo rezultatų gautų po sorbcijos eksperimentų.

Radiocezio ir plutonio izotopų sorbcijos priklausomybės nuo tirpalo pH vertės įvairiuose sorbentuose pateiktos 30-32 paveiksluose. 30 paveiksle pateikta ^{137}Cs (a) ir plutonio izotopų (b) sorbcijos ant samanų sorbentų priklausomybė nuo tirpalo pH vertės. Matome, kad ^{137}Cs sorbcija ant neapdorotų samanų didėjo nuo pH 3 iki 6, kur stebime sorbcijos maksimumą - buvo sorbuota apie 77% įnešto ^{137}Cs kiekio, o ties tirpalo pH 7 šiek tiek sumažėja ir intervale nuo 7 iki 9 buvo pastovi. Radiocezio sorbcija buvo beveik pastovi visam pH verčių intervale (30 pav. (a)) naudojant geležies hidroksidu modifikuotas samanas. Didžiausia plutonio izotopų sorbcija (30 pav. (b)) ant neapdorotų samanų stebima kai tirpalo pH 9, o Fe-Sam atveju - pH 5, atitinkamai lygūs 0,11 ir 0,12 Bq, t.y. sorbavo atitinkamai 54 ir 58 % nuo įnešto ^{239}Pu kiekio.



30 pav. ^{137}Cs (a) ir $^{239+240}\text{Pu}$ (b) sorbcijos ant samanų sorbentų priklausomybė nuo tirpalo pH vertės.

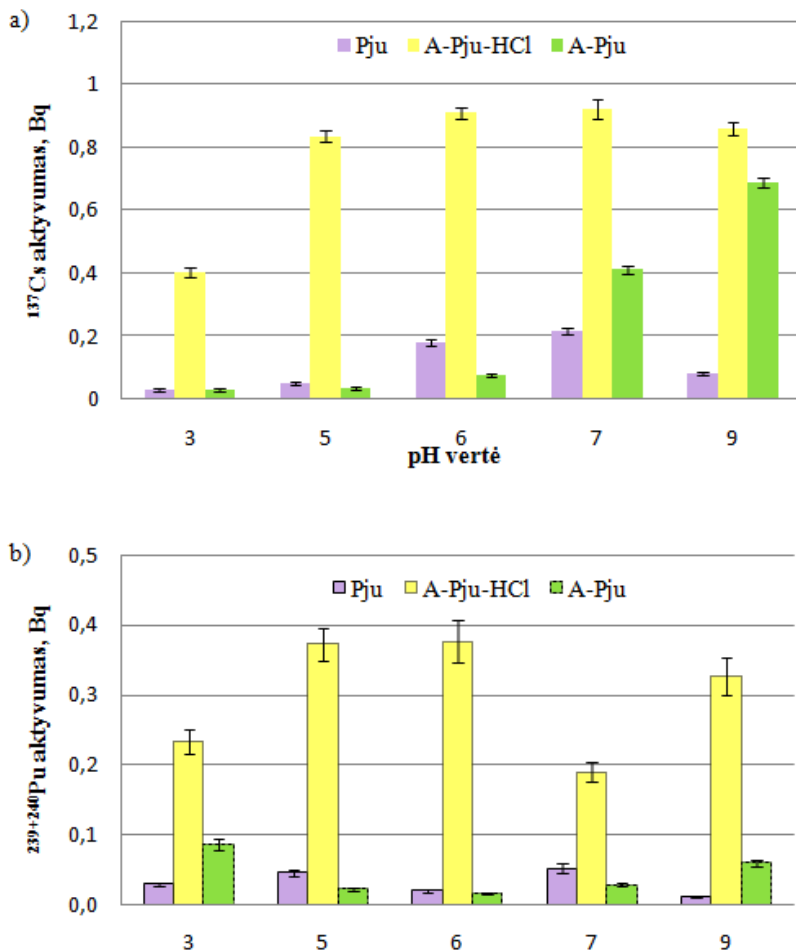
^{137}Cs (a) ir $^{239+240}\text{Pu}$ (b) sorbcijos ant pjuvenų ir geležies hidroksidu modifikuotų pjuvenų priklausomybė nuo tirpalo pH vertės pateikta 31 paveiksle. ^{137}Cs sorbcija ant Fe-Pju didėja visam pH intervale nuo 3 iki 9, o ant Pju sorbcija didėja iki pH 7, o tada sumažėja. Plutonio izotopų sorbcija ant Fe-Pju sorbento yra didžiausia – 90 %, kai tirpalo pH 7, tuo tarpu ant Pju didžiausia sorbcija stebima kai tirpalo pH 3, atitinkamai 56 % (0,11 Bq).



31 pav. ^{137}Cs (a) ir plutonio izotopų (b) sorbcijos ant neapdorotų ir geležies hidroksidu modifikuotų pjuvenų priklausomybė nuo tirpalo pH vertės.

Analičių sorbcijos ant pjuvenų, anglintų ir anglintų pjuvenų aktyvuotų druskos rūgštimi priklausomybė nuo tirpalo pH vertės pateikta 32 paveiksle. ^{137}Cs sorbcija ant A-Pju didėja visam pH intervale nuo 3 iki 9, o ant Pju ir A-Pju-HCl sorbcija didėja iki pH 7, o tada sumažėja (32 pav. (a)). Plutonio izotopų sorbcija ant A-Pju-HCl sorbentų yra didžiausia – 94%, kai tirpalo pH

7, tuo tarpu ant Pju ir A-Pju didžiausia sorbcija stebima kai tirpalo pH 3, atitinkamai 56 ir 43 % (32 pav. (b)).



32 pav. ^{137}Cs (a) ir plutonio izotopų (b) sorbcijos ant neapdorotų, anglintų ir anglintų bei koncentruota druskos rūgštimi aktyvuotų pjuvenų priklausomybė nuo tirpalo pH vertės.

Atlikus ^{137}Cs ir $^{239+240}\text{Pu}$ sorbcijos priklausomybės nuo tirpalo pH vertės buvo pastebėta, kad ^{137}Cs sorbcijai plačiame pH intervale (5-9) gerai tinka A-Pju-HCl ir Sam. Tuo tarpu $^{239+240}\text{Pu}$ sorbcijai geriausiai tiko A-Pju-HCl prie pH 5, 6 ir 9, o Fe-Pju, kai tirpalo pH 7.

3.2.1. K_d koeficiento nustatymas

Pasiskirstymo koeficientas K_d – tai koeficientas nusakantis radioaktyviųjų teršalų pasiskirstymą tarp kietosios ir skystosios fazių, esant pusiausvyros sąlygoms. Šis koeficientas yra pagrindinis parametras, nusakantis radionuklidų elgseną vandens ekosistemose [272]. K_d visada taikomas konkrečiai sistemai, taigi sąlygos, kuriomis atliekamas eksperimentas yra labai svarbios. Įprastai, mažėjant pH, kartu sumažėja ir gebėjimas absorbuoti, tačiau tai galioja tik lantanoidams ir trivalenčiams aktinoidams [273, 274].

Pasiskirstymo koeficientas gali priklausyti nuo daugelio aplinkos veiksnių ir eksperimento sąlygų, tokių kaip: pH, temperatūros, laiko, kurio reikia pasiekti pusiausvyrą, tirpalo sudėties, koloidų kiekio, dalelių prigimties bei dalelių paviršiaus heterogeniškumo [275].

Remiantis pasiskirstymo koeficiento reikšmėmis medžiagoje galima nustatyti veiksmingiausias sorbentus tam tikriems nuklidams, pvz. Li ir kt., (2014) [276] nustatė, kad dviejų rūšių organinis molis OCB ir OCM ($K_d > 2,8 \times 10^3$ ml/g; $K_d > 1,23 \times 10^3$ ml/g), ilitas ($K_d > 1,17 \times 10^4$ ml/g), chabazitas ($K_d > 4,0 \times 10^4$ ml/g) ir paviršinio aktyvumo medžiaga modifikuotas chabazitas ($K_d > 6,59 \times 10^3$ ml/g) yra veiksmingiausi sorbentai ^{137}Cs sorbcijai.

Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė ir kt., (2021) [277] tyrė plutonio K_d vertes įvairaus tipo Lietuvos dirvožemiuose dinaminėmis sąlygomis naudojant distiliuotą vandenį su traseriniu Pu(IV) tirpalu. Nustatė, kad priklausomai nuo dirvožemio dalelių dydžio, organinių medžiagų kiekio ir leidžiamo tirpalo pH pasiskirstymo koeficientas labai kinta. Didžiausios K_d vertės buvo nustatytos smulkios frakcijos dirvožemiui. Didžiausios K_d vertės pH intervale nuo 1,6-9 buvo nustatytos durpėms ir molingam smėliui, kai dalelių dydis buvo $\leq 0,25$ mm ir kito nuo 2878 iki 6597 l/kg durpėms ir nuo 666 iki 3240 l/kg molingam smėliui. Smulkios frakcijos smėlio, smulkaus smėlio, durpių ir molingo smėlio dalelėms didžiausias K_d vertės buvo nustatytas prie pH 4, o stambesnės frakcijos (0,25÷0,5 mm) durpėms, molingam smėliui ir molingam priemoliui prie pH 6, atitinkamai 1994, 481, 45,2 l/kg. Taip pat gana aukštos Pu(IV) K_d vertės nuo $1,0 \times 10^4$ iki $4,0 \times 10^4$ ml/g stebėtos smektito, turinčiose dugno nuosėdose, kurių pH kito nuo 5 iki 12 [278].

Pasiskirstymo koeficientas apskaičiuojamas pagal 7 formulę [273]:

$$K_d(l/kg) = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{m} \quad (7)$$

kur V – tūris, l; m – masė, g; c_0 ir c_e – pradinė ir pusiausvyrinė metalo koncentracija, mg/l.

Pasiskirstymo koeficientas (K_d) gali būti apskaičiuotas atliekant laboratorinius statinius arba pratekėjimo per kolonėles (dinامينius) eksperimentus. Dažniausiai K_d vertėms nustatyti naudojami purtymo eksperimentai. Pagrindinis šio metodo privalumas yra tas, kad eksperimentai yra greitai atliekami, galima naudoti tiriant įvairius elementus ir esant įvairioms cheminėms aplinkoms. Tačiau šiuo metodu nebūtinai yra atkuriamos cheminių reakcijų sąlygos, kurios yra realioje aplinkoje. Tuo tarpu pratekėjimo per kolonėles eksperimentai atkuria realias dinامينių lauko eksperimentų sąlygas, leidžiant pro kolonėlę užpildytą sorbentu, tirpalą su tiriamaisiais teršalais. Kolonėlių eksperimentai apjungia cheminės sorbcijos ir hidrologinį požeminio vandens tekėjimo per porėtą terpę poveikį, kad būtų galima įvertinti sulėtintą dominančio teršalo judėjimą [274]. Ypač didelės radionuklidų pasiskirstymo koeficientų vertės tarp kietosios ir skystosios fazės gaunamos statiniu metodu. Dinaminis kolonėlių metodas atrodo patikimesnis ir jo rezultatai gali būti naudojami radionuklidų pernešimo parametrams apibūdinti.

Palágyi and Vodičková, (2009) [279] pastebėjo, kad ^{137}Cs pasiskirstymo koeficientų $K_{d, stat}$ (statinis metodas) ir $K_{d, dyn}$ (dinaminis kolonėlių metodas) vertės labai skiriasi. Pavyzdžiui, dirvožemio bandiniams surinktiems 5-100 cm gylyje prie Branduolinių tyrimų instituto Řež plc Aukšto lygio radioaktyvių atliekų saugyklos Čekijoje buvo nustatyti šie pasiskirstymo koeficiento (cm^3/g) verčių skirtumai: $K_{d, stat}$ 2340 ir 610, o $K_{d, dyn}$ nenustatyta ir 170 priklausomai nuo bandinio paėmimo vietos, atitinkamai S1/1 ir S3/1 vietose. paviršiniame 5-25 cm storio sluoksnyje, bei priklausomai nuo bandinio gylio - $K_{d, stat}$ 610; 410, o $K_{d, dyn}$ 170; 85 atitinkamai, 5-25 ir 80-100 cm gylyje. Krishna ir kt., (2004) [280] tyrė samanų gebėjimą sorbuoti radioceziją ir stronciją iš žemo radioaktyvumo atliekų ir nustatė, kad samanos gerai sorbuoja radioceziją prie pusiausvyrinio pH 6,17, o stronciją kai tirpalo pH 6,5. Prie šių pH verčių gautos $K_{d, stat}$ reikšmės radioceziui ir stronciui atitinkamai, 1436,3 ir 992,6 ml/g. Radionuklidų pasiskirstymo koeficientų vertės tarp kietosios ir skystosios fazės nustatomos statiniu metodu. Dinaminis kolonėlių metodas atrodo patikimesnis ir jo rezultatai gali būti naudojami radionuklidų pernešimo parametrams apibūdinti.

Šiame darbe pasiskirstymo koeficientas buvo nustatytas tiek statiniu tiek dinamininiu metodu. Atlikta serija statinių eksperimentų, skirtų radiocezio ir plutonio izotopų sorbcijos priklausomybei nuo pH nustatyti. Pasiskirstymo

koeficientas K_d apskaičiuotas pagal 5 formulę. Pasiskirstymo koeficiento K_d vertės tirtiems sorbentams esant skirtingiems tirpalo pH pateiktos 11 lentelėje.

11 lentelė. ^{137}Cs ir ^{239}Pu pasiskirstymo koeficiento (K_d) priklausomybė nuo tirpalo pH natūraliuose ir modifikuotuose samanų ir pjuvenų sorbentuose ($n \geq 3$).

$^{137}\text{Cs } K_d, \text{ l/kg}$							
pH	3	5	6	7	9	r	P vertė
Sam	12±0	87±8	189±22	114±8	115±9	0,59	0,29
Fe-Sam	9±0	10±0	11±0	10±0	13±0	0,80	0,10
Pju	2±0	3±0	11±0	14±0	5±0	0,43	0,47
Fe-Pju	10±0	13±0	19±0	21±1	25±1	0,97	0,004
A-Pju	2±0	2±0	4±0	35±1	111±6	0,86	0,06
A-Pju-HCl	34±1	255±18	500±72	582±81	310±34	0,60	0,29
$^{239}\text{Pu } K_d, \text{ l/kg}$							
pH	3	5	6	7	9	r	P vertė
Sam	7±0	6±0	6±0	8±0	9±1	0,69	0,20
Fe-Sam	49±4	69±10	46±4	49±5	46±3	-0,36	0,56
Pju	9±0	15±0	5±0	17±1	3±0	-0,29	0,63
Fe-Pju	63±10	14±1	26±2	430±41	52±6	0,24	0,69
A-Pju	38±3	6±0	4±0	8±0	21±1	-0,38	0,52
A-Pju-HCl	71±2	674±12	800±54	45±1	224±16	-0,05	0,93

Gautos $^{137}\text{Cs } K_d$ vertės kinta nuo 2 iki 582 l/kg, o $^{239}\text{Pu } K_d$ vertės yra nuo 4 iki 800 l/kg pH intervale nuo 3 iki 9. Didžiausios ^{137}Cs pasiskirstymo koeficiento reikšmės nustatytos samanoms, kai tirpalo pH 6 ir anglintoms pjuvenoms modifikuotoms koncentruota druskos rūgštimi kai tirpalo pH 7, atitinkamai 189±22 ir 582±81 l/kg. Taip pat didelės radiocezio pasiskirstymo koeficiento reikšmės stebimos ir A-Pju-HCl sorbentui kai tirpalo pH 5, pH 6 ir pH 9, atitinkami lygios 255±18, 500±72 ir 310±34 l/kg. ^{239}Pu atveju, didžiausios K_d vertės nustatytos geležies hidroksidu modifikuotoms pjuvenoms kai tirpalo pH 7, o A-Pju-HCl - pH 6, atitinkamai lygios 430±41 ir 800±54 l/kg. Taip pat didelės plutonio pasiskirstymo koeficiento reikšmės stebimos ir kai tirpalo pH 5 ir pH 9, atitinkami lygios 674±12 ir 224±16 l/kg, A-Pju-HCl sorbente.

Atlikus koreliacinę analizę buvo gauta tik viena stipri teigiama statistiškai patikima koreliacija tarp $^{137}\text{Cs } K_d$ ir tirpalo pH ($r=0,97$, $p<0,05$) Fe-

Pju atveju. Kitiems sorbentams buvo stebima gera ^{137}Cs pasiskirstymo koeficiento koreliacija su tirpalo pH verte (r kito nuo 0,43 iki 0,8) tik gauta koreliacija nėra statistiškai patikima (p -vertės kito nuo 0,06 iki 0,47). Visiems tirtiems sorbentams nebuvo pastebėta statistiškai patikima koreliacija tarp ^{239}Pu K_d ir tirpalo pH, r vertės kito nuo -0,05 iki 0,69, o p -vertė – nuo 0,2 iki 0,93.

Sekančiame skyrelyje pasiskirstymo koeficientas (K_d) apskaičiuotas atliekant laboratorinius pratekėjimo per kolonėles (dinaminius) eksperimentus.

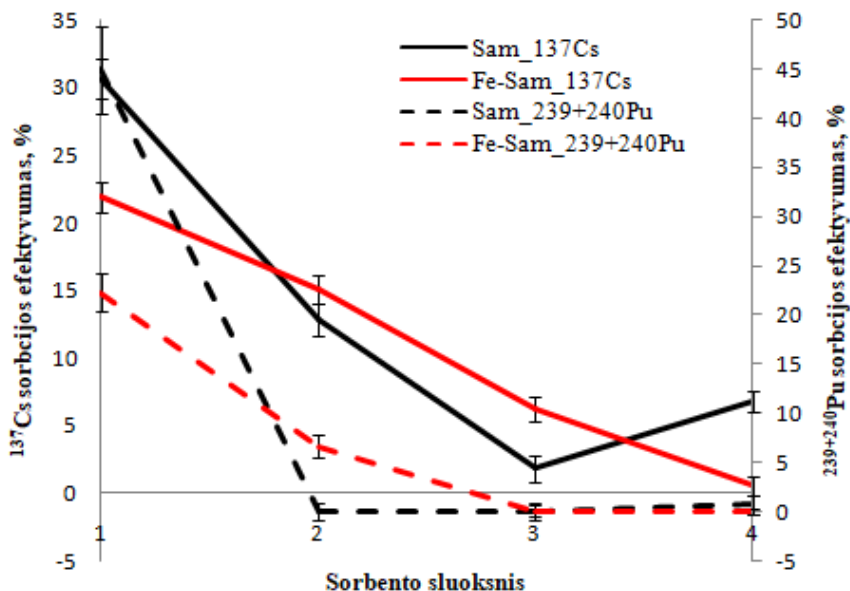
3.3. Kolonėlių eksperimentai

Modeliniai sorbcijos eksperimentai buvo atlikti norint nustatyti galimą plutonio izotopų ir radiocezio sorbciją, sąlygomis artimomis realioms sąlygoms. Į kolonėles buvo įdėta po 20 g sorbentų ir pro juos 3,2 ml/min greičiu praleista 0,5 l Akmenos ežero vandens, į kurį įnešta 1 Bq ^{137}Cs ir 0,2 Bq ^{239}Pu , tirpalo pH 6. Po sorbcijos sorbentas padalinamas į keturis vienodus sluoksnius po 5 gramus ir išdžiovinamas, o tirpalas surenkamas ir nugarinamas. Toliau bandiniai ruošiami γ -spektrometriniams ^{137}Cs matavimams, o po jų α -spektrometriniams matavimams.

Pradinis 20 g samanų kolonėlės ^{137}Cs ir Pu izotopų aktyvumas yra 0,9 ir 0,001 Bq. Pjuvenų sorbentuose pradinis radiocezio aktyvumas priklausomai nuo sorbento, kinta nuo 0,15 iki 0,24 Bq, o plutonio izotopų kiekis buvo žemiau nustatymo ribos. Kadangi po eksperimento matuojamas tiek sorbuotas analičių kiekis tiek jau juose buvęs pradinis tiriamųjų radionuklidų kiekis, todėl apskaičiuotas 5 g sluoksnio aktyvumas yra atimamas iš nustatyto kiekio.

Radiocezio ir plutonio izotopų sorbcijos priklausomybė nuo Sam ir Fe-Sam sorbentų sluoksnio gylio kolonėlėje pateikta 33 paveiksle. Didžiausias sorbuotas analičių kiekis abiejuose sorbentuose buvo pirmajame-viršutiniame sluoksnyje. Samanų sorbente 1 sluoksnyje nustatyta $0,3\pm 0,02$ (~31%) Bq ^{137}Cs , o plutonio aktyvumas buvo $0,09\pm 0,01$ (~45%) Bq. Geležies hidroksidu modifikuotų samanų viršutiniame sluoksnyje atitinkamai ^{137}Cs ir $^{239+240}\text{Pu}$, $0,22\pm 0,02$ (~22%) ir $0,045\pm 0,01$ (~22%) Bq. Visoje kolonėlėje nustatytas bendras plutonio izotopų ir radiocezio kiekis samanose - $0,15\pm 0,01$ ir $0,50\pm 0,02$ Bq t.y. sorbcijos efektyvumas buvo atitinkamai, 75 ir 50%, o Fe-Sam - $0,12\pm 0,01$ ir $0,41\pm 0,02$ Bq t.y. 60 ir 40%. Buvo pastebėta, kad iš abiejų tirtų sorbentų gilesniuose sluoksniuose tiek radiocezis tiek plutonis gali būti išplaunami. Iš gauto rezultato po sorbcijos atėmus pradinį sluoksnio

aktyvumą, gaunamos neigiamos vertės (vyksta desorbcija) ar aktyvumas lieka nepakitęs (vyksta tiek sorbcija tiek desorbcija).



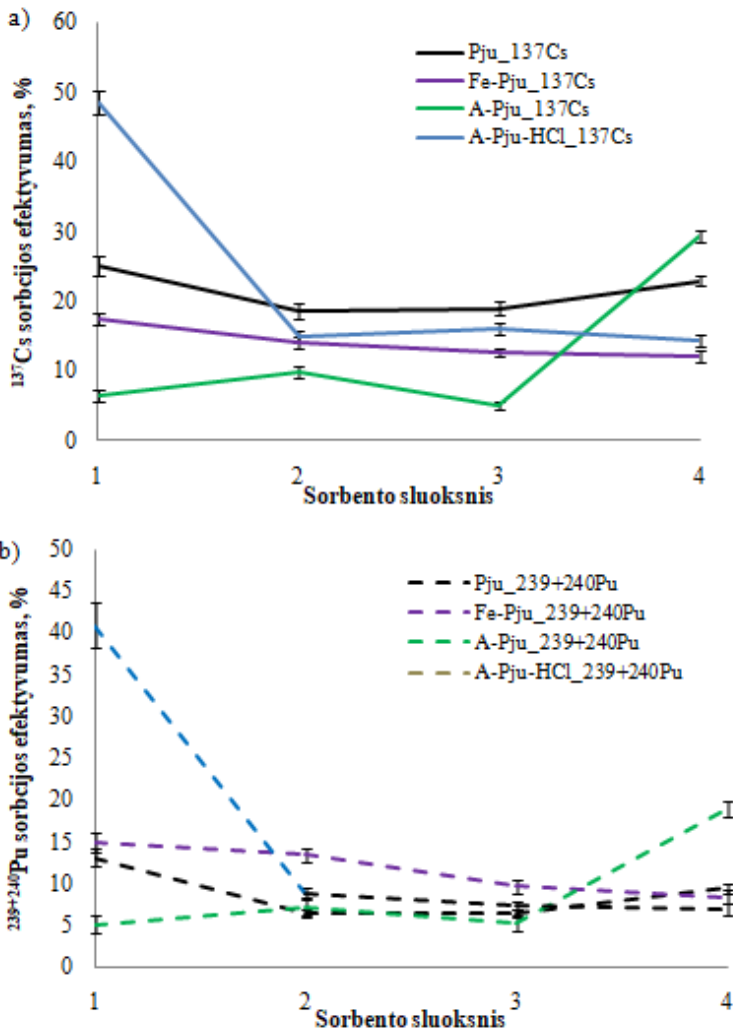
33 pav. ^{137}Cs ir plutonio izotopų sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo Sam ir Fe-Sam sorbentų sluoksnio gylio kolonėlėje.

34 paveiksle pateikta ^{137}Cs ir plutonio izotopų sorbcijos efektyvumo priklausomybė nuo pjuvenų sorbentų sluoksnio gylio kolonėlėje. Nustatyta, kad didžiausias ^{137}Cs ir plutonio izotopų kiekis sorbuojamas viršutiniame pjuvenų, geležies hidroksidu modifikuotų pjuvenų ir anglintų pjuvenų modifikuotų koncentruota druskos rūgštimi sluoksnyje. Radiocezio atveju, Pju, Fe-Pju, A-Pju-HCl sorbentų sorbcijos efektyvumas viršutiniame sluoksnyje atitinkamai yra lygus ~25, ~18 ir ~49%, plutonio atveju atitinkamai lygus ~13, ~15 ir ~41%. Žemesniuose sluoksniuose sorbcijos efektyvumas yra pastovus arba kinta nežymiai.

Tiek ^{137}Cs , tiek $^{239+240}\text{Pu}$ sorbcijos Pju, Fe-Pju ir A-Pju-HCl kreivių eiga yra panaši. Panaši radiocezio ir plutonio sorbcijos kreivių eiga stebima ir A-Pju kolonėlėje, tik šiuo atveju sorbcija didėja gilėjant sluoksniui kolonėlėje – didžiausia sorbcija stebima 4 sluoksnyje ir yra lygi $0,29 \pm 0,01$ (~29%) ir $0,038 \pm 0,002$ Bq (~19%). Pagal sorbcijos efektyvumą sorbentai gali būti išrikiuoti taip:

Cs jonams: A-Pju-HCl > Pju > Fe-Pju > Sam \geq A-Pju > Fe-Sam

Pu jonams: A-Pju-HCl > Fe-Pju > Sam > A-Pju \geq Pju \geq Fe-Sam



34 pav. ^{137}Cs (a) ir plutonio izotopų (b) sorbcijos priklausomybė nuo pjuvenų sorbentų sluoksnio gylio kolonėlyje.

Taigi didžiausiu sorbcijos efektyvumu radioceziui ir plutoniui pasižymėjo anglintos pjuvenos modifikuotos druskos rūgštimi, o mažiausiu - geležies hidroksidu modifikuotos samanės.

Paskaičiuotos pasiskirstymo koeficiento K_d reikšmės esant dinaminėms sąlygoms - kolonėlių metodu.

12 lentelė. ^{137}Cs ir ^{239}Pu pasiskirstymo koeficiento (K_d) vertės natūraliuose ir modifikuotuose samanų ir pjuvenų sorbentuose dinaminėmis sąlygomis ($n \geq 3$).

K_d , l/kg	Sam	Fe-Sam	Pju	Fe-Pju	A-Pju	A-Pju-HCl
^{137}Cs	27±1	19±1	151±9	65±2	26±1	332±24
^{239}Pu	20±2	16±1	14±1	22±1	15±1	45±1

Dinaminėmis sąlygomis didžiausia ^{137}Cs ir ^{239}Pu K_d vertė buvo nustatyta A-Pju-HCl atveju atitinkamai 332±24 ir 45±1 l/kg (12 lentelė). Taip pat ganėtinai didelėmis ^{137}Cs K_d vertėmis pasižymėjo Pju ir Fe-Pju, o kituose sorbentuose kito nuo 19 iki 27 l/kg. Tuo tarpu ^{239}Pu K_d vertės tirtuose sorbentuose kito nuo 14 iki 22 l/kg. Reikšmingi ^{137}Cs ir ^{239}Pu K_d koeficiento skirtumai ($p < 0,05$) stebimi lygintoms poroms Sam ir Fe-Sam, Pju ir Fe-Pju, A-Pju ir A-Pju HCl. Tuo tarpu, Pju ir A-Pju atveju reikšmingi skirtumai pastebėti tik ^{137}Cs pasiskirstymo koeficiento K_d , o ^{239}Pu atveju K_d pokytis nereikšmingas ($p > 0,05$).

Lyginant su statinėmis sąlygomis nustatytomis K_d reikšmėmis, kai tirpalo pH 6 (11 lentelė), dinaminėmis sąlygomis gaunamos mažesnės vertės. A-Pju-HCl atveju statinėmis sąlygomis gaunamos pasiskirstymo koeficiento vertės ^{239}Pu K_d - 800 ± 54, o ^{137}Cs K_d 500 ± 72 l/kg, tuo tarpu dinaminėmis sąlygomis ^{239}Pu K_d - 45 ± 1, o ^{137}Cs K_d 332 ± 24 l/kg. Taip pat esant tirpalo pH 6 nemaža $K_{d, stat}$ vertė ^{137}Cs nustatyta samanoms - 189 ± 22 l/kg, o $K_{d, dyn}$ tik 27 ± 1 l/kg. Priešingi rezultatai stebimi Pju atveju, ^{137}Cs $K_{d, stat}$ yra 11 ± 0, o $K_{d, dyn}$ yra 151 ± 9 l/kg.

3.4. Desorbcijos eksperimentai

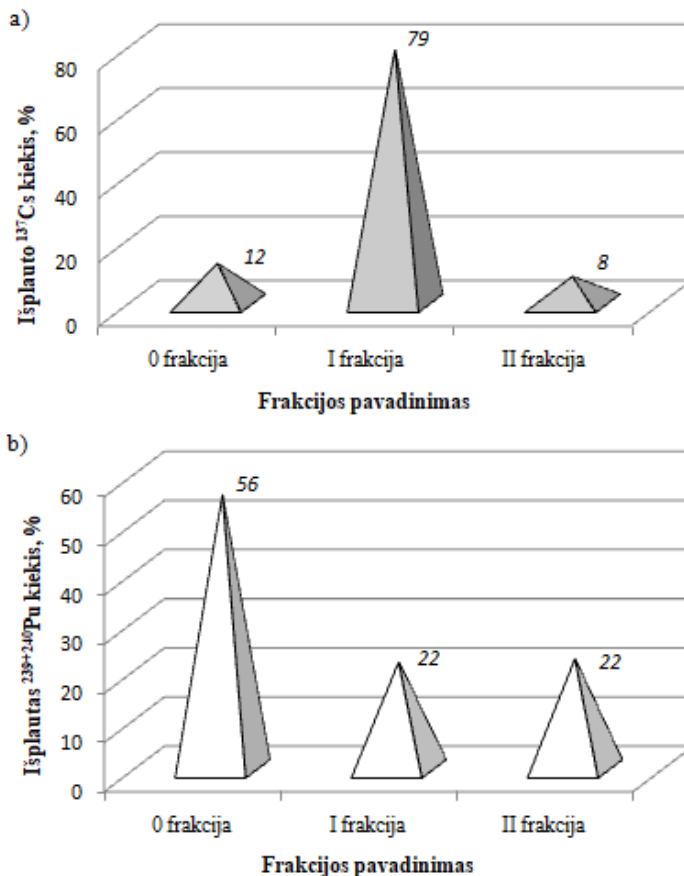
Atlikti kolonėlių dinaminiai eksperimentai parodė, kad iš samanų sorbento gali vykti pradinio aktyvumo pašalinimas vykdant sorbcijos eksperimentus, todėl buvo nuspręsta pritaikius nuosekliosios ekstrakcijos su nikelio chloridu metodą, nustatyti koks analičių kiekis gali būti lengvai pakeičiamas.

Tuo tikslu buvo atlikti statiniai eksperimentai, kurių metu samanos buvo purtomos su 0,02 ml/l nikelio chlorido ir 1 ml/l azoto rūgšties tirpalais. Išskiriamos trys pagrindinės frakcijos, nurodančios, kurioje vietoje yra prisitvirtinęs metalas:

- I frakcija (NiCl_2) - pakeičiamas – esantis ląstelės išorėje,
- II frakcija (HNO_3) - pakeičiamas - esantis ląstelės viduje,
- 0 frakcija - nepakeičiamas - liekantis sorbente.

Šiam tyrimui naudotų samanų, pradinis ^{137}Cs aktyvumas yra 42 ± 2 Bq/kg, $^{239+240}\text{Pu}$ – $0,21 \pm 0,05$ Bq/kg.

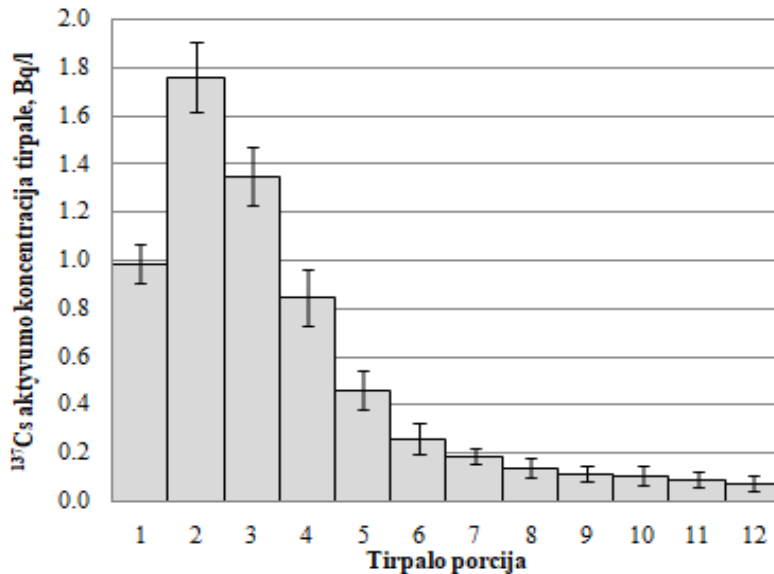
Nuosekliosios ekstrakcijos rezultatai pateikti 35 paveiksle (a, b). Nustatyta, kad apie 79% yra laštelės išorėje ir 8% ^{137}Cs yra viduje ir gali būti lengvai pašalinama I ir II frakcijos, o 12% ^{137}Cs esančio samanose iš jų nėra pašalinamas – 0 frakcija. Taip pat, buvo nustatyta, kad apie 44% plutonio izotopų ir gali būti lengvai pakeičiami I-II frakcija. Likusi dalis apie 56% yra stipriai surišta su matrica ir nėra pašalinami iš samanų – 0 frakcija.



35 pav. Radionuklidų – ^{137}Cs (a) ir plutonio izotopų (b) kiekiai pašalinti iš samanų nuosekliosios ekstrakcijos metodu.

Kadangi, yra siekiama sorbentus pritaikyti radionuklidų sorbcijai iš gėlo vandens, o vandenyje nikelio koncentracija tikrai nėra didelė, todėl buvo nuspręsta desorbcijos eksperimentą atlikti su 1 l distiliuoto vandens, naudojant 20 g samanų ($45 \pm 0,5$ Bq/kg t.y. 0,9 Bq) pro kolonėlę praėjęs tirpalas

surenkamas kas 70 ml (trukmė ~30 min), samanose nustatomas likęs ^{137}Cs kiekis. Plutonio izotopų desorbcija nebuvo tirta, nes dėl mažo jų kiekio, jie yra sunkiai detektuojami. Desorbcijos eksperimentas buvo pakartotas du kartus ir abiejų eksperimentų rezultatų vidurkis buvo atvaizduotas grafiškai ir pateiktas 36 paveiksle.



36 pav. ^{137}Cs kiekio priklausomybė nuo praėjusio tirpalo tūrio (tirpalai surenkami kas ~70 ml viso 12 tirpalų).

Duomenys parodė, kad apie 75% pradinio ^{137}Cs aktyvumo samanų kolonėlėje nepavyko išplauti naudojant 1 l distiliuoto vandens. Desorbuoto ^{137}Cs aktyvumo matavimas eliuato mėginiuose parodė, kad ^{137}Cs aktyvumas eliuate padidėjo nuo $0,072 \pm 0,005$ Bq pirmoje eliuato porcijoje iki $0,125 \pm 0,007$ Bq antroje. Be to, buvo pastebėtas laipsniškas desorbuojamo radiocezio aktyvumo mažėjimas eliuatuose. Paskutinėje 12-oje eliuato porcijoje, radiocezio aktyvumas siekė ~0,055 Bq. Manome, kad tolesnis ^{137}Cs desorbcijos tyrimo tęsimas, naudojant papildomus distiliuoto vandens kiekius, išbandytais sąlygomis, būtų nereikšmingas, nes likęs aktyvumas nebebūtų desorbuojamas arba būtų desorbuojamas labai nedidelis ^{137}Cs kiekis, kuris būtų sunkiai detektuojamas. Nesunku pastebėti, kad pagrindinė ^{137}Cs aktyvumo dalis buvo išplauta naudojant tik 350 ml distiliuoto vandens (pirmosios 5 eliuato porcijos). Nuo 8 eliuato porcijos stebimas nežymus desorbuojamo radiocezio aktyvumo mažėjimas. Tikėtina, kad tai gali būti

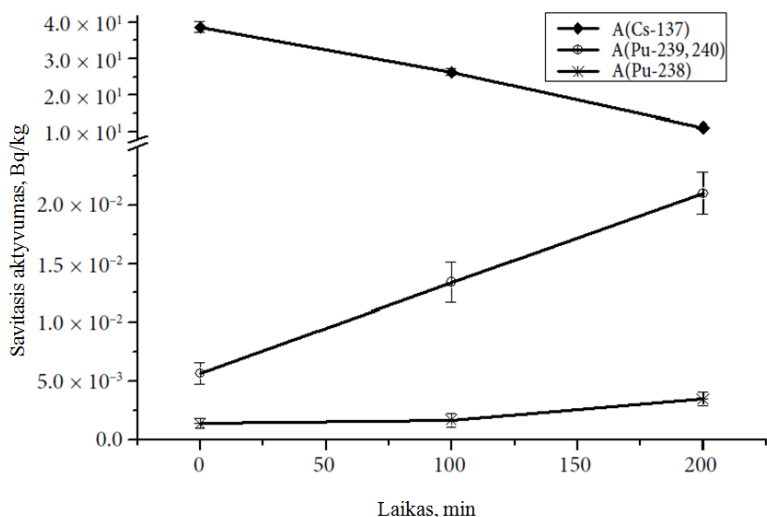
susiję su pusiausvyros tarp radiocezio desorbcijos ir adsorbcijos procesų nusistovėjimu samanų kolonėlėje.

Po desorbcijos eksperimento samanų biomasės specifinis aktyvumas buvo $33,7 \pm 1,3$ Bq/kg, tai reiškia, kad buvo desorbuota tik ~25% pradinio ^{137}Cs aktyvumo. Kadangi desorbcijos procesas lėtas (trukmė -382 min), jam įtakos galėjo turėti ir atgalinė ^{137}Cs sorbcija žemesniuose kolonėlės sluoksniuose, kas sąlygojo desorbuojamo radiocezio kiekio nusistovėjimą. Radiocezio foninio aktyvumo desorbcijos iš samanų kolonėlės eksperimentas buvo atliktas kaip pirmasis žingsnis ateityje tiriant samanas kaip radiocezio bioadsorbentą. Eksperimentiniai radionuklidų desorbcijos iš samanų kolonėlės duomenys rodo, kad metodas nėra efektyvus ir leidžia pašalinti ne daugiau kaip ~25% viso radiocezio kiekio. Todėl galime daryti prielaidą, kad panašūs procesai turėtų vykti ir realiomis sąlygomis atliekant *in situ* sorbcijos eksperimentus. Galima tikėtis, kad bus pašalinta apie 25% foninio radiocezio aktyvumo iš samanų kolonėlės vykdant radiocezio ir plutonio sorbciją iš didelio tūrio gėlo vandens.

Šis eksperimentas buvo skirtas eksperimentinių ir modelinių rezultatų ^{137}Cs desorbcijos kinetinių procesų samanų kolonėlėje palyginimui, bei analitinio ir pusiau analitinio dviejų kinetinių vietų sorbcijos modelio, aprašančio cheminių ar biologinių teršalų pernešimą per stacionarią kolonėlę, sprendimui surasti. Detalesnis pritaikyto modelio ir analitinio sprendinio aprašymas yra pateiktas Žukauskaitė ir kt., (2019) [281] straipsnyje. Pagal analogiją toks modelis gali būti taikomas dirvožemio ir dugno nuosėdų sistemoms ir gali palengvinti geriau suprasti teršalų pernašos per stacionarią, porėtą kolonėlę procesus.

3.5. *In situ* eksperimentai

Plutonio izotopams natūraliuose gamtiniuose vandens telkiniuose nustatyti (nusodinti) reikalingas ~300 l ežero vandens kiekis, todėl sorbcijai sorbentų kolonėlėje įvertinti pasirinktas toks pats ežero vandens tūris. Tam tikslui, Akmenos ežero pakrantėje buvo įrengta dviejų kolonėlių, užpildytų 95 ± 5 g samanų, sistema. Pradinis samanų kolonėlės ^{137}Cs ir plutonio izotopų aktyvumas buvo atitinkamai $38,7 \pm 1,5$ Bq/kg - ^{137}Cs , $5,7 \pm 0,9$ ir $1,4 \pm 0,4$ mBq/kg - $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{238}Pu . Per kolonėlės praleista po 300 l ežero vandens. Trukmė 100 ir 200 min, tėkmės greitis atitinkamai 0,05 ir 0,025 l/s. Rezultatai, gauti atlikus *in situ* sorbcijos eksperimentus, pateikti 37 paveiksle.



37 pav. ^{137}Cs ir plutonio izotopų sorbcijos priklausomybė nuo sorbcijos trukmės.

Akivaizdu, kad ^{137}Cs foninis savitasis aktyvumas laikui bėgant mažėjo, o pailginus eksperimento laiką du kartus t.y. nuo 100 min iki 200 min, $^{239+240}\text{Pu}$ ir ^{238}Pu savitasis aktyvumas padidėjo. Remiantis rezultatais (37 pav.), per 100 min tekantis 300 l tūrio ežero vanduo pašalina 35,6% samanų foninio ^{137}Cs aktyvumo, o per 200 min - 71,2% foninio ^{137}Cs aktyvumo, o tai reiškia, kad cezis buvo desorbuojamas daug greičiau nei sorbuojama į samanų kolonėlę. O tuo tarpu, plutonio atveju stebima priešinga situacija - stebima $^{239,240}\text{Pu}$ sorbcija – didesnis plutonio kiekis sorbuojamas ilgėjant eksperimento laikui.

Atsižvelgiant į ribotą radionuklido sąlyčio su biosorbento sluoksniu laiką ir žinant, kad difuzija yra sorbciją ribojantis veiksnys, radionuklidų difuzija iš skysčio į kietąją fazę esant didesniai tėkmės greičiui sumažėjo, nes sumažėjo samanų sluoksnio sorbcijos pajėgumas. Po sorbcijos buvo nustatyta, kad $^{239+240}\text{Pu}$ atveju per 100 min, kai tėkmės greitis 0,05 l/s, buvo nustatyta ~ 13,4 mBq/kg, o per 200 min, kai tėkmės greitis 0,0025 l/s, ~21,0 mBq/kg, ^{238}Pu aktyvumas atitinkamai ~1,7 ir ~3,5 mBq/kg (37 pav.).

Darant prielaidą, kad visas plutonis buvo absorbuojamas iš 300 l ežero vandens per 200 min, buvo apskaičiuota $^{239+240}\text{Pu}$ tūrinis aktyvumas nefiltruotame ežero vandenyje lygus $4,87 \pm 0,98 \text{ mBq/m}^3$, o ^{238}Pu - $0,67 \pm 0,21 \text{ mBq/m}^3$. Šiame tyrime nustatytas $^{239+240}\text{Pu}$ tūrinis aktyvumas nefiltruotame paviršiniame ežero vandenyje atitinka koncentraciją ežero vandenyje Suomijoje [84] vidutinis tūrinis aktyvumas $^{239+240}\text{Pu}$ Suomijos Paijanne ežero nefiltruotame vandenyje 2007 metais buvo $4,9 \pm 0,9 \text{ mBq/m}^3$.

Buvo nuspręsta ištirti Kaniavos ežerą, esantį Varėnos rajone ir Akmenių ežerą, Lazdijų rajone. Kaniavos ežeras pasižymi mažu elektriniu laidumu ($17 \mu\text{S}/\text{cm}$) – distiliuoto vandens $< 3 \mu\text{S}/\text{cm}$. Taip pat turi mažus mikro ir makroelementų, sunkiųjų metalų, anijonų (nitratų, fosfatų, chloridų, fluoridų, sulfatų) ir amonio jonų kiekius vandenyje. Todėl galima teigti, kad konkuruojančių jonų įtaka, ^{137}Cs ir plutonio izotopų sorbcijai ant biosorbentų, nepasireikš. Tuo tarpu Akmenių ežeras, esantis Lazdijų rajone, pasižymi dideliu elektriniu laidumu ($434 \mu\text{S}/\text{cm}$) ir turi žymiai didesnes mikro ir makroelementų, sunkiųjų metalų, anijonų, amonio jonų koncentracijas vandenyje.

Tuo tikslu buvo atlikti sorbcijos ant ežero kranto eksperimentai ir lygiagrečiai atliktas cheminis plutonio izotopų nusodinimas iš 300 l ežero vandens, naudojant geležies sulfatą ir natrio metabisulfitą (oksidaciniai-redukciniai procesai), plutonio izotopai išsodinami su geležies hidroksidais pridėjus natrio šarmo.

In situ eksperimentų ant Kaniavos ežero kranto rezultatai pateikti 13 lentelėje. Prieš eksperimentą pradinis $^{239+240}\text{Pu}$ savitasis aktyvumas samanose buvo $5,7 \pm 1 \text{ mBq}/\text{kg}$, o po eksperimento $48,3 \pm 2,6 \text{ mBq}/\text{kg}$, tai reiškia, kad vyksta šių izotopų sorbcija, nes po eksperimento nustatyta didesnis $^{239+240}\text{Pu}$ savitasis aktyvumas sorbente, nei buvo pradinė. Apskaičiuotas $^{239+240}\text{Pu}$ tūrinis aktyvumas vandenyje, kuri yra lygi $14 \pm 2 \text{ mBq}/\text{m}^3$. Pagal nusodinimo eksperimentą, nustatytas $^{239+240}\text{Pu}$ tūrinis aktyvumas vandenyje yra $15 \pm 2 \text{ mBq}/\text{m}^3$, reikšmės paklaidų ribose sutampa, todėl galima teigti, kad samanos tinka plutonio nustatymui iš didelių vandens kiekių. ^{137}Cs atveju stebima desorbcija - prieš sorbciją samanose nustatyta $38,7 \pm 1,5 \text{ Bq}/\text{kg}$, o po eksperimento $14,1 \pm 0,5 \text{ Bq}/\text{kg}$, iš samanų kolonėlės yra pašalinama apie 64% foninio radiocezio savitojo aktyvumo.

13 lentelė. ^{137}Cs ir plutonio izotopų koncentracijos nustatytos nusodinimo ir sorbcijos ant biosorbento metodais Kaniavos ežere.

	^{137}Cs , Bq/kg	$^{239+240}\text{Pu}$, mBq/kg	^{238}Pu , mBq/kg
Samos (foninis savitasis aktyvumas)	$38,7 \pm 1,5$	$5,7 \pm 0,9$	$1,4 \pm 0,4$
Po sorbcijos	$14,1 \pm 0,5$	$48,3 \pm 2,6$	-
	^{137}Cs , Bq/m ³	$^{239+240}\text{Pu}$, mBq/m ³	^{238}Pu , mBq/m ³
Garinimas (20 l)	$1,0 \pm 0,1$	-	-
Nusodinimas (300 l)	-	15 ± 2	$1,3 \pm 0,4$
In situ	Desorbcija	14 ± 2	-

Tokia pati ^{137}Cs desorbcijos tendencija stebima atlikus sorbcijos eksperimentus ant Kaniavos ir ant Akmenių ežero kranto. Atlikus eksperimentą ant Akmenių ežero kranto pastebėta, kad po eksperimento ^{137}Cs aktyvumas samanose sumažėja 79 % nuo 42,4 iki 8,9 Bq/kg (14 lentelė). Didesnė radiocezio desorbcija gali pasireikšti dėl didesnio konkuruojančių jonų kiekio vandenyje ir dar dėl to, kad vandenyje yra žymiai mažesnis ^{137}Cs kiekis. Reikia pripažinti, kad samanos, kaip sorbentas – netinka ^{137}Cs .

14 lentelė. ^{137}Cs ir plutonio izotopų koncentracijos nustatytos nusodinimo ir sorbcijos ant biosorbento metodais Akmenių ežere.

	^{137}Cs , Bq/kg	$^{239,240}\text{Pu}$, mBq/kg	^{238}Pu , mBq/kg
Samanos (foninis savitasis aktyvumas)	42,4±0,7	5,4±0,4	0,8±0,2
Po sorbcijos	8,9±0,2	83±9	3,8±1,4
	^{137}Cs , Bq/m ³	$^{239,240}\text{Pu}$, mBq/m ³	^{238}Pu , mBq/m ³
Garinimas (20 l)	0,7±0,1		
Nusodinimas (300 l)	-	24,4±2	-
In situ	Desorbcija	25,9±3	1±0,3

Kaip ir ankstesniame eksperimente stebimas plutonio izotopų savitojo aktyvumo sorbente padidėjimas. Samanų kolonėlės foninis $^{239+240}\text{Pu}$ aktyvumas 5,4±0,4 mBq/kg, o po eksperimento 83±9 mBq/kg. Apskaičiuotas tūrinis aktyvumas vandenyje yra lygus 26±2 mBq/m³. Nusodinimo būdu nustatytas $^{239+240}\text{Pu}$ kiekis yra 24,4±2 mBq/m³. Palyginę nusodinimo ir sorbcijos ant sorbento kolonėlės metodus, matome kad reikšmės paklaidų ribose sutampa.

Taip pat buvo pastebėta ir ^{238}Pu izotopo sorbcija ant samanų kolonėlės. Perskaičiavus vertės nustatyta, kad jo tūrinis aktyvumas yra 1 mBq/m³, šio izotopo nustatyti naudojant nusodinimo metodą nepavyko dėl jo mažo kiekio vandenyje – siekiant jį detektuoti reikėtų praleisti didesnę ežero vandens kiekį per sorbento kolonėlę.

Kadangi, ^{137}Cs sorbcija nevyksta – šis sorbentas nėra tinkamas Cs izotopo tūrinio aktyvumo verčių nustatymui vandenyje, tačiau su juo galima patikimai tiksliai nustatyti $^{239+240}\text{Pu}$ ežero vandenyje su apytiksliai 10 % paklaida.

15 lentelė. ^{137}Cs ir plutonio izotopų savitojo ir tūrinių aktyvumų vertės nustatytos sorbentuose ir vandenyje nusodinimo, sorbcijos ant biosorbentų, bei garinimo metodais Bedugnio ežere.

Sorbentas		^{137}Cs , Bq/kg	^{137}Cs , Bq/m ³	$^{239+240}\text{Pu}$, mBq/kg	$^{239+240}\text{Pu}$, mBq/m ³
Foninis savitasis aktyvumas	Samanos	42,4±0,7	-	5,4±0,4	-
	Fe-Sam	23,5±1,0	-	5±0,4	-
	Pju	2,6±0,2	-	-	-
	A-Pju	3,0±0,3	-	-	-
	A-Pju-HCl	1,8±0,2	-	-	-
	Fe-Pju	2,1±0,2	-	-	-
Sam		11,6±0,2	desorbcija	29±2	8±1
Fe-Sam		5,6±0,2	desorbcija	30±3	8,3±1
Pju		0,56±0,04	desorbcija	5±1	1,7±0,3
A-Pju		4,6±0,3	0,53±0,06	8±2	2,7±0,7
A-Pju-HCl		15,5±0,3	4,6±0,2	8±1	2,7±0,7
Fe-Pju		1,1±0,1	desorbcija	10±2	3,3±0,7
Tradicinis išskyrimo metodas		^{137}Cs , Bq/m ³		$^{239+240}\text{Pu}$, mBq/m ³	
Garinimas		4,3±0,2		-	
Nusodinimas		-		8,6±1	

15 lentelėje pateiktos radiocezio ir plutonio izotopų savitojo ir tūrinio aktyvumo vertės sorbentuose ir vandenyje nustatytos nusodinimo, sorbcijos ant biosorbentų, bei garinimo metodais Bedugnio ežere. Tiriant plutonio izotopų sorbciją, buvo pastebėta, kad ^{238}Pu izotopo nepavyko nustatyti, jo kiekis sorbentuose prieš eksperimentą ir po eksperimento buvo žemiau nustatymo ribos, išskyrus samanų sorbentą, jame ^{238}Pu savitasis aktyvumas buvo 0,8±0,2 mBq/kg. Tuo tarpu buvo pastebėta, kad visi sorbentai, sorbavo $^{239+240}\text{Pu}$ iš gėlo ežero vandens (15 lentelė). Tačiau geriausi rezultatai gauti naudojant Sam ir Fe-Sam sorbentus buvo nustatytos $^{239+240}\text{Pu}$ koncentracijos vandenyje paklaidų ribose sutapo su nusodinimo būdu nustatytomis koncentracijomis. Nusodinimo metodu nustatytas $^{239+240}\text{Pu}$ tūrinis aktyvumas vandenyje yra 8,6±1 mBq/m³, o su sorbentais Sam ir Fe-Sam atitinkamai 8±1 ir 8,3±1 mBq/m³.

Išanalizavus 15 lentelėje pateiktus rezultatus buvo pastebėta, kad iš sorbentų Sam, Fe-Sam, Pju ir Fe-Pju vyksta ^{137}Cs desorbcija. Pašalinama nuo 44 iki 76% pradinio ^{137}Cs aktyvumo samanose. Tuo tarpu sorbentai A-Pju ir A-Pju-HCl sorbavo ^{137}Cs iš ežero vandens. A-Pju sorbavo labai mažai - iki

12%. Garinimo būdu nustatytas ^{137}Cs tūrinis aktyvumas yra $4,3 \pm 0,2 \text{ Bq/m}^3$. Geriausiai ^{137}Cs sorbavo A-Pju-HCl – naudojant šį sorbentą nustatyta ^{137}Cs tūrinis aktyvumas ežero vandenyje yra $4,6 \pm 0,2 \text{ Bq/m}^3$, ji paklaidų ribose sutampa su garinimo būdu nustatyto radiocezio tūriniu aktyvumu vandenyje.

Išanalizavus Aplinkos apsaugos agentūros 2010 metų duomenis, paaiškėjo, kad didžiausi radiocezio tūriniai aktyvumai vandenyje aptikti Platelių ir Rubikių ežeruose, atitinkamai $\sim 1,95$ ir $\sim 1,89 \text{ Bq/m}^3$, kiek mažesni Kauno mariose prie Pažaislio vienuolyno ir Drūkšių ežere, atitinkamai $\sim 1,59$ ir $\sim 1,3 \text{ Bq/m}^3$ [282]. Tirtuose ežeruose (Akmenių, Akmenos, Kaniavos ir Bedugnio) ^{137}Cs tūrinis aktyvumas siekė nuo 0,7 iki $4,3 \text{ Bq/m}^3$.

Taigi, įvykus hipotetinei branduolinio objekto avarijai, pagal gautus duomenis radiocezio nustatymui gėlame vandenyje geriausiai tiktų anglintos pjuvenos modifikuotos koncentruota druskos rūgštimi, o plutonio izotopų nustatymui geriausiai tiktų samanų ir samanų modifikuotos geležies hidroksidu. Šie sorbentai geriausiai tinka nes yra mažiausiai jautrūs vandens vandens parametrų (pH, laidumo, jonų koncentracija) pokyčiams. Kadangi, biosorbentai gali turėti sukauptą gana didelį kiekį radionuklidų, prieš naudojant šiuos biosorbentus tyrimams ar modifikuotų sorbentų gamybai, reikėtų nustatyti ir reikalui esant pašalinti pradinius tiriamųjų radionuklidų kiekius pvz. atliekant nuosekliają ekstrakciją.

IŠVADOS

1. Pasiūlytas ir pritaikytas radioekologiniu požiūriu svarbių antropogeninės kilmės cezio ir plutonio radionuklidų sukonzentravimo iš didelio gėlo vandens tūrio (300 l) metodas, leidžiantis greitai ir patikimai nustatyti cezio ir plutonio izotopų izotopų tūrinio aktyvumo vertes, bei naudojant nebrangius, biologinės kilmės sorbentus iš atsinaujinančių šaltinių, sumažinti analizės trukmę, kaštus ir susidarančių atliekų kiekius.
2. Ištirtas pagrindinis sorbento paviršiuje vykstantis mechanizmas – tai yra metalo jonų kompleksavimas su acetilo, bei karboksilo, hidroksilo jonizuotomis deguonies turinčiomis funkcinėmis grupėmis vykstant jonų mainams. Hidroksilo ir karboksilo grupės esančios sorbento paviršiuje plačiame pH intervale gali būti deprotonuotos (COO^- ir $-\text{O}^-$), todėl gali susidaryti kompleksinius jonus $-(\text{COO})_n\text{M}$, $-\text{COOM}^{n+}$ ir $-(\text{O})_n\text{M}$, $-\text{OM}^{n+}$. Tai paaiškina analičių (M) sorbciją ant biosorbentų (pjuvenų ir samanų), o M-O-Fe ryšys atsakingas už analičių ir Fe modifikuotų sorbentų sąveiką.
3. Ištirta ir palyginta 10-iessorbentų vidutinė sorbcinė geba Cs ir Pu jonams pH intervale nuo 3 iki 9 ir sudaryta vidutinės sorbcijos gebos eilė Cs ir Pu jonams:
Cs jonams - Molis > A-Pju-HCl > Sam > Fe-Pju \geq A-Pju > Fe-Sam \geq Kava > Pju \geq Kerpės > Pušų spygliai.
Pu jonams - Molis > A-Pju-HCl > Fe-Sam > Sam > Kava \geq Fe-Pju > Pju \geq Kerpės \geq A-Pju > Pušų spygliai.
Dėl didelio paviršiaus ploto, porų tūrio bei specifinių su cezio ir plutonio jonais cheminių ryšių sudaryme dalyvaujančių paviršinių funkcinų grupių kiekio, geriausia vidutine sorbcine geba cezio ir plutonio jonams pasižymėjo molis bei anglintos pjuvenos modifikuotos koncentruota druskos rūgštimi (A-Pju-HCl).
4. Plutonio izotopų tūrinio aktyvumo verčių nustatymui gėlo vandens telkiniuose geriausiai tinka samanų (*Ptilium crista-castrensis*) ir geležies hidroksidu modifikuotos samanų, o cezio izotopų - anglintos pjuvenos modifikuotos koncentruota druskos rūgštimi. Šie sorbentai mažiausiai jautrūs vandens parametrų (pH, laidumo, jonų koncentracijos) pokyčiams.

SUMMARY

INTRODUCTION

Today's developing industry, intensive agricultural activity, and the functioning of nuclear energy facilities create the conditions for the greatest pollution of the natural environment with heavy metals and radionuclides, and the appearance of toxic compounds formed on their basis in various natural deposits: the atmosphere, water, soil, plants, and animals. The pollution of the natural environment by heavy metals is linked to mining, metal extraction, the recovery of industrial waste, and the use of sewage sludge, fertilizers, and pesticides in agriculture [1]. The contamination of the environment by radioactive materials is one of the most pressing problems nowadays. The tests of nuclear weapons in 1945–1963 and the 1986 Chernobyl accident made the greatest contribution to the pollution of the natural system of the territory of Lithuania by artificial radionuclides. High concentrations of many chemical elements, their compounds, and radionuclides caused by technogenic processes are currently detected in all parts of the natural environment: the atmosphere, water, soil, plants, and animals [2-7].

Due to global fallouts or precipitation after accidents at nuclear power plants, and devices, long-lived, radiation-hazardous radionuclides accumulate in the top layer of the earth, usually 0-10 cm - ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , and so on [8, 9]. In addition, the soil can be contaminated by radionuclides by using lake sludge (sapropel) for soil fertilization. The study of sapropel in Black lake revealed that it was strongly contaminated by long-lived radionuclides (^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$) [10]. Radioactive isotopes from the soil penetrate in to plants through the roots in the same way as the stable isotopes. The more persistently the radionuclide is embedded in the soil structure, the less of it is transferred to plants. Different radionuclides transfer from soil to plants in different ways. Once, when the long-lived radionuclides get into the air, seawater, and other water resources and on land, it leads to irreversible environmental pollution, which can lead to changes in vital cycles of humans, flora, and fauna in the future.

Nowadays before launching new nuclear power plants, great attention was paid to the monitoring of the concentrations of anthropogenic radionuclides, which were released into the environment as a result of previous tests of nuclear weapons and also after the recent nuclear accidents. Therefore, one of the most important studies is currently related to the assessment of the pollution of reservoirs and the development of effective and

inexpensive methods of water purification. The assessment allows to us evaluate the level of pollution and if necessary to take all extents to reduce the concentrations of pollutants to the lowest level for humans and protect the environment from their harmful effects. Inorganic sorbents are the most promising ones to remove radionuclides from the liquid medium. Scientists pay a lot of attention to the development or modification of new synthetic sorbents, but there is a growing interest in natural sorbents, and a lot of attempts are made to improve their sorption parameters, adapt them to determine the concentrations of anthropogenic radionuclides, and water purification.

Aim and tasks

The aim of this work is to investigate and compare the conditions for the concentration and isolation of the radioecological important radioelements cesium and plutonium from the aqueous medium, using materials of biological origin (biosorbents) or chemically modified biowaste, and to determine the sorption capacity of biosorbents and the prospects for their use in environmental studies.

Tasks:

1. To evaluate the sorption capacity of natural and modified biosorbents.
2. To determine the influence of pH on the sorption of ^{137}Cs and plutonium isotopes from aqueous medium using natural and modified biosorbents.
3. To determine the surface functional groups of sorbents and to evaluate the binding mechanisms of the studied radionuclides.
4. To optimize the method of concentration of plutonium in large volumes of fresh water using the method of flow through the column.
5. To determine the volumetric concentrations ^{137}Cs and plutonium isotopes in the water basins, and to compare the results of using sorbents with chemical concentration method.

Practical significance and scientific novelty of the scientific research

Pollution with anthropogenic radionuclides caused by nuclear weapon tests in 1945-1963 and the Chernobyl nuclear power plant accident in 1986 was and is being observed on the territory of Lithuania. The distribution of radionuclides of anthropogenic origin in the environment highlights the importance of monitoring studies after the start of operation of the Astravo NPP in Belarus, as well as due to the planned construction of radioactive waste

storage facilities at the Ignalina NPP. Currently, one of the most important needs is the development of fast and inexpensive methods for the assessment of pollution in water reservoirs. The usage of natural origin materials for cleaning fresh water to reduce the number of pollutants to permissible concentrations and protect the environment and people from their harmful effects should be the task of future applied protection. In recent decades, the ever-growing public concern about the deterioration of the ecological environment and the depletion of non-renewable resources encourages the development of analytical methods that comply with the principles of green chemistry. The application of natural/natural biosorbents and modified biosorbents for the determination of radiologically important elements of the nuclear cycle, cesium (isotope ^{137}Cs) and plutonium (isotopes ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu) in freshwater allows to speed up the analysis and reduce its costs, in addition, it is less harmful to nature, because biosorbents are obtained from renewable sources and are self-degrading. Properly selected biosorbents enable effective, fast, and reliable determination of the volumetric activity values of cesium and plutonium in freshwater systems. And also, biosorbents, as a matrix allowing the concentration of elements from a large volume of water, could be used for the analysis of other important radioactive and heavy metal pollutants that may enter the environment from nuclear facilities in water bodies. The measured activities of cesium and plutonium isotopes allow for assessing the radioecological status of the natural system before new nuclear power plants start operating.

Statements presented for defence

1. A method for the concentration of cesium and plutonium isotopes from a large volume (about 300 L) of fresh water using biosorbents was proposed and applied. Advantages of the method: quick concentration of the analyzed analytes (duration 200 min), materials of biological origin are used - in accordance with the principles of green chemistry, and analysis costs and the amount of waste generated after analysis are reduced.
2. The average sorption capacity of 10 sorbents for ions in the pH range from 3 to 9 was studied and compared, and the order of average sorption capacity for cesium and plutonium ions was compiled.
3. Functional groups of sorbents involved in the formation of chemical bonds with cesium and plutonium ions have been determined, and binding mechanisms have been determined.

4. Biosorbents tested and applied under real conditions: natural and modified mosses and sawdust, conditions suitable for the determination of cesium and plutonium ions in freshwater were determined, and the most effective sorbents for the sorption of cesium and plutonium ions were found.

Approval and publication of research results

The dissertation material has been published in 3 publications of Clarivate Analytics Web of Science. The results of the research have been presented at 9 national and international conferences.

Structure and content of the dissertation

The dissertation is written in the Lithuanian language, it consists of an introduction, and 3 main chapters: 1) literature review, 2) experimental methodology, 3) results of experimental research and their discussion. The dissertation ends with conclusions, a list of references, annotation, and a list of scientific publications. The dissertation includes 15 tables and 37 figures. The bibliography cites 282 literary sources.

CONTENT OF THE DISERTATION

The introduction presents the relevance of the research in the field of biosorbents and their application for the sorption of radionuclides (^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$) from fresh water. The purpose and objectives of the study are defined. The introduction sets out the defended statements and discusses the scientific novelty as well as the practical significance of the doctoral dissertation. Approbation of the work and publications are indicated.

The literature review provides general information about artificial radionuclides (^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$), and the reasons for their occurrence in the natural environment. The behavior of radiocesium and plutonium isotopes in the environmental components (soil and water) and the procedure of their determination in solid and aqueous samples are presented. Reviews of scientific publications concerning the application of sorbents for the sorption of radionuclides and heavy metals are given.

MATERIALS AND METHODS

1.1. Preparation of biosorbents

Raw moss (*Ptilium crista-castrensis*), lichens (*Cladonia rangiferina*), and pine needles were collected in the forest in Vilnius, Lithuania. The sorbents biomass has been sorted-out to remove impurities such as needles and leaves. The sorted out moss, lichens, and pine needles were chopped, mixed, and dried at room temperature. Oak sawdust was made from a stump with a saw. Clay was collected in Vilnius district, Lithuania. The coffee was purchased at the supermarket. The coffee grounds that remained in the coffee machine after making the coffee were collected. The prepared biomass was mixed well and dried at room temperature. Before the experiments, the biomass of all raw sorbents was stored in plastic zip-lock bags, and only before the experiment, was dried in an oven at 105 °C to a constant weight. The obtained modified biomass was dried and stored in a plastic zip-lock bag.

1.2. Modification of biosorbents

The moss and sawdust biomass was chemically modified with iron hydroxide. The sawdust biomass was also modified by carbonization and then by carbonization which was followed by the modification with concentrated HCl.

1.2.1. Modification of sorbents with an iron compound

Biosorbents modified by iron hydroxide were synthesized, due to the given ability of the radionuclides to interact with iron-containing compounds. The modified method of DeMarco et al. (2003) [223] was used to transform the sorbents. This method is based on the impregnation of a sorbent with iron hydroxide and subsequent heat treatment. First, iron (III) hydroxide was obtained by mixing (1:1) of a solution of 1 mol/L $\text{FeCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ with a solution of 3 mol/L NaOH and left for 4 h. Then a formed precipitate was decanted and mixed with 100 g of biomass and left for 3 h. Finally, the resulting biomass was filtered, washed with deionized water, and dried at 60 °C for 4 - 8 h.

1.2.2. Carbonization of sawdust and modification of carbonized sawdust with concentrated hydrochloric acid

The sawdust biomass was dried to a constant weight at 105 °C. Then the dried biomass was covered with aluminum foil and burned (the temperature was raised every hour by 100 °C to 300 °C) at 300 °C for 2 h with a limited air supply. This temperature of carbonization was chosen since the biochar produced at lower temperatures (300 - 400 °C) has a more diverse organic character due to the presence of aliphatic and cellulose-type structures [224, 225]. As a result, the structure of the biochar appears to have more organized carbon layers (like the graphene structure) and a lower content of surface functional groups with an increase in the pyrolysis temperature [226]. Half of the prepared carbonized sawdust was modified by hydrochloric acid. The dried biomass was impregnated by concentrated HCl, the ratio of biomass to acid 1 g: 2 mL, and left at room temperature for 24 h. The remaining liquid was filtered off if it was necessary. The resulting biomass was dried for 3 days at room temperature and then covered with aluminum foil and incinerated (the temperature was raised every hour by 100 °C to 400 °C) at 400 °C for 2 h with a limited air supply. The resulting material was washed with distilled water to a constant pH of the filtrate and dried at 400 °C for 1 h.

1.3. Characterization of biosorbents and lake water

These parameters were determined for all raw and modified bio-sorbents:

- To determine the content of heavy metals and macroelements (Ca, Mg, K, Na, Fe), raw and modified biosorbents were pre-burned at the temperature of 400 °C and subjected to wet mineralization using 8 mol/L HNO_3 and 1 mol/L HNO_3 . The acids were evaporated and the remaining

residue was dissolved in deionized water and filtered. Obtained samples were measured by an atomic absorption spectrometer - AAnalyst 800, PerkinElmer.

- To determine the content of anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-} , NH_4^+) and ammonium cations 0.2 g of raw and modified biosorbents and 10 mL of distilled water were used. Samples prepared in the chemical glass were heated in a water bath at 50 °C for 30 min, after that the sorbents were crushed, washed, and filtered. All the filtrates were collected in the test tubes. The resulting samples were measured by an ion-exchange chromatograph “DIONEX 2010i” with a conductometric detector.

- LOI (*loss-on-ignition*) analysis was performed to determine the amount of organic matter in the sorbent. The sample of 1 g weight was dried at 105 °C and incinerated at 550 °C in a muffle furnace for 4 hours. The samples were weighed after cooling and the organic matter content in the sample was calculated by mass change [229].

- The textural parameters of the samples according to the Brunauer–Emmett–Teller (BET) theory of multilayer adsorption were determined from nitrogen adsorption–desorption isotherms at - 196 °C using a Quantachrome Autosorb-iQ-KR/MP analyzer. Before the analysis, the samples were out-gassed under vacuum at 105 °C for 3 h. The specific surface area was calculated using the BET (Brunauer-Emmett-Teller) equation. The total pore volume was measured from a nitrogen adsorption isotherm by the nitrogen uptake at a relative pressure of $p/p_0 = 0.99$ [233].

- The point of zero charge was determined using the modified method of Fiol and Villaescusa (2009) [231]. 0.5 g of sorbent was immersed in 40 mL of 0.03 mol/L KNO_3 for 24 h with 100 rpm shakings. The pH of the solutions was adjusted to values from 2 to 12. Results were plotted as pH change ($\text{pH}_f - \text{pH}_{\text{init}}$) versus initial pH (pH_{init}).

- Fourier transform infrared spectrometry (FT-IR) measurements were performed by an α -ALPHA-T FTIR spectrometer (Bruker). One milligram of material was mixed with 200 mg of KBr and pressed in a forming press under a vacuum for the IR analysis. The FT-IR spectra were recorded in the range of 400–4000 cm^{-1} with a resolution capability of 2 cm^{-1} .

- The microstructures of sorbents were studied by scanning electron microscopy. Surface images of the samples were made with a scanning electrochemical microscope SECM-030, SENSOLYTICS.

- The radiocesium activity concentration in all samples of the biomass was measured after sorption. The samples were burned at 400 °C temperature in a muffle furnace and placed in a measurement vessel of known geometry. Measurements were carried out using a CANBERRA γ -spectrometric system

with an HPGe detector. The resolution of the detector is 1.76 keV/661.62 keV according to the $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (daughter product of ^{137}Cs) gamma line energy [234].

- After gamma spectrometric measurements the samples were processed to perform alpha spectrometric measurements of plutonium. Samples for the determination of plutonium were burned in a muffle furnace at a temperature of 400 °C, after that the radiochemical analysis and anion exchange chromatography of the samples were carried out. The scheme of radiochemical analysis followed by anion exchange chromatography is shown in Fig. 1.

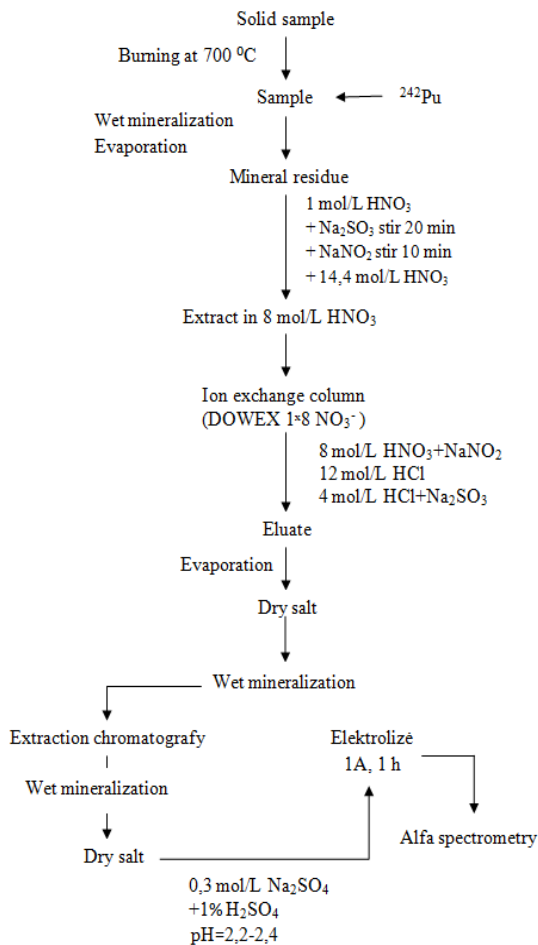


Fig. 1. Scheme of radiochemical analysis followed by anion exchange chromatography.

Plutonium isotopes concentrated and free from interfering ions were electrochemically deposited on a stainless steel disk by electrolysis for 1 h at

a current density of 0.6 A/cm^2 (yield 60–70%) [9]. The activity concentrations of plutonium isotopes (^{238}Pu and $^{239,240}\text{Pu}$) in the samples was determined using an OctetePlus semiconductor Alpha spectrometer OctetePlus with an Ortec large square (450 mm^2) Sidetector (BU-020- 450-AS), with a resolution capability of 20 keV.

Total dissolved solids (TDS) and organic matter content in the lake water samples was determined using the modified method presented by Dahaan et al., (2016) [228].

The lake water pH, electrical conductivity, and content of cations, and anions were also determined.

The volumetric activities of ^{137}Cs and plutonium isotopes were also measured in lake water samples. To determine the exact concentration of ^{137}Cs in the lake water, 20 L of lake water was brought to the laboratory and then evaporated to dryness. The resulting mineral residue was placed in a measurement vessel of known geometry for gamma spectrometric measurements.

Plutonium isotopes in the lake water samples were first co-precipitated. The scheme of plutonium isotope co-precipitation is shown in Fig. 2.

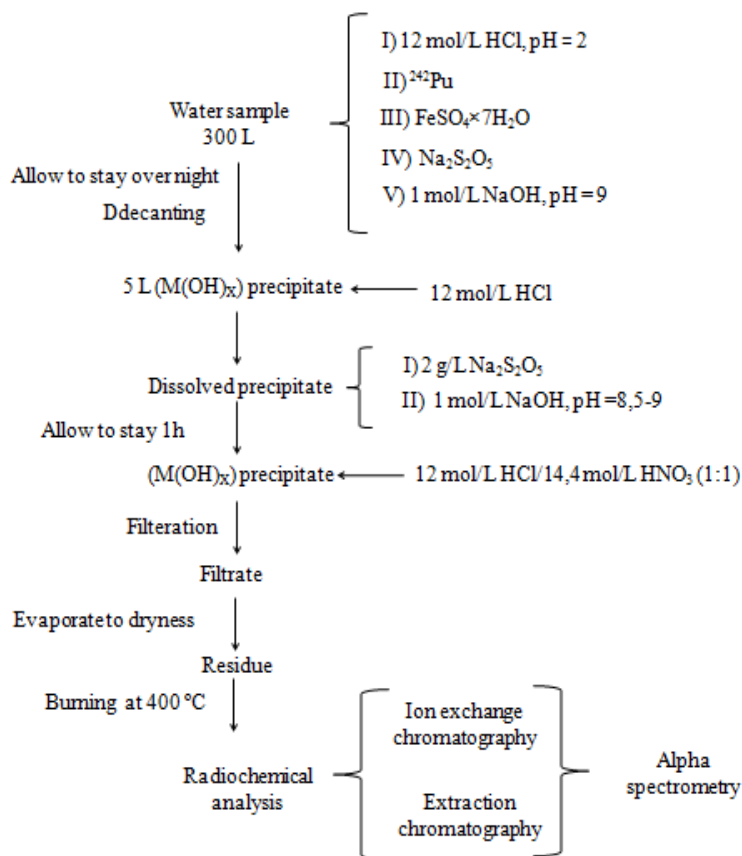


Fig. 2. Plutonium co-precipitation from the lake water.

After co-precipitation, the radiochemical analysis and anion exchange chromatography was performed. Extraction chromatography was performed (used only for the lake water samples) followed by electrochemical deposition on a stainless steel disk (electrolysis conditions mentioned earlier) is presented in Fig. 3.

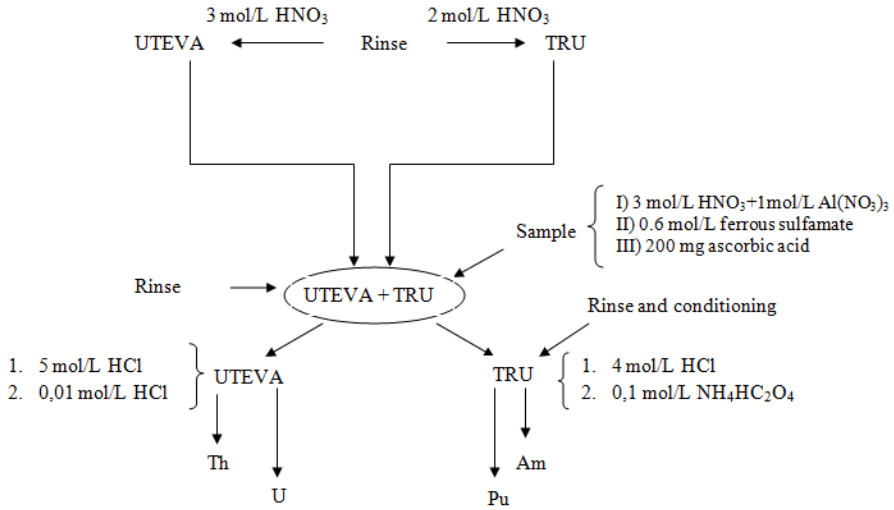


Fig. 3. Scheme of extraction chromatography.

2.1. Sorption experiments

The average sorption capacity, the efficiency of the sorbent in removing radionuclides, and the partition coefficient were determined by serial experiments using a series of solutions with different pH (3, 5, 6, 7, 9) of distilled water spiked with 1 Bq ¹³⁷Cs and 0.2 Bq ²³⁹Pu. 4 g of sorbent was added to each solution and the sorption was performed by shaking for 200 min at 125 rpm. After sorption, the sorbent samples were prepared for γ -spectrometric measurements of ¹³⁷Cs, and then α -spectrometric measurements of plutonium isotopes. The obtained results were processed and the average removal efficiency (R), sorption capacity (q_e), and partition coefficient (K_d) were calculated using the following equations: Eq. (1) [227], Eq. (2) [227], and Eq. (3) [273], respectively:

$$R(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

$$q_e(\text{Bq/g}) = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (2)$$

$$K_d(\text{L/kg}) = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \times \frac{V}{m} \quad (3)$$

where C_o and C_e are the initial and final activity concentrations of the radionuclide in the solution, respectively; m is the mass of the sorbent, V is the volume of the solution.

The possibility of pre-concentrating ^{137}Cs and plutonium isotope with raw and modified moss and sawdust sorbents using lake water spiked with cesium and plutonium was tested. For this experiment, glass columns (in diameter 4.8 cm and 25 cm long) were packed with 20 g of test sorbents, and 500 mL of lake water (pH 6), spiked with 1 Bq ^{137}Cs and 0.2 Bq ^{239}Pu were passed through them. The solution was passed through the column at a rate of ~ 3.2 mL per min. After sorption, the sorbent was divided into four equal layers and dried, and the eluate was collected and evaporated. Then samples of the sorbent and eluate were prepared for the γ -spectrometric measurements of ^{137}Cs and then for the α -spectrometric measurements of plutonium isotopes.

2.2 Desorption experiments

One set of desorption experiments was carried out using a static batch method with sequential extraction [235]. For these experiments, 10 g of moss with the known activities of ^{137}Cs was placed in a baker and 250 mL of 0.02 M NiCl_2 was added. The dishes were agitated at a constant speed of 125 rpm for 45 min. The content was then filtered at a medium flow rate filter and 250 mL of 0.02 M NiCl_2 solution was added and again it was shaken for another 30 min at 125 rpm. After that, the content was filtered once more and then dried at 80 °C to constant weight. The filtrates were collected in a single vessel and evaporated. The amount of the isotopes outside of the cell (extracellular) was identified in the filtrate. The dried moss was weighed and 60 mL of 1 M HNO_3 was added and shaken again at 125 rpm. Then the content was again filtered and washed with 250 mL of distilled water to determinate the amount of isotope inside the cell (intracellular). The filtrates were evaporated, the moss was dried and the amount of ^{137}Cs and plutonium isotopes leached from the moss were determined.

To study the desorption process in a column with a fixed layer of moss, 20 g of mosses were placed in a glass column (diameter ~ 4.8 cm, height of moss layer ~ 11.1 cm) and 1 L of the distilled water (conductivity ~ 4 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH ~ 6.16) was percolated through the column at a rate of $\sim 3,2$ mL/min. Every 30 min, about 70 mL of solution flowing out from the column (effluent) was taken for gamma spectrometric measurements of the ^{137}Cs activity concentration. The effluents were evaporated in porcelain dishes to a minimal volume and transferred to the calibrated measurement vessel of known

geometry and evaporated to dryness. The desorption experiment lasted for 380 min. The moss biomass after the experiment was divided into four equal layers of ~ 2.8 cm, and then the γ -spectrometric measurements of ^{137}Cs activity concentrations in every moss layer were carried out. After these measurements, the samples were prepared for the α -spectrometric measurements of plutonium isotopes.

2.3 *In situ* sorption experiments

To explore the possibility of preliminary concentration of radiocesium and isotopes of plutonium in natural sorbents and optimize the sorption process *in situ* experiments on the shore of Lake Akmena, the columns filled with moss were used. Two columns were filled with 90 ± 5 g of moss, (layer thickness of 14 cm) with background activity concentrations of ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, and ^{238}Pu equal to 38.7 ± 1.5 Bq/kg, 5.7 ± 0.9 and 1.4 ± 0.41 mBq/kg, respectively. 300 L of lake water was loaded through one column for 100 minutes (flow rate of 0.050 L/s) and through the second column within 200 minutes (flow rate of 0.025 L/s). Moss samples were prepared in a laboratory for γ - and α -spectrometric measurements. 20 liters of lake water were sampled to determine the concentration of ^{137}Cs activity concentration. The sample was evaporated for subsequent γ -spectrometric measurements.

To check the possibility of preliminary concentration of ^{137}Cs and plutonium isotopes in raw and modified moss and sawdust sorbents, the columns filled with sorbents were used *in situ* experiments on the shore of Lake Bedugnis. Six columns filled with 100 ± 5 g of sorbents were used for this experiment. 300 L of the lake water was loaded through the columns for 200 min (flow rate of 0.025 L/s). The sorbent samples were processed in the laboratory for the γ - and α -spectrometric measurements.

RESULTS

Analytical characteristics of biosorbents and water bodies

The ever-increasing public concern about the deteriorating state of the ecological environment and the depletion of non-renewable resources encourages the development of analytical methods that meet the principles of green chemistry. Great progress has been made in developing greener sample preparation strategies and reducing the amount of sorbent phase. Also, the use of natural sorbents is an excellent option for the preparation of green samples. The use of natural sorbents for sorption is advantageous in that the sorbents

are obtained from renewable sources, have low toxicity, and are self-degrading. In addition to the advantages, natural sorbents also have disadvantages such as the inhomogeneity of the sample and the small amount of specific functional groups on the surface of the sorbent, so the analysis of their application may require additional processing by thermal or chemical modification.

To select the most suitable sorbent for the sorption of radiocesium and plutonium isotopes from freshwater systems, six raw biosorbents were studied: moss (*Ptilium crista-castrensis*), coffee grounds, oak (*Quercus robur*) sawdust, lichen (*Cladonia rangiferina*), pine needles, and clay. Photographs of the studied sorbents are presented in Figure 4.



Fig. 4. Photos of raw and modified sorbents.

The sorbents that showed the best sorption capacity were modified and received the following abbreviations: 1) Moss - Sam; 2) Sawdust - Pju; 3) Moss modified with iron hydroxide - Fe-Sam; 4) sawdust modified with iron hydroxide - Fe-Pju; 5) Carbonated sawdust - A-Pju; 6) - carbonated sawdust modified with hydrochloric acid - A-Pju-HCl.

Four lakes were selected for the field experiments: Lake Akmena in Trakai district, Lakes Kaniava and Bedugnys in Varėna district; Lake Akmeniai in Lazdijai district. The coordinates, average depth, area, and the main parameters of the lakes are given in Table 1. These lakes were chosen for research due to the different characteristics of the lakes (pH, TDS, conductivity) and the fact that after the Chernobyl NPP accident, the radioactive cloud moved through Varėna, Lazdinai, Trakai and other regions

of southwestern and western Lithuania [14, 29], The density of ^{137}Cs fallout varied from 0.85 to 5.18 kBq/m² [26].

Table 1. Coordinates and main parameters of the studied lakes.

Lake	Coordinates	Average depth, m	Lake area, km ²	pH	Conductivity, $\mu\text{S}/\text{cm}$	TDS, g/m ³
<i>Akmena, Trakai</i> district	54°40'07"N 24°51'54"E	11.2	2.687	7.84	324	158.5
<i>Akmeniu, Lazdijai</i> district	54°10'20"N 23°28'52"E	2.9	0.537	8.22	434	312
<i>Kaniava, Varėna</i> district	54°05'06"N 24°41'46"E	1.0	1.25	6.60	17	25.5
<i>Bedugnīs, Varėna</i> district	54°11'18"N 24°09'11"E	3.0	0.016	6.80	11	21.2

The deepest and largest studied lake was Akmena, while the average depth of all the other lakes did not exceed 3 meters. The pH values of the water in the lakes varied from 6.6 to 8.2. The highest electrical conductivity of water was found in Lakes Akmeniai and Akmena and was 434 and 324 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively. The lowest values 17 and 11 $\mu\text{S}/\text{cm}$, respectively, in Lakes Kaniava and Bedugnīs (Table 3). The high electrical conductivity of lake water indicates the presence of a large number of free ions formed as a result of the dissolution of salts in water, while its low value may indicate both the presence of many large, slow-moving complex molecules [236, 237] and the absence of bottom sources, it happens when such a lake is fed only by atmospheric precipitation.

The mineralization of surface waters of Lake Akmena during the sampling period (autumn) was 158.5 g/m³, while in Lake Juodis [240] the mineralization reached ~ 174 g/m³ (in winter), in Lake Tapeliai it ranged from 180 to 220 g/m³, depending on season [241]. Meanwhile, the mineralization of lakes Kanavia and Bedugnīs was low and amounted 25.5 and 21.2 g/m³. For example, depending on the time of the year, low mineralization was found in Lake Rudrasagar, India, and it was ~ 67 g/m³ in summer and ~ 35 g/m³ in winter, depending on the time of the year [242]. Similar low TDS values were observed in small humus lakes Glodne III and Glodne IV in northern Poland and amounted 31±4 and 32±11 g/m³, respectively [243]. The data of Kaniava and Bedugnīs lakes show that there are no bottom springs at all, so their water balance is completely dependent on atmospheric precipitation.

Determination of the main cations and anions in lake water and sorbents

The predominant cations (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+), anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , F^- , PO_4^{3-}), and ammonium ions were determined in the sorbents and in the water of the studied lakes. Comparison of the obtained results with the maximum permissible concentrations (mg/L) of controlled substances in the water body (copper - 2; lead - 0.01; sodium - 200; sulfates - 100; nitrates - 10; chlorides - 300; phosphates - 0.2, ammonium - 1) [247] it can be seen that the quality of water in lakes Akmena, Akmeniai, Kaniava was good, and only in Lake Bedugnys, the pollution with phosphorus and ammonium-containing compounds was observed.

The main anions in lake water were SO_4^{2-} ions (except for Bedugnys Lake, Cl^- ions predominate). The concentrations of PO_4^{3-} ions were below the detection limit (d.l.) of 0.02 mg/L, in the water of lakes Akmeniai, Akmena, and Kaniavos. The concentration of NH_4^+ ions in Akmeniai and Kaniavas lakes was less than 0.02 mg/L, while in Akmena the NH_4^+ concentration was 0.05 mg/L (close to 0.03 mg/L in Lake Maggiore [90]). This concentration is typical for surface water due to the high concentration of oxygen. Under such oxidizing conditions, plutonium in lake water can have such oxidation states - Pu(IV), Pu(V), and Pu(VI). Based on equilibrium reactions, plutonium form weak complexes with chloride and nitrate, while fluoride, sulfate, phosphate, citrate, and oxalate form stronger complexes. Among the strongest plutonium complexes is hydroxycarbonate mixed ligand complexes ($\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$). Pu(IV) exists mainly in the form of hydrolysis products and forms complexes, while Pu(V) mainly presents in natural waters and is the predominant oxidation state in the form of PuO_2^+ [255].

The concentrations of trace elements Cu, Mn, Co, and Pb were below the detection limit (limits of detection (d.l.), $\mu\text{g/L}$: Cu-1,5, Mn-1,5, Co-9, Pb-15) in all studied lakes, except for the lakes Akmeniai and Kaniava where small amounts of Cu and Mn were determined. The highest concentrations of macroelements calcium and magnesium - 16.2 and 13 mg/L, were found in the lakes Akmena and Akmeniai, respectively. Concentrations of potassium in other lakes were relatively low, ranging from 0.8 to 2.6 mg/L. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} are typical ions characteristic for natural waters that compete with radiocesium of sorption sites on the sorbent surface [256]. Due to the low concentrations of K^+ , Na^+ , and Ca^{2+} in the water of the studied lakes, the effect of these cations on the processes of sorption/desorption of ^{137}Cs is unlikely. However, it can be taken into consideration that large hydrated cations such

as Na^+ , Ca^{2+} , and Mg^{2+} tend to expand the sorbent interlayers further apart, while small hydrated cations such as K^+ have the opposite effect [256].

Before carrying out sorption experiments, the main cations, anions, and ammonium ions in unmodified and modified biosorbents were determined. It had been established that Ca, Mg, and K ions were found to predominate in moss and coffee grounds, while Ca, Na, and Fe ions predominated in Fe-Sam and Fe-Pju. Ca and K ions predominated in lichens and pine needles, Pju, and A-Pju, while Ca and Mg ions predominated in the A-Pju-HCl sorbent, and Mg ions also predominated in clay. Clay is also rich in Fe and K ions. Sulfates predominated in Pju, A-Pju, A-Pju-HCl, and lichens. Cl^- ions dominated in Fe-Sam, Fe-Pju, and pine needles, while Fe-Pju and pine needles were also rich in NO_3^- . High levels of nitrates were also observed in clay. Moss and coffee grounds were rich in PO_4^{3-} coffee was also rich in F^- ions.

The change in the chemical composition of the sorbents is associated with the modification procedures that were carried out - for some ions, the exchange occurred, for others - ionic leaching or pre-concentration took place depending on the sorbent and the modification method. Assessing the changes in macroelement and anion concentrations before and after modification, a correlation analysis was performed and it was evaluated whether there are significant differences using the *t*-test (Paired-Simple T-test), as $p < 0.05$, it can be said that the values are significantly different.

The differences in the concentrations of all macroelements and cations were significant ($p < 0.05$) when comparing Sam with Fe-Sam, and Pju with Fe-Pju, except for NH_4^+ ions, the change in their concentrations was insignificant ($p > 0.05$) for both compared pairs. Comparing changes in pair of Pju and A-Pju sorbents significant change ($p < 0.05$) has been observed in Ca, K, Mg, SO_4^{2-} , NO_3^- , and Cl^- concentrations, for others insignificant. For A-Pju and A-Pju-HCl pair for Na insignificant changes ($p > 0.05$) in concentrations were observed for all other macroelements and anions changes were significant ($p < 0.05$).

Obtained results showed that the applied method of modification with iron hydroxide proved it is effective as the content of iron significantly increased after the modification. Before and after the modification, the content of iron in mosses was 27.2 and 44200 mg/kg, respectively. The same trend was observed in the oak sawdust sorbent from before and after the modification; the content of iron increased from 49.3 to 39100 mg/kg. Also, using this modification method, we reduced the number of potassium ions in sorbents, which are competing ions for the sorption of radiocesium (i.e. they compete for the same sorption sites on the surface of the sorbent). This means

that free surface-active functional groups can easily bind radiocesium on the surface of the sorbent. Meanwhile, NH_4^+ is another competing ion for radiocesium, and its concentration practically did not change and remained almost the same regardless of the chosen modification method.

Determination of sorption capacity and efficiency of sorbents

The sorbent average removal efficiency (R) and the average sorption capacity for ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ (q_e) by sorbents were estimated using equations (1) and (2).

The average sorption capacity (q_e) and the average removal efficiency (R) of sorbents for radiocesium and plutonium isotopes are shown in Table 2. The highest average removal efficiency and sorption capacity for ^{137}Cs were presented by clay - ~95% and ~237.5 Bq/g while in carbonized sawdust-HCl - ~78.6% and ~196.6 Bq/g and in the raw moss - ~66.7% and ~166.7 Bq/g, respectively. The highest average removal efficiency and sorption capacity for $^{239+240}\text{Pu}$ were detected in clay - ~99.0% and 49.8 Bq/g, while in the carbonized sawdust-HCl - ~83% and ~41.5 Bq/g and moss modified with iron hydroxide - ~50.6% and ~25.3 Bq/g, respectively.

Table 2. The average removal efficiency (R) and the average sorption capacity (q_e) for ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ of raw and modified sorbents.

Sorbent	^{137}Cs		$^{239+240}\text{Pu}$	
	R, %	q_e , Bq/g	R, %	q_e , Bq/g
Sam	67±2	167±4	42±3	21±1
Fe-Sam	17±1	44±2	51±5	25±5
Pju	11±1	28±2	24±2	12±1
A-Pju	25±1	62±2	21±2	11±1
A-Pju-HCl	79±2	197±5	83±11	42±6
Fe-Pju	25±1	64±3	32±4	16±2
Caffee	16±1	40±2	36±4	18±2
Lichens	11±1	28±2	23±2	11±1
Pine needles	10±1	25±2	17±1	8±1
Clay	95±4	238±6	99±4	50±6

It was found that clay and moss in the columns during sorption experiments were swelling, and their volume in the columns increased. Due to this, the flow rate of running water, spiked with ^{137}Cs and Pu isotopes, in the columns slowed down. The volume of the moss increased due to the penetration of flowing water into the moss. The amount of water involved in

the swelling of clay and other sorbents and the amount absorbed by the moss were evaluated by measuring the volume of water flowing through the column.

The oak (*Quercus coccifera*) sawdust modified with HCl was used in the study by Argun et al. (2007) [257]. A structural analysis (lignin, cellulose, and hemicellulose) of the raw oak (*Quercus coccifera*) sawdust and the sawdust modified with HCl was carried out. It was noted that during the modification, the fraction of lignin increased (from 22.8 to 26.8 %), while the proportion of cellulosic and hemicellulosic materials decreased from 41.5 to 38.2 % and from 32.7 to 32.5 %, respectively. This change is useful because heavy metals are sorbed better by lignin rather than cellulose and hemicellulose waste [258]. In our case, we also found that after the modification of the carbonized sawdust with concentrated HCl, the sorption increases in comparison with the raw and carbonized sawdust.

According to the average removal efficiency and sorption capacity, the sorbents can be distributed in this order (from the best sorbent to the worst):

Cs ions - Clay > A-Pju-HCl > Sam > Fe-Pju ≥ A-Pju > Fe-Sam ≥ Coffee > Pju ≥ Lichen > Pine needles.

Pu ions - Clay > A-Pju-HCl > Fe-Sam > Sam > Coffee ≥ Fe-Pju > Pju ≥ Lichen ≥ A-Pju > Pine needles.

Although the sorption efficiency of the clay was very high, the clogging of the column quickly limited the use of clay as a natural sorbent, so we could no longer use it in the further research process. Also, due to a sufficiently low sorption capacity for the investigated radionuclides (^{137}Cs and Pu isotopes), the coffee, lichen, and pine needles were not investigated in the further research. Studies of clay, lichen, pine needles, and several other sorbents are presented in Lukšienė et al., (2016) [177].

Determination of surface morphology

SEM images are shown in Figs 5-6. After the all modifications, the structure of the surface of all the sorbents changed. The moss surface before the modification was smooth and wavy (Fig. 5 (a, b)). After modification of the moss sorbent with the iron hydroxide (Fig. 5 (c, d)), it became less neat and was unevenly covered with iron hydroxide. A large number of cracks were observed. Sawdust particles had different sizes and disordered fibrous structures. After the modification with iron hydroxide (Fig. 5 (c, d)), the surface was covered with an uneven thick layer of iron (III) hydroxide with abundant cracks.

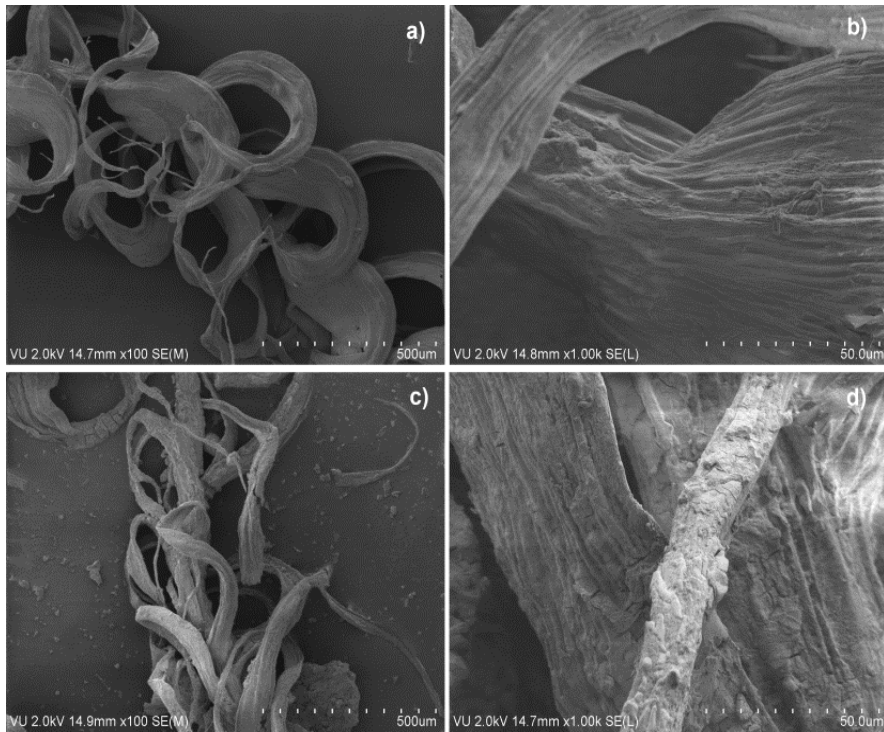


Fig. 5 SEM images of moss (*Ptilium crista-castrensis*) before $\times 100$ (a), $\times 1000$ (b), and after the modification with iron hydroxide $\times 100$ (c) and $\times 1000$ (d).

Meanwhile, the sawdust became much neater when the sawdust was carbonized (Fig. 6 (e, f)), but the fibrous structure was still visible. When the sawdust was modified with HCl (Fig. 6 (g, h)), a sharp change in the surface was observed, the fibrous structure of the particles was no longer visible, and the surface became smooth – the particles looked like twisted plates of different sizes.

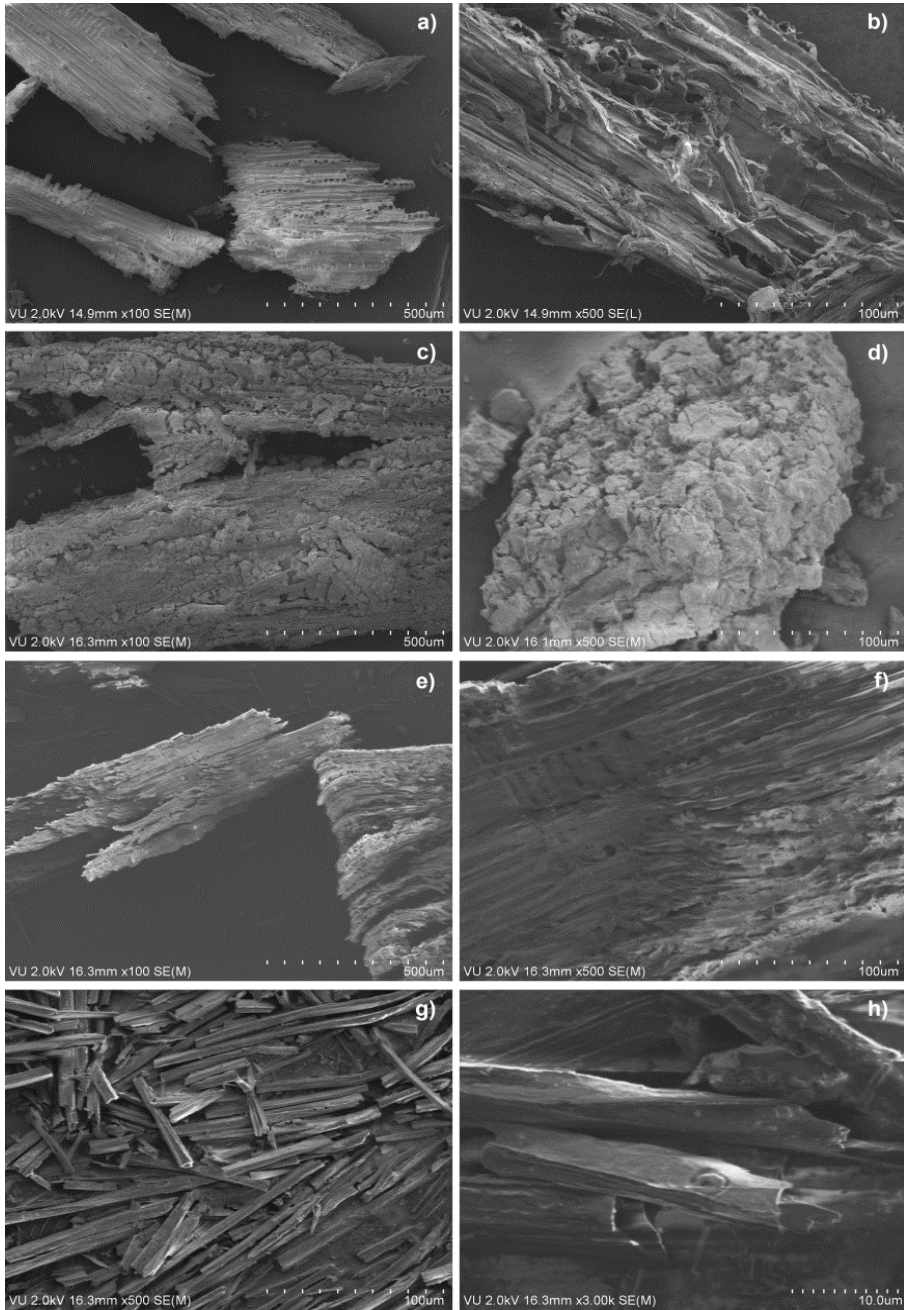


Fig. 6 SEM images of sawdust before $\times 100$ (a), $\times 500$ (b) and after the modification with iron hydroxide $\times 100$ (c), $\times 500$ (d), after the carbonization at 300 °C temperature sawdust $\times 100$ (e), $\times 500$ (f), as well as carbonized sawdust modified with HCl $\times 500$ (g), $\times 3000$ (h).

Determination of surface area and pore volume

The surface area and pore volume of the natural and modified moss and sawdust were investigated according to the Brunauer-Emmett-Teller (BET) multilayer adsorption theory by analyzing nitrogen adsorption-desorption isotherms. In this case, the moss and sawdust modified with iron compounds have appropriate properties that can provide a high sorption capacity and, thus, can be effective for removing artificial radionuclides.

The modification with the iron hydroxide also increases the surface area of the sorbent and pore volume. This means that, by modifying the sorbent, we increase the surface area on which the analytes can be sorbed. The surface area and pore volume of the moss modified with the iron hydroxide increased by a factor of 12 and 11 times, respectively. The same tendency was observed in both the surface area and pore volume of the sawdust modified with an iron hydroxide increased by 24 and 6 times, respectively. Meanwhile, during the carbonization of the sawdust, the surface area and pore volume increased only by 2.5 and 3.5 times, respectively.

The specific surface areas of raw and modified sawdust sorbents were lower than those of other well-known carbon-based sorbents (e.g., commercial activated carbon), probably due to the absence of an extensive microporous structure of the sorbents used in our study. Obtained results indicated that the applied method of modification was effective since the iron content and surface area increased significantly after the modification with iron hydroxide.

Determination of the point of zero charge

The point of zero charge was determined for each investigated sorbent. The pH of an aqueous solution is an important controlling parameter in sorption processes and the quality of water. The pH_{pzc} values can be used to estimate the possible interaction (attraction or repulsion) between raw or modified sorbents and radiocesium and plutonium ions in the solution. The points of zero charge (pH_{pzc}), which are closely related to the sorption properties of materials, were determined for six types of raw and modified sorbents. The determined pH_{pzc} values are 5.1 ± 0.1 and 4.5 ± 0.1 for moss and moss modified with iron hydroxide, respectively, and 4.2 ± 0.1 , 4.1 ± 0.1 , 5.2 ± 0.1 , and 4.1 ± 0.1 for sawdust, carbonized sawdust, carbonized sawdust-HCl, and Fe-Pju, respectively. It means that the surfaces of all six samples were charged positively at the final pH of the solution below the pH_{pzc} and negatively at a pH above pH_{pzc} . The removal of radiocesium and plutonium

ions from the aqueous solution using the raw and modified sorbents was studied at pH 6.0-7.0. The final pH (pH_f) decreased in all the solutions because sorbents had high selectivity with respect to H_3O^+ ions at a high concentration of H_3O^+ ions. Thus, at lower pH values, H_3O^+ ions compete with Cs^+ and Pu^{4+} cations for the exchange sites in raw and modified sorbents.

Therefore, at pH below pH_{pzc} , the sorption of metal (M^{2+} or $M(OH)^+$) and H^+ ions occurs according to the ion exchange process. When the pH value exceeds pH_{pzc} , the sorbent surface is negatively charged and the sorption increases while the metal species are still positively charged or neutral. When metal species and the surface of the sorbents become negative, sorption is greatly reduced [259].

Determination of surface functional groups

FT-IR spectra were written for the sorbents before and after the modifications, as well as after the sorption experiments in order to determine which functional group interacted with plutonium and radiocesium ions. The main mass components of the moss and oak sawdust were determined according to the literature. It is known that the mass of moss consists of 30–60% hemicellulose and pectin, 15–25% cellulose, 5–10% proteins, 5–10% polyphenols, and 3–10% of inorganic substances [199]. Meanwhile, hardwood species such as oak contain 38–51% cellulose, 17–38% hemicellulose, 21–31% lignin, and 3% extractives [200]. The assignments of vibrational bands were made in accordance with the previously published articles [261-264]. The main identified peaks and their assignments are presented in Table 3.

Table 3. FT-IR characteristic peaks of moss and oak sawdust before and after modification and sorption of ^{137}Cs and plutonium isotopes.

Wavenumber, cm^{-1}	Functional groups	Component
857	Out of plane ring bending	Lignin
890-903	C-H out of plane bending (aromatic ring)	Cellulose, Hemicellulose, Lignin
1023-1036	C6-O6-H stretching	Cellulose
	C-O stretching.	Lignin
1046-1064	C3-O3-H stretching	Cellulose, Hemicellulose
1083-1117	C-O-H stretching	Cellulose
	C2-O2H stretching	Hemicellulose
1154-1164	C-O-C anti-symmetric stretching	Cellulose
	(C1-O-C4') anti-symmetric stretching or O-H in-plane bending, C-H wagging/deformation	Hemicellulose
1205	C1-O-C' stretching, symmetric or in-plane bending OH	Cellulose, Hemicellulose
1242-1252	C-O stretching	Carboxylic acid, Hemicellulose
	C-O-C stretching, CH_2 wagging / twisting deformation	Lignin
1253-1256	C-O stretching	Lignin
1310-1330	OH in-plane bending	Cellulose, Hemicellulose
	C-H bending	Lignin
1376	C-H bending	Cellulose, Hemicellulose.
	COO^- stretching	Hemicellulose
1413-1435	O-H in-plane bending	Cellulose, Hemicellulose
	C-H and CH_3/CH_2 bending	Lignin
1450-1460	C-H bending (CH_2 , CH_3)	Lignin
1502-1506	Aromatic skeletal vibration	Lignin
1521	O-H in-plane bending	Cellulose, Hemicellulose
	C-H bending (CH_3)	Lignin
1610	Aromatic skeletal vibration	Lignin
	C=O stretching, COO^- asymmetric stretching	Polysaccharides
1625-1634	Asymmetric stretching carboxylate groups COO^-	Pectin
	C=O stretching	Lignin
1710	C=O stretching	Aldehyde
1720-1740	C=O stretching in acetyl group	Hemicellulose
2841-2853	CH_2 symmetric stretching	Cellulose, Hemicellulose, Lignin
2889-2894	CH_3 symmetric stretching	Lignin
2920-2923	CH_2 asymmetric stretching	Cellulose, Hemicellulose, Lignin
2956-2969	CH_3 asymmetric stretching	Lignin
3060-3070	C-H stretching (ring)	Cellulose, Hemicellulose, Lignin
3000-3600	O-H stretching	Cellulose, Hemicellulose, Polyphenols, Pectins

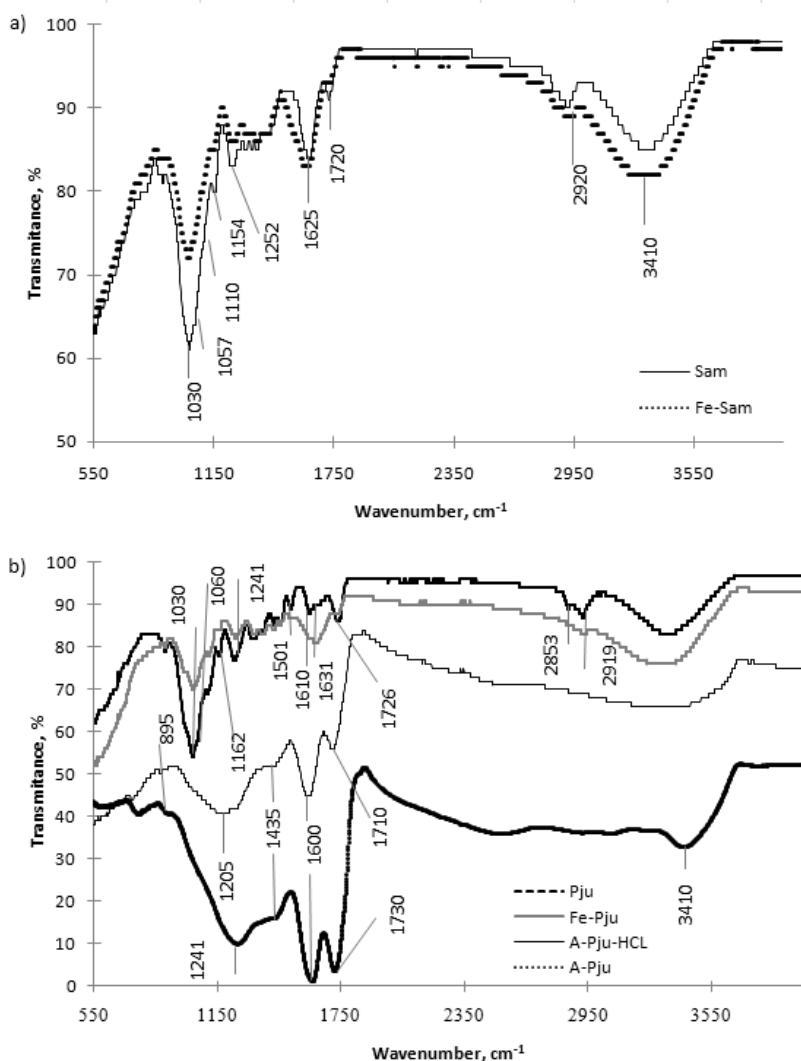


Fig. 7. FT-IR spectra of raw and modified moss (a) and raw and modified sawdust (b).

Figures 7 (a) and (b) compare the FT-IR spectra of the moss and sawdust sorbents before and after various modifications. After modification with iron hydroxide, the intensity of the peaks at 1030, 1057, 1110, 1154, and 1252 cm^{-1} for moss and 1030, 1060, 1106, 1162, and 1241 cm^{-1} for sawdust decreased, while the intensity of other peaks slightly increased or remained without changes. The signal intensities of several functional groups in the FT-IR spectra differed between raw and modified materials. This indicated the structural changes in the molecules due to interaction with iron. The results were consistent with the published data by Rodriguez-Lucena et al. (2009)

[265]. They found that the intensity of several bands changed after the formation of the Fe complexes, indicating structural changes that take place in the molecule. One can see that peak positions and intensities of C–OH, C–O–C, and C–O groups of polysaccharides, aromatic ring stretching modes, and C=O stretching vibrations of carboxylic acid groups (Table 3) are mostly affected by the modification of samples with iron hydroxide (Figs. 7 (a and b)). These changes indicate the formation of iron phenolates and carboxylates.

The FT-IR spectra of the sawdust, carbonized sawdust, and carbonized sawdust activated with concentrated HCl are shown in Figure 7 (b) and assignments of the bands can be found in Table 3. After carbonization and carbonization followed by activation, a high-intensity peak was observed at 1730–1710 cm^{-1} , which corresponds to C=O stretching in the acetyl group in hemicellulose. An intensive absorption peak at 1610 cm^{-1} corresponds to C=O stretching and asymmetric stretching vibration of COO^- groups in polysaccharides. The signal detected at 1435 cm^{-1} corresponds to O–H in-plane bending vibration in cellulose and hemicellulose. Broadband at 991–1369 cm^{-1} with a maximum at 1241 cm^{-1} is characteristic of CH_2 wagging/twisting mode, stretching of C–O bonds in a lignin molecule in a sorbent from carbonized sawdust, while a maximum at 1205 cm^{-1} in the same range of 991–1369 cm^{-1} , is characteristic for C1–O–C4' stretching due to the symmetric or in-plane bending of OH in cellulose and hemicellulose molecules in the carbonized sawdust activated with concentrated HCl.

The pyrolysis process can cause the disappearance of absorption bands characteristic of raw material, and the appearance of new bands characteristic of biochar samples – the formation of a large number of quinone and pyrone structures [266]. The presence of a phenolic hydroxyl group is responsible for the acidic properties of the surface, while the formation of the stronger peaks responds to pyrone-type structures, ether, and the carbonyl groups form the basic character of activated carbons [267, 268]. Surface groups can act as electron donors or electron acceptors, resulting in the formation of coexisting areas, the properties of which can range from acidic to basic and from hydrophilic to hydrophobic [269]. These basic sites in the form of unsaturated bonds such as carbonyl, quinone, and pyranose groups, or even non-oxygenated sites with electron donor properties, can act as Lewis basic centers, which can accept protons from aqueous solutions such as H^+ in water [270].

After the carbonization at 300 °C, we obtained only a few broad peaks at 1205, 1435, 1600, and 1710 cm^{-1} compared to the raw oak sawdust. After the thermal modification, the spectra become more simplified than the spectra of

the raw sawdust. Wang et al. (2009) [170] determined, that the spectra became more simplified at higher temperatures and this fact could be possible due to the rupture of various functional groups and progressive carbonization. Two peaks of low intensity at 2853 and 2919 cm^{-1} disappeared in FT-IR spectra after the carbonization and the carbonization followed by HCl activation. Our results are in agreement with those obtained by Shaaban et al. (2013) [271]. They were investigating biochars obtained by slow pyrolysis of rubberwood sawdust (RWSD). Using the FT-IR analysis, they identified different functional groups on the surface of biochar produced at different temperatures and found that the peak observed in raw RWSD at 2928 cm^{-1} disappeared at temperatures of 300 °C and above, showing a methylene group CH_2 in hemicellulose volatile at a lower temperature. Vibration in the frequency range from 1100 cm^{-1} to 1500 cm^{-1} represents peaks for carbonate and carbonate-carboxyl, and from 1660 cm^{-1} to 1670 cm^{-1} represents the peaks for carboxylic acid. On raw RWSD, narrow peaks were detected and they decreased with the increase in of the pyrolysis temperature.

In our case, the main groups, such as quinines, vibrate in the spectrum range from 1550 cm^{-1} to 1680 cm^{-1} . In the FT-IR spectra of raw sawdust, two narrow low-intensity peaks were found and only one sharp high-intensity peak at 1600 cm^{-1} was detected after the carbonization of the sawdust and at 1610 cm^{-1} after the activation of the carbonized sawdust with HCl. Also, there was observed a peak at 1730 cm^{-1} for the raw sawdust and carbonized sawdust-HCl, corresponding to C=O stretching in the acetyl group in hemicellulose molecules for the carbonized sawdust, was observed at 1710 cm^{-1} . This means that, after thermal treatment, the peaks corresponding to stretching of C=O was shifted towards the lower wavenumbers. But when the carbonized sawdust was activated with concentrated HCl the peaks shifted backward.

After carrying out the sorption experiments, FT-IR spectra were recorded to find out which surface functional groups affect the sorption of radiocesium and plutonium isotopes. The FT-IR spectra of the raw moss and the moss modified with an iron hydroxide before and after the sorption of ^{137}Cs and ^{239}Pu are shown in Fig. 8. After sorption of ^{137}Cs and ^{239}Pu , the peaks at 1036 cm^{-1} , 1060 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} , and 1160 cm^{-1} became less intensive. The broadband with a maximum at 3354 cm^{-1} associated with O-H stretching vibration in the spectra of moss shifted upon the treatment with ^{137}Cs and ^{239}Pu ions to 3410 cm^{-1} (Fig. 8 (a)).

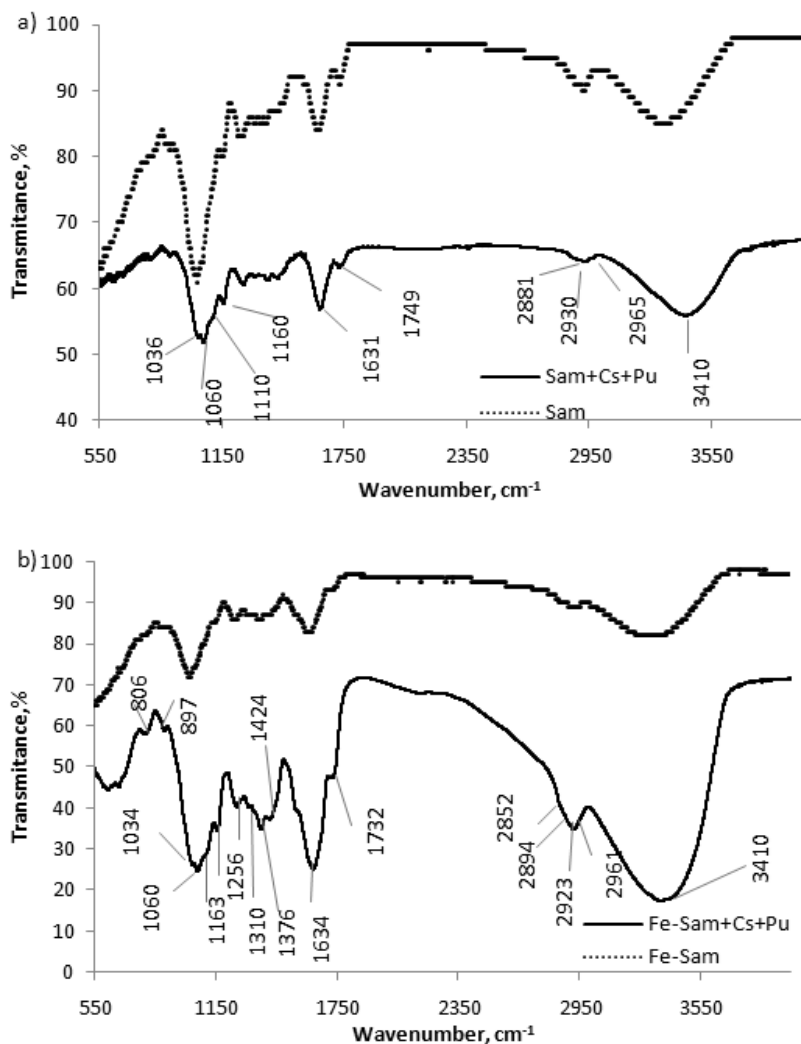


Fig. 8. FT-IR spectra of the raw moss (a) and the moss modified with iron-hydroxide (b) before and after the sorption of ¹³⁷Cs and ²³⁹Pu.

In Fig. 8 (b), we can see the results that are opposite to those presented in Fig. 8 (a). After the sorption of ¹³⁷Cs and ²³⁹Pu, the intensity of the peaks increased significantly, it happened using the moss modified with iron hydroxide. High intensity peaks were observed at 1034 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹, 1163 cm⁻¹, 1256 cm⁻¹, 1310 cm⁻¹, 1376 cm⁻¹, 1424 cm⁻¹, 1634 cm⁻¹, 1732 cm⁻¹. The peaks of lower intensity at 2852 and 2923 cm⁻¹ (CH₂ symmetric and asymmetric stretching vibrations), 2894 and 2961 cm⁻¹ (CH₃ symmetric and asymmetric stretching vibrations in lignin), broad and high-intensity band at

3410 cm^{-1} , which corresponds to O–H stretching in cellulose, hemicelluloses. This means that the layer of iron hydroxide on the surface of the modified sorbent is involved in the chemical bonding with the ^{137}Cs and plutonium ions.

The effect of the sorption process of ^{137}Cs and ^{239}Pu on the spectra of the raw sawdust and the sawdust modified with iron hydroxide is demonstrated in Fig. 9.

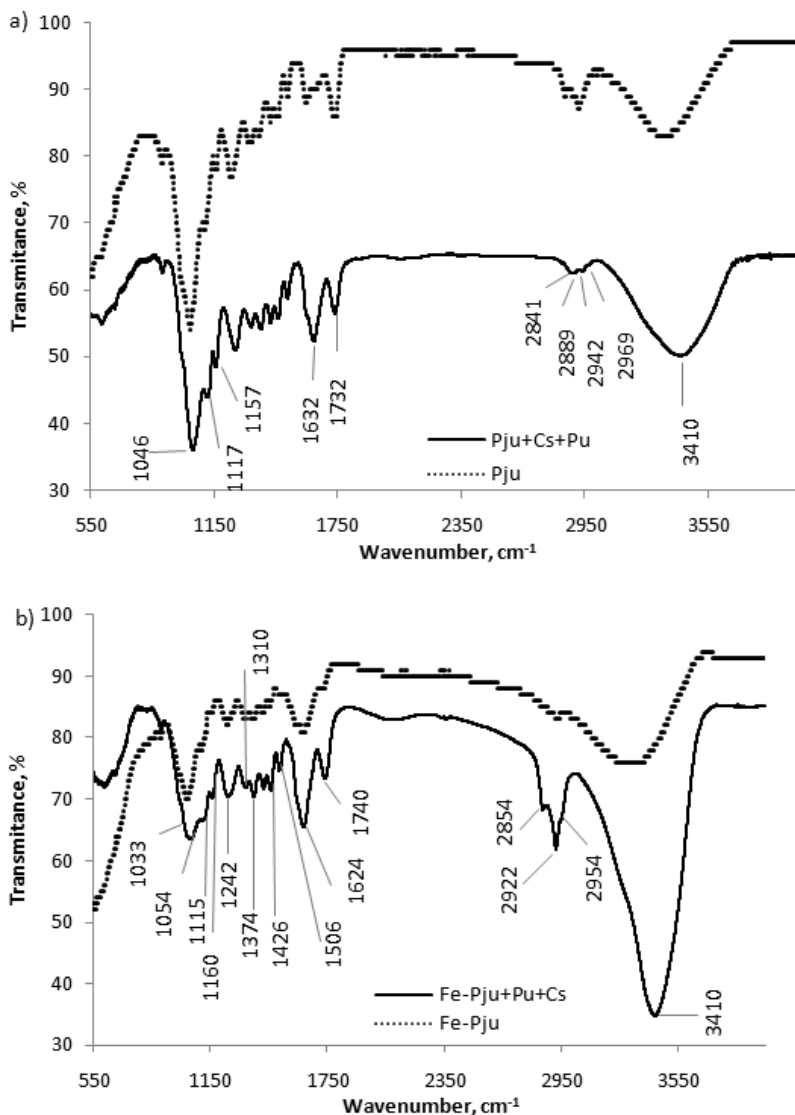


Fig. 9. FT-IR spectra of the raw sawdust (a) and the sawdust modified with iron hydroxide (b) before and after the sorption of ^{137}Cs and ^{239}Pu .

After the sorption of ^{137}Cs and ^{239}Pu , the FT-IR spectrum of the raw sawdust showed several important changes (Fig. 9 (a)). The relative intensity of the absorption band at 1632 cm^{-1} considerably increased. This band corresponds to C=O stretching and COO^- asymmetric stretching vibrational modes (Table 3). Sorption-induced changes in the parameters of this band indicate the participation of these functional groups in the formation of complexes with ^{137}Cs and ^{239}Pu ions. In addition, the band at 1117 cm^{-1} (C–OH stretching in cellulose and C2–O2H of hemicellulose) became clearly visible after the complexation with metal ions. The relative intensity of a similar peak at 1624 cm^{-1} increases in intensity after the sorption in FT-IR spectra of sawdust modified with iron hydroxide (Fig. 9 (b)). In addition, the C=O stretching band at 1740 cm^{-1} became clearly visible. The increased frequency of this band demonstrated the decrease in the hydrogen bonding strength of these groups after the formation of the complexes with metal ions.

The spectra of the carbonized sawdust before and after the sorption of metal ions are shown in Figure 10 (a). It is easy to see that the relative intensity of the peaks in the range from 700 to 1900 cm^{-1} increased after the sorption. The frequency of C=O and asymmetric COO^- stretching band at 1609 cm^{-1} downshifted to 1600 cm^{-1} evidencing the involvement of these groups in the complexation process. In addition, the sorption process affects the frequency of the broadband located near 1214 cm^{-1} (C–OH stretching and OH deformation); in this case, frequency was upshifted to 1249 cm^{-1} . Thus, C–OH and hydroxyl groups are also involved in the complexation process.

The FT-IR spectra of the carbonized sawdust activated with HCl before and after the sorption of ^{137}Cs and ^{239}Pu are shown in Figure 10 (b). Several clear changes are obvious comparing the vibrational spectra. Thus, the frequency of C=O stretching vibration associated primarily with acetate groups up-shifts from 1722 to 1725 cm^{-1} . Similarly, the peak position of the well-defined band at 1609 cm^{-1} upshifts by as high as 21 cm^{-1} to 1630 cm^{-1} . This band is associated with C=O stretching, asymmetric COO^- stretching and aromatic ring stretching (lignin) modes. Thus, spectroscopic data indicate the intense participation of these functional groups in the complexation process with the studied metal ions.

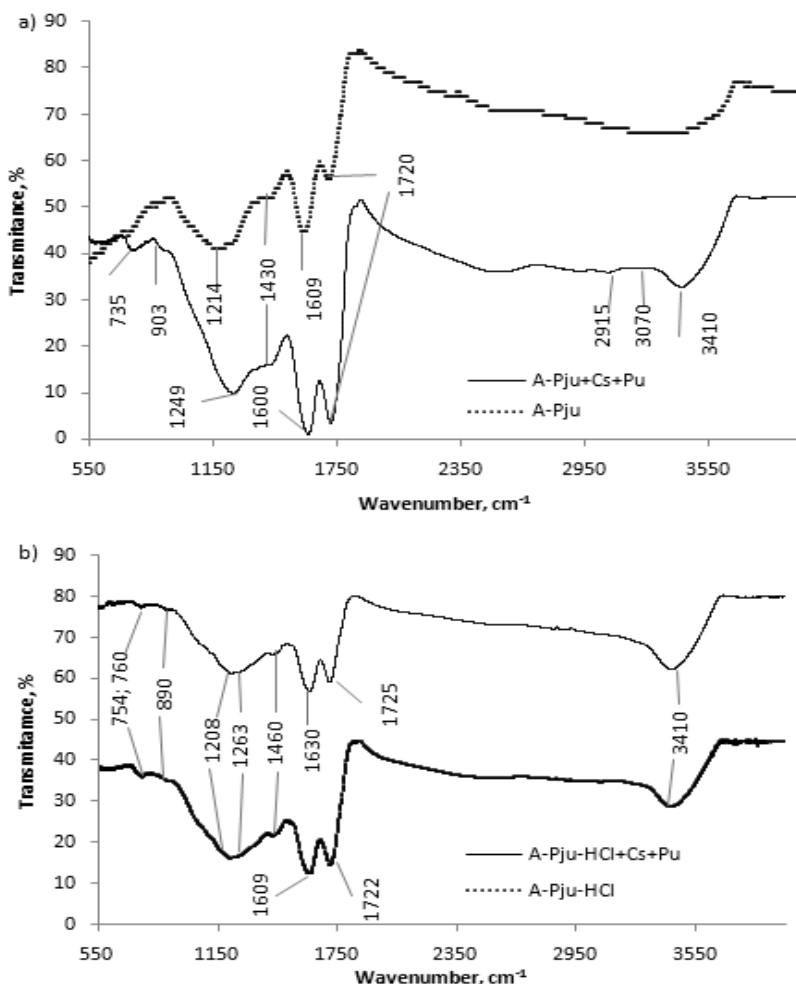


Fig. 10. FT-IR spectra of the carbonized sawdust a) and the carbonized sawdust-HCl b) before and after the sorption of ¹³⁷Cs and ²³⁹Pu.

Nevertheless, the sorption process of contaminants (metal ions) is very complex. FT-IR studies revealed that several functional groups present in the moss and sawdust are able to bind the heavy metal ions, in our case radiocesium (I) and plutonium (IV) ions. The obtained data showed that the carboxyl ($-\text{COOH}/\text{COO}^-$), hydroxyl ($-\text{OH}$), and phenol ($\text{R}-\text{OH}$) groups are probably the main functional groups that can interact with analytes on the sorbent surface. The complexation of metal ions with the carboxyl and hydroxyl ionized oxygen-containing functional groups through ion exchange has been suggested as a major mechanism. The hydroxyl and carboxylic groups on the sorbent surface became deprotonated (COO^- and $-\text{O}^-$) at the

wide pH range, the formation of $-(\text{COO})_x\text{M}$, $-\text{COOM}^{x+}$ and $-(\text{O})_x\text{M}$, $-\text{OM}^{x+}$ occurred. This may explain the sorption of analytes on raw materials (sawdust and moss), while the $\text{M}-\text{O}-\text{Fe}$ bond could explain the interaction between the analytes and Fe-modified biomaterials.

Effect of pH on the sorption of radiocesium and plutonium isotopes

To determine the effect of pH on radiocesium and plutonium isotopes sorption on sorbents were prepared a series of distilled water solutions with different pH (3, 5, 6, 7, 9) and 4 g of sorbent containing 1 Bq ^{137}Cs and 0.2 Bq ^{239}Pu were prepared. Sorption was carried out by shaking at 125 rpm for 200 minutes. The γ -spectrometric measurements of sorbents were performed after the sorption and then the α -spectrometric measurements were carried out. Background activity concentrations of radiocesium and plutonium isotopes were determined in all tested sorbents. Background activity concentrations of plutonium isotopes were detected only in the moss and the moss modified iron hydroxide at 0.05 Bq/kg $^{239+240}\text{Pu}$. Radiocesium was detected in all the tested sorbents before and after the modification. The specific activities of 45 and 23.5 Bq/kg of ^{137}Cs were found in Sam and Fe-Sam, respectively. Meanwhile, the initial ^{137}Cs activity concentration in the sawdust sorbents before and after the modification was significantly lower than in the moss sorbents. In the sawdust, iron hydroxide-modified, carbonized, and carbonized with subsequent activation with hydrochloric acid sawdust background activity concentrations of radiocesium were - 2.6; 2; 3, and 1.7 Bq/kg, respectively. The initial concentrations of radionuclide activities were subtracted from the measurement results obtained after the sorption experiments.

The sorption of ^{137}Cs on the raw moss increased from pH 3 to 6, where the sorption maximum was observed - about 77% of the introduced ^{137}Cs was sorbed, and at pH 7 the sorption slightly decreased. The sorption remains constant in the pH range from 7 to 9. Radiocesium sorption by the moss modified with iron hydroxide (Fe-Sam) was almost constant throughout the entire pH range. The highest sorption of plutonium isotopes by raw moss was observed at pH 9 and in the case of Fe-Sam at pH 5, equal to 0.11 and 0.12 Bq, this means, that the sorbent removed 54 and 58% of the introduced ^{239}Pu , respectively.

The sorption of ^{137}Cs on Fe-Pju increased throughout the entire pH range from 3 to 9, and on Pju, the sorption increased to pH 7 and then decreased. The sorption of plutonium isotopes on the Fe-Pju sorbent exceeded 90% at pH 7, while on Pju the highest sorption was observed at pH 3, - 56% (0.11 Bq).

The ^{137}Cs sorption on A-Pju increased throughout the entire pH range from 3 to 9. Meanwhile, the radiocesium sorption on the Pju and A-Pju-HCl sorbents increased to pH 7 and then decreased to pH 9. The sorption of plutonium isotopes on the A-Pju-HCl sorbents exceeded 94% at pH 7, while on the Pju and A-Pju the highest sorption was observed at pH 3, which corresponded to 56 and 43%, respectively.

Determination of the K_d factor

The partition coefficient (K_d) was determined from the series of static experiments that made it possible to determine the effect of pH on the sorption of radiocesium and plutonium isotopes. The partition coefficient K_d was calculated using Formula 3 and is shown in Table 4.

Table 4. Dependence of ^{137}Cs and ^{239}Pu partition coefficient (K_d) on solution pH in raw and modified sorbents from moss and sawdust under the static conditions

	$^{137}\text{Cs } K_d, \text{ L/kg}$				
pH	3	5	6	7	9
Sam	12±0	87±8	189±22	114±8	115±9
Fe-Sam	9±0	10±0	11±0	10±0	13±0
Pju	2±0	3±0	11±0	14±0	5±0
Fe-Pju	10±0	13±0	19±0	21±1	25±1
A-Pju	2±0	2±0	4±0	35±1	111±6
A-Pju-HCl	34±1	255±18	500±72	582±81	310±34
	$^{239}\text{Pu } K_d, \text{ L/kg}$				
pH	3	5	6	7	9
Sam	7±0	6±0	6±0	8±0	9±1
Fe-Sam	49±4	69±10	46±4	49±5	46±3
Pju	9±0	15±0	5±0	17±1	3±0
Fe-Pju	63±10	14±1	26±2	430±41	52±6
A-Pju	38±3	6±0	4±0	8±0	21±1
A-Pju-HCl	71±2	674±12	800±54	45±1	224±16

The K_d values of ^{137}Cs under static conditions range from 2 to 582 L/kg, and the K_d values of ^{239}Pu range from 4 to 800 L/kg in the pH range from 3 to 9. The highest values of the ^{137}Cs partition coefficient were found for moss at

pH 6 and for the A-Pju-HCl at pH 7 - 189 ± 22 , and 582 ± 81 L/kg, respectively. The high values of the radiocesium partition coefficient were also observed for the A-Pju-HCl sorbent at pH 5, pH 6, and pH 9 - 255 ± 18 , 500 ± 72 , and 310 ± 34 L/kg, respectively. For ^{239}Pu , the maximum K_d values under static conditions were found for the sawdust modified with iron hydroxide at pH 7 and for A-Pju-HCl at pH 6 - 430 ± 41 and 800 ± 54 L/kg, respectively. The high values of the plutonium partition coefficient for the A-Pju-HCl sorbent were also observed at pH 5 and pH 9 - 674 ± 12 , and 224 ± 16 L/kg, respectively.

The correlation analysis yielded only one strong positive statistically reliable correlation between ^{137}Cs K_d and solution pH ($r=0.97$, $p<0.05$) for Fe-Pju sorbent. For other sorbents, a good correlation of the ^{137}Cs distribution coefficient with the pH value of the solution was observed (r -values varied from 0.43 to 0.8), but the obtained correlation was not statistically reliable (p -values varied from 0.06 to 0.47). No statistically significant correlation between ^{239}Pu K_d and solution pH was observed for all tested sorbents, with r -values ranging from - 0.05 to 0.69 and p -values from 0.2 to 0.93.

Column experiments

The model experiments simulating the real conditions on the lake shore were carried out in the laboratory to determine the possible sorption from the lake water of the radiocesium and plutonium isotopes on sorbents from the lake water. To implement this experiment, 20 g of sorbents were packed in the columns, and then 0.5 L (pH 6), of the lake water spiked with 1 Bq ^{137}Cs and 0.2 Bq ^{239}Pu was passed through them at the rate of 3.2 L/min. After sorption, the sorbent was divided into four equal layers of 5 g each and dried; the solution passed through the column was collected and evaporated. Then the samples were prepared for γ -spectrometric measurements of ^{137}Cs with subsequent α -spectrometric measurements of ^{239}Pu .

Another aspect that was investigated was the dependence of the sorption of radiocesium and plutonium isotopes on the sorbent depth in the column on raw moss and Fe-Moss was investigated. The largest sorbed amounts of ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ were found in the first layer of the column for raw moss – 60 ± 4 and 18 ± 2 Bq/kg, and for Fe-Moss – 44 ± 4 and 9 ± 0.05 Bq/kg, respectively. The total sorbed amounts of $^{239+240}\text{Pu}$ and radiocesium in all 4 layers of the raw moss were 7.5 ± 0.1 and 25 ± 1 Bq/kg, that is, 75 and 50% of the introduced amounts, respectively. In all 4 layers of Fe-Moss - 6.0 ± 0.5 and 20.5 ± 1.0 Bq/kg, that is, 60 and 40% of the introduced amounts of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{137}Cs , respectively. It was noted that both radiocesium and plutonium could be

leached from the deeper layers of both studied sorbents. So due to the process of desorption, there is a decrease in the radionuclide activity concentration in the sorbent layer, then if the activity in the layer remains unchanged, this means that the processes of sorption and desorption happen at the same rate and each other compensates.

The dependence of the sorption of the radiocesium and plutonium isotopes on the depth in the column filled with raw and modified sawdust was also studied. The largest part of radiocesium was sorbed in the first layer of the column filled with sawdust, Fe-sawdust, and carbonized sawdust-HCl, respectively. The course of the sorption curves of radiocesium and plutonium in the columns was the same. Similar to radiocesium and plutonium, the course of the sorption curve was observed in a column filled with carbonized sawdust, only in this case, sorption increased with the depth of the sorbent layer. Thus, the highest sorption of ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ in the column was observed in the fourth layer of A-Pju and amounted to 58 ± 2 Bq/kg and 7.6 ± 0.4 Bq/kg, that is, 29 and 19 % of the introduced amounts, respectively. Thus, the highest sorption of ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ in the column was observed in the fourth layer of A-Pju and amounted to 58 ± 2 Bq/kg and 7.6 ± 0.4 Bq/kg that was - 29 and 19% of the introduced amounts, respectively

According to the efficiency of sorption, the sorbents can be distributed in this order (from the best sorbent to the worst):

Cs ions: A-Pju-HCl > Pju > Fe-Pju > Sam \geq A-Pju > Fe-Sam

Pu ions: A-Pju-HCl > Fe-Pju > Sam > A-Pju \geq Pju \geq Fe-Sam

Thus, the highest sorption efficiency for radiocesium and plutonium was the characteristic of the carbonated sawdust modified with hydrochloric acid, and the lowest – the iron hydroxide-modified moss. And also the values of the partition coefficient K_d under dynamic conditions were calculated from the column experiments.

Under the dynamic conditions, the highest K_d values for ^{137}Cs and ^{239}Pu were found for A-Pju-HCl and amounted to 332 ± 24 and 45 ± 1 L/kg, respectively. Under these conditions Pju and Fe-Pju also had relatively high $K_{d, \text{dyn}}$ values for ^{137}Cs , while those of other sorbents ranged from 19 to 27 L/kg. While, the $K_{d, \text{dyn}}$ values for ^{239}Pu varied from 14 to 45 L/kg was obtained under dynamic conditions in the studied sorbents. The K_d values obtained under the dynamic conditions were always less than the values obtained under the static conditions at pH 6 (Table 4). In the case of A-Pju-HCl, the values of the partition coefficients $K_{d, \text{stat}}$ for ^{239}Pu and ^{137}Cs under the static conditions were 800 and 500 L/kg, respectively. While their values under the dynamic conditions for ^{239}Pu and ^{137}Cs were, respectively, 45 ± 1 and 332 ± 24 L/kg. Also

at pH 6 considerable $K_{d, stat}$ value ^{137}Cs was set for moss - 189 ± 22 L/kg, while $K_{d, dyn}$ was only 27 ± 1 L/kg, about 7 times smaller than $K_{d, stat}$. The opposite results were observed for Pju sorbent, ^{137}Cs $K_{d, stat}$ was 11 ± 0 L/kg, while $K_{d, dyn}$ was 151 ± 9 L/kg, about 13.7 times higher than $K_{d, stat}$.

Desorption experiments

Dynamic experiments with columns showed that in the sorption experiments, the initial (background) activity of the moss is simultaneously removed, so it was decided to try to remove this activity by the method of sequential extraction using nickel chloride. To carry out the static experiments the moss was shaken with the solutions of 0.02 mol/L of nickel chloride and 1 ml/L of nitric acid. The background activity concentrations of ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ in the moss were 42 ± 2 Bq/kg and 0.21 ± 0.05 Bq/kg, respectively. The results of these experiments showed that about 79% of the background activity of ^{137}Cs in the moss was sorbed on the surface and 8% of ^{137}Cs on the internal sorption centers. These two fractions are easily removed, and the remaining 12% of the ^{137}Cs activity in the moss is residual. It was also found that about 44% of the plutonium isotopes were sorbed on the surface and the internal sorption centers and can be easily replaced. The remaining amount of about 56% is firmly bound to the matrix and cannot be removed from the moss.

As the concentration of nickel in the fresh water of reservoirs is not high, in order to use the raw moss as a sorbent, the preliminary experiments were carried out in the laboratory. Moss (20 g) (initial ^{137}Cs activity 45 ± 0.5 Bq/kg, i.e. 0.9 Bq) was washed with 1 L of distilled water. The solution passed through the column (every 70 ml) was taken (duration 30 min) and the residual activity of Cs in the moss was determined. The plutonium isotopes desorption has not been studied because of their low content, which is difficult to detect. The radiocesium desorption experiments were repeated twice and the average of the results of both experiments was plotted and shown in Figure 11.

The data showed that about 75% of the initial ^{137}Cs activity in the moss column could not be eluted with 1 L of distilled water. Measurements of the desorbed ^{137}Cs activity in the eluate samples showed the increase in ^{137}Cs activity in the eluate from 0.072 ± 0.005 Bq in the first eluate portion to 0.125 ± 0.007 Bq in the second.

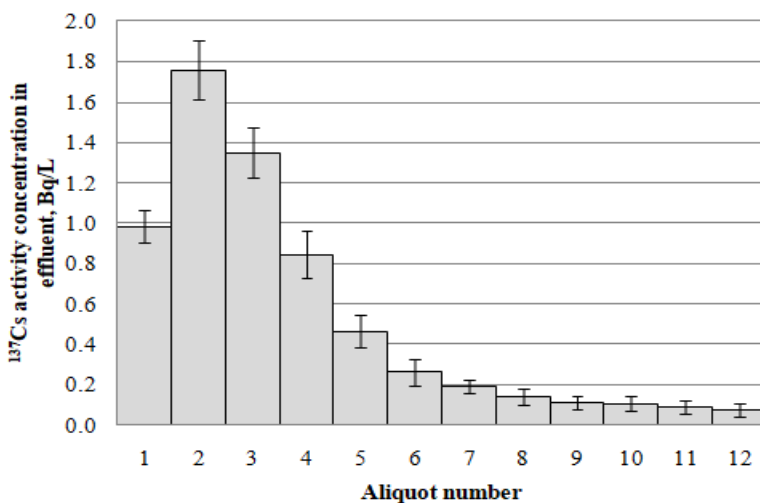


Fig. 11. Trend of ^{137}Cs activity in separate aliquots of the effluent during the experiment on ^{137}Cs desorption from mosses with the distilled water.

In addition, it was observed a gradual decrease in the activity of desorbed radiocesium in the eluates. In the last 12th aliquot of the eluate, the radiocesium activity was 0.055 Bq. It was considered that further continuation of the ^{137}Cs desorption experiment with additional amounts of distilled water under the tested conditions would be insignificant, as remain activity would no longer be desorbed or a very small amount of ^{137}Cs would be desorbed and it would be difficult to measure. Most of the ^{137}Cs activity in the moss column was eluted with just 350 mL of distilled water (the first five portions of effluent). After the 8th portion of effluent, a slight decrease in the activity of the desorbed radiocesium was observed. Probably, this happened due to the establishment of an equilibrium between processes of desorption and adsorption of radiocesium in the moss column. In the desorption experiment, the residual specific activity of radiocesium in the moss biomass after desorption was assumed to be 33.7 ± 1.3 Bq/kg, which means that only ~25% of the initial ^{137}Cs activity was desorbed.

The desorption process was very slow (duration -382 min) probably it was affected by the reverse sorption of ^{137}Cs in the lower layers of the column, which lead to the stabilization of the desorbed amount of radiocesium. Experimental data on the desorption of radionuclides from the raw moss column showed that the method is inefficient and allows to removal of only up to ~25% of the total amount of radiocesium. Obviously, similar processes also occur under real conditions during *in situ* sorption experiments. This experiment was chosen to compare the experimental kinetic processes of ^{137}Cs

desorption in the moss column and the simulation results, as well as to find the analytical and semi-analytical solution for the two-kinetic sorption model describing the transfer of chemical or biological pollutants through the column. A more detailed description of the applied model and the analytical solution is presented in Žukauskaitė et al., (2019) [281]. By analogy, such a model can be applied to soil and sediment systems and can contribute to a better understanding of the processes of pollutant transferring through a stationary porous medium.

In situ experiments

To test the moss column for the pre-concentration of ^{137}Cs and plutonium isotopes from lake water, the two-column installation was arranged on the shore of Lake Akmena. In one column the water could pass with a flow rate of 0.025 L/s and in the other with a flow rate of 0.05 L/s. The lake water of 300 L volume leaked through each column. It should be noted that the moss, used as a sorbent, had its own background activity. ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, and ^{238}Pu activity concentrations at zero time indicate radionuclide background activity concentrations in the moss bed (Fig. 12).

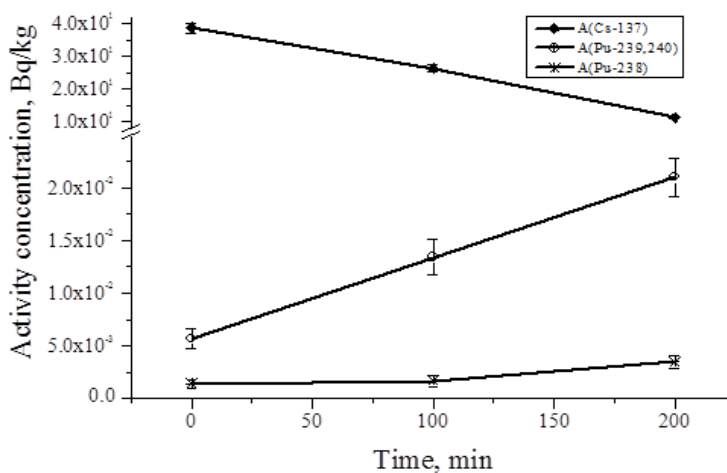


Fig. 12. Time course of activity concentrations of ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, and ^{238}Pu in a 14 cm high moss column during the dynamic flow experiments on Lake Akmena shore.

It is clearly seen that the initial activity concentration of ^{137}Cs in the moss column decreased with time, while the activity concentrations of $^{239,240}\text{Pu}$, and ^{238}Pu increased. According to the obtained results, the initial activity of ^{137}Cs

in the moss column during the passage of 300 liters of the lake water decreased by 35.6% in 100 minutes, and by 71.2% in 200 minutes. Therefore, the radiocesium desorption from the moss column proceeded much faster than its sorption from the lake water.

The results of measuring the activity of $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu in the moss column showed that, unlike radiocesium, it absorbed these radionuclides from the lake water. With the increase of the water flow rate in the column from 0.025 to 0.05 L/s, the pumping time for 300 L of lake water was reduced from 200 to 100 minutes. Taking into account the limited contact time of the radionuclide with the biosorbent layer, and the limited diffusion of the radionuclide from the liquid into the solid phase at a higher flow rate, the dynamic sorption capacity of the moss bed decreased. The activity concentrations of $^{239+240}\text{Pu}$ sorbed for 100 min were 13.4 ± 1.7 mBq/kg and for 200 min it came up to 21 ± 1.8 mBq/kg, while the activity concentrations of the sorbed ^{238}Pu were 1.7 ± 0.6 mBq/kg and 3.5 ± 0.6 mBq/kg, respectively. If we assume that all plutonium was sorbed from 300 L of the lake water within 200 min, then according to the data of the α -spectrometric measurements, the calculated activity concentration of $^{239+240}\text{Pu}$ in unfiltered lake water was 4.87 ± 0.98 mBq/m³, and for ^{238}Pu - 0.67 ± 0.21 mBq/m³. The activity concentration of $^{239+240}\text{Pu}$ in the unfiltered surface lake water, determined in this study, was quite consistent with that in the unfiltered lake water of Lake Päijänne in Finland [84], which in 2007 amounted to 4.9 ± 0.9 mBq/m³.

The influence of lake water parameters (pH, conductivity, micro and macroelements and heavy metal concentrations, TDS) on the sorbent sorption properties was carried out in two lakes - Kaniava and Akmeniai. Lake Kaniavas has low electrical conductivity - 17 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (distilled water electrical conductivity < 3 $\mu\text{S}/\text{cm}$). The water contains small amounts of micro and macro elements, heavy metals, and anions (nitrates, phosphates, chlorides, fluorides, sulfates). That is why the competing ions affect the sorption of ^{137}Cs and plutonium isotopes on biosorbents in the lake water were absent. Meanwhile, Lake Akmeniai, which is located in the Lazdijai district, has high electrical conductivity (434 $\mu\text{S}/\text{cm}$) of the water and has significantly higher concentrations of micro and macroelements, heavy metals, and anions in it.

Also in comparison with the results of the sorption on the moss column, the chemical deposition of plutonium isotopes in 300 L of lake water was carried out. To determine the activity concentration of ^{137}Cs in the lake water, 20 L of the lake water was delivered to the laboratory and evaporated.

The results of *in situ* experiments on the shore of Lake Kaniavas showed that the initial specific activity of $^{239+240}\text{Pu}$ in the moss column due to the

sorption increased from 5.7 ± 1 mBq/kg (initial activity concentration in moss), to 23.3 ± 2.6 mBq/kg. In this case, the calculated volumetric activity concentration of $^{239+240}\text{Pu}$ isotopes in the water was equal to 14 ± 2 mBq/m³. According to the results of the chemical precipitation, the volume activity of $^{239+240}\text{Pu}$ in the water was determined as 15 ± 2 mBq/m³. Thus, these values were quite close to each other, and the raw moss suits as a sorbent for determining the plutonium isotopes from large amounts of the lake water. In the case of ^{137}Cs desorption was observed – at the beginning of the experiment, the activity concentration of ^{137}C in the moss was 38.7 ± 1.5 Bq/kg, and then after the experiment - 14.1 ± 0.5 Bq/kg. This means that about 64% of the initial radiocesium activity was removed from the moss column. The volumetric activity concentration of radiocesium in the lake water based on the results of the measurements of the deposit resulting from the evaporation of 20 L of the lake water was 1 ± 0.1 Bq/m³.

The same tendency in desorption of ^{137}Cs was observed *in situ* experiments on the shore of Lake Akmeniai. In this case, after the experiment, the activity concentrations of ^{137}Cs in the moss column decreased by 79% from 42.4 to 8.9 Bq/kg. Higher desorption of radiocesium may be associated with a higher content of competing ions in water, as well as also due to the significantly lower content of ^{137}Cs in the water (it was determined that the volumetric activity concentration of ^{137}Cs in the lake water was only 0.71 ± 0.1 Bq/m³).

As in the previous experiment, there was an increase in the activity concentration of plutonium isotopes in the moss column. The initial activity concentration of $^{239+240}\text{Pu}$ of the moss in the column was 5.4 ± 0.4 mBq/kg, and after the sorption experiment, it increased to 83 ± 9 mBq/kg. The volumetric activity concentration of $^{239+240}\text{Pu}$ in the water was estimated as 26 ± 2 mBq/m³. The respective value determined by chemical precipitation amounted to 24.4 ± 2 mBq/m³. It is easy to see that the results of determining the activity concentration of the plutonium isotopes in the lake water through chemical precipitation and sorption column coincide within the error limits of the experiment.

As the radiocesium sorption in the moss column did not occur, this sorbent is not suitable for the determination of concentrations of this isotope in the water, but its use allowed us reliably determine the concentrations of $^{239+240}\text{Pu}$ in the lake water with an error of approximately 10%.

Table 5. Volumetric activity concentrations of radiocesium and the plutonium isotopes in the Lake Bedugnis water determined by the methods of chemical precipitation and evaporation, and activity concentrations in the used sorbents before (blank) and after the sorption on biosorbents column.

Sorbent		¹³⁷ Cs, Bq/kg	¹³⁷ Cs, Bq/m ³	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, mBq/kg	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu, mBq/m ³
Initial activity in sorbents	Sam	42.4±0.7	-	5.4±0.4	-
	Fe-Sam	23.5±1.0	-	5±0.4	-
	Pju	2.6±0.2	-	-	-
	A-Pju	3.0±0.3	-	-	-
	A-Pju-HCl	1.8±0.2	-	-	-
	Fe-Pju	2.1±0.2	-	-	-
Sam		11.6±0.2	desorption	29±2	8±1
Fe-Sam		5.6±0.2	desorption	30±3	8,3±1
Pju		0.56±0.04	desorption	5±1	1.7±0.3
A-Pju		4.6±0.3	0.53±0.06	8±2	2.7±0.7
A-Pju-HCl		15.5±0.3	4.6±0.2	8±1	2.7±0.7
Fe-Pju		1.1±0.1	desorption	10±2	3.3±0.7
Method		¹³⁷Cs, Bq/m³		²³⁹⁺²⁴⁰Pu, mBq/m³	
Garinimas		4.3±0.2		-	
Nusodinimas		-		8.6±1	

The activity concentrations of the radiocesium and plutonium isotopes, determined by the method of chemical precipitation and the sorption in columns with the raw and modified biosorbents, as well as the method of evaporation of the water sample in Lake Bedugnis, are presented in Table 5. Experiments on the shore of Lake Bedugnis showed that the amount of the lake water that was used to determine the activity concentration of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu using biosorption, evaporation, and chemical precipitation methods, to determine the activity concentrations of ²³⁸Pu was clearly not enough. In the raw sorbents, the background activity concentration of ²³⁸Pu was below the detection limit.

Activity concentrations of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in the lake water, determined when used as sorbents of raw moss and Fe-Sam were close to the values determined by the chemical precipitation method. The initial (background) sorbent activity was subtracted from the measured activity of the sorbent. The activity concentration of ²³⁹⁺²⁴⁰Pu in the lake water, determined by the method of chemical precipitation, was 8.6±1 mBq/m³, and when using sorbents of the raw moss and the Fe-moss, these concentrations were the same and approximately equal to 8±1 mBq/m³.

The analysis of the results presented in Table 5 showed that the sorption of radiocesium did not occur using columns with moss, sawdust, and these sorbents were modified with iron hydroxide (Fe-Sam and Fe-Pju), due to the significant desorption of radiocesium from the columns. Thus, from 44 to 76 % of the initial ^{137}Cs activity in the moss sorbents was removed.

The volumetric activity concentration of radiocesium in the lake water, determined by the evaporation method, was $4.3 \pm 0.2 \text{ Bq/m}^3$. The results of the sorption on carbonized sawdust showed only about 12% of this activity concentration of ^{137}Cs . A-Pju-HCl turned out to be the best sorbent – the volumetric activity concentration of ^{137}Cs in lake water, estimated after the absorption experiment, was $4.6 \pm 0.2 \text{ Bq/m}^3$, which is very close to the value obtained by the evaporation method.

Thus, in the event of a hypothetical nuclear facility accident, according to the data obtained, carbonized sawdust modified with concentrated hydrochloric acid would be best suited for the determination of radiocesium in fresh water. Meanwhile, moss and moss modified with iron hydroxide would be best suited for the determination of plutonium isotopes in fresh waters. These sorbents are the best because they are the least sensitive to changes in water parameters (pH, conductivity, ion concentration). Therefore, biosorbents can contain a relatively large amount of radionuclides, before using these biosorbents for research or the production of modified sorbents, it should be determined and, if necessary, remove the initial amounts of radionuclides under investigation, e.g. using sequential extraction.

CONCLUSIONS

1. A proposed and applied method for concentrating radioecological important cesium and plutonium radionuclides of anthropogenic origin from a large volume of fresh water (300 L), which allows for quick and reliable determination of volumetric activity values of cesium and plutonium isotopes, and using inexpensive, biologically derived sorbents from renewable sources, to reduce analysis time, costs and the amount of generated waste.
2. Main mechanism occurring on the surface of the sorbent is established - it is the complexation of metal ions with acetyl, carboxyl, and hydroxyl ionized oxygen-containing functional groups during ion exchange. Hydroxyl and carboxyl groups on the surface of the sorbent can be deprotonated (COO^- and $-\text{O}^-$) in a wide pH range, thus forming complex ions $-(\text{COO})_n\text{M}$, $-\text{COOM}^{n+}$ and $-(\text{O})_n\text{M}$, $-\text{OM}^{n+}$ on biosorbents (sawdust and moss) surface, and the M-O-Fe bond is responsible for the interaction between analytes (M) and Fe-modified sorbents.
3. The average sorption capacity of 10 sorbents for Cs and Pu ions in the pH range from 3 to 9 was investigated and compared, and the order of average sorption capacity for Cs and Pu ions was concluded:
Cs ions - Clay > A-Pju-HCl > Sam > Fe-Pju \geq A-Pju > Fe-Sam \geq Coffee > Pju \geq Lichen > Pine needles.
Pu ions - Clay > A-Pju-HCl > Fe-Sam > Sam > Coffee \geq Fe-Pju > Pju \geq Lichen \geq A-Pju > Pine needles.
Due to the large surface area, pore volume, and the amount of surface functional groups participating in the formation of specific chemical bonds with cesium and plutonium ions, clay and carbonized sawdust modified with concentrated hydrochloric acid (A-Pju-HCl) had the best average sorption capacity for cesium and plutonium ions.
4. Moss (*Ptilium crista-castrensis*) and moss modified with iron hydroxide are best suited for determining the volumetric activity values of plutonium isotopes in freshwater bodies and carbonized sawdust modified with concentrated hydrochloric acid for cesium isotopes. These sorbents are the least sensitive to changes in water parameters (pH, conductivity, ion concentration).

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] L. Wei, C. Luo, X. Li, Z. Shen, Copper accumulation and tolerance in *Chrysanthemum coronarium* L. and *Sorghum sudanense* L., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 55 (2008) 238–246. doi:10.1007/s00244-007-9114-1.
- [2] J.A.C. Alvarado, P. Steinmann, S. Estier, F. Bochud, M. Haldimann, P. Froidevaux. Anthropogenic radionuclides in atmospheric air over Switzerland during the last few decades, *Nat. Commun.* 5 (2014) 3030. doi:10.1038/ncomms4030.
- [3] D. Popovic, D. Todorovic, M. Frontasyeva, J. Ajtic, M. Tasic, S. Rajsic. Radionuclides and heavy metals in Borovac, Southern Serbia, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 15 (2008) 509–520. doi:10.1007/s11356-008-0003-6.
- [4] D. Marčiulionienė, J. Mažeika, B. Lukšienė, O. Jefanova, R. Mikalauskienė, R. Paškauskas, Anthropogenic radionuclide fluxes and distribution in bottom sediments of the cooling basin of the Ignalina Nuclear Power Plant. *J. Environ. Radioact.* 145 (2015) 48-57. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.03.007.
- [5] Ö. S. Zorer, Evaluations of environmental hazard parameters of natural and some artificial radionuclides in river water and sediments. *Microchem. J.* 145 (2019) 762–766. doi:10.1016/J.MICROC.2018.11.035.
- [6] L.N. Mikhailovskaya, I.V. Molchanova, E.N. Karavaeva, V.N. Pozolotina, E.V. Degtyareva, Anthropogenic Plutonium in Soils of the Ural Region, *Russ. J. Nondestruct. Test.* 38 (2002) 271–277. doi:10.1023/A:1020913621780.
- [7] K.O. Buesseler, R.J. Steven, N.S. Fisher, I. I. Rypina, H. Baumann, Z. Baumann, C.F. Breier, E.M. Douglass, J. George, A.M. Macdonald, H. Miyamoto, J. Nishikawa, S.M. Pike, S. Yoshida, Fukushima-derived radionuclides in the ocean and biota off Japan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 109(16) (2012) 5984-5988; doi:10.1073/pnas.1120794109
- [8] D. Butkus, M. Konstantinova, On long-term ¹³⁷Cs migration in the upper layer of Lithuanian soils, *Lith. J. Phys.* 43(5) (2003) 403–408.
- [9] B. Lukšienė, R. Druteikienė, R. Gvozdaitė, A. Gudelis, Comparative analysis of ²³⁹Pu, ¹³⁷Cs, ²¹⁰Pb and ⁴⁰K spatial distributions in the top soil layer at the Baltic coast, *J. Environ. Radioact.* 87 (2006) 305–314. doi:10.1016/j.jenvrad.2005.12.005.
- [10] B. Lukšienė, E. Maceika, N. Tarasiuk, E. Koviagina, V. Filistovič, Š. Buivydas, A. Puzas, On peculiarities of vertical distribution of Pu-

- 239,Pu-240, Pu-238 and Cs-137 activity concentrations and their ratios in lake sediments and soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300 (2014) 277-286. doi:10.1007/s10967-014-3026-0.
- [11] D. Butkus, 2006. *Jonizuojančioji spinduliuotė aplinkoje*. Vilnius: Technika. 292 p.
- [12] R.M. Sofield, R.M. Tinnacher, S.M. Eckard, 2013. *Ecotoxicology: Plutonium*, In Scott Elias (Ed.), *Encyclopedia of Ecology*, 2nd Edition, Elsevier B.V., Oxford. doi:10.1016/B978-0-12-409548-9.00795-8.
- [13] C. Ganguly, V. Shukla, S. Sharma, V. Pachchigar, B. Rawat, C. Sharma, 2016. *Minor Actinides Addition in Fast Breeder Reactor Fuel and Blanket Materials for Intrinsic Proliferation Resistance*. Conference Paper. 10.13140/RG.2.2.28559.48807.
- [14] UNSCEAR 2000. *Sources and Effects of Ionising Radiation*, vol I. Annex C: Exposures to the public from man-made sources of radiation, United Nations, New York (2000). https://www.unscear.org/docs/publications/2000/UNSCEAR_2000_Annex-C-CORR.pdf
- [15] UNSCEAR 1982. *Sources and Effects of Ionising Radiation*. UNSCEAR 1982 Report to the General Assembly, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation, New York.
- [16] UNSCEAR. 1993. *Sources and Effects of Ionising Radiation*. UNSCEAR 1993. Report to the general assembly (Annex B- Exposures from man-made sources of radiation http://www.unscear.org/docs/reports/1993/1993c_pages%2091-120.pdf).
- [17] UNSCEAR, 2008. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. *Sources and Effects of Ionizing Radiation*. Report to the General Assembly. United Nations, New York, USA.
- [18] Yu.P. Buzulukov, Yu.L. Dobrynin, 1993. Release of radionuclides during the Chernobyl accident. In: S. Mervin and M. Balonov (Eds), *The Chernobyl Papers*. Research Enterprises Inc., Richland, Washington, 455 p.
- [19] J. Zheng, K. Tagami, Y. Watanabe, S. Uchida, T. Aono, N. Ishii, S. Yoshida, Y. Kubota, S. Fuma, S. Ihara, Isotopic evidence of plutonium release into the environment from the Fukushima DNPP accident. *Sci. Rep.* 2, 304 (2012). doi:10.1038/srep00304.
- [20] M. Chino, H. Nakayama, H. Nagai, H. Terada, G. Katata, H. Yamazawa, Preliminary estimation of release amounts of ¹³¹I and ¹³⁷Cs accidentally discharged from the Fukushima Daiichi nuclear

- power plant into the atmosphere, *J. Nuc. Sci. Tech.* 48, (2011) 1129–1134. doi:10.1080/18811248.2011.9711799
- [21] A.Stohl, P. Seibert, G. Wotawa, D. Arnold, J.F. Burkhart, S.Eckhardt, C. Tapia, A.Vargas, T.J. Yasunari, Xenon-133 and caesium-137 releases into the atmosphere from the Fukushima Daiichi nuclear power plant: determination of the source term, atmospheric dispersion, and deposition, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 2313-2343. doi:10.5194/acp-12-2313-2012.
- [22] S. Tanaka, S. Kado, 2015. Analysis of Radioactive Release from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Station. In J. Ahn, C. Carson, M. Jensen, K. Juraku, S. Nagasaki, S. Tanaka (eds.), *Reflections on the Fukushima Daiichi Nuclear Accident Toward Social-Scientific Literacy and Engineering Resilience*, Springer, 454 p. doi:10.1007/978-3-319-12090-4_3.
- [23] C. Raaf, E. Holm, N. Rabesiranana, R. García-Tenorio, E. Chamizo, On the presence of plutonium in Madagascar following the SNAP-9A satellite failure, *J. Environ. Radioact.* 177 (2017) 91-99. doi:10.1016/j.jenvrad.2017.06.011.
- [24] S. Guntay, D.A. Powers, L. Devell, (1997). The Chernobyl reactor accident source term: Development of a consensus view (XA9745830), 183-193.
http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/29/013/29013389.pdf?r=1
- [25] J. Ylipieti, K. Rissanen, E. Kostianen, R. Salminen, O. Tomilina, K. Täht, A. Gilucis, V. Gregorauskiene, Chernobyl fallout in the uppermost (0–3 cm) humus layer of forest soil in Finland, North East Russia and the Baltic countries in 2000–2003, *Sci. Total. Environ.* 407 (2008) 315 – 323. doi:10.1016/j.scitotenv.2008.08.035.
- [26] D. Butkus, R. Krenavičius, G. Morkūnas Ir kt. Užteršimo ¹³⁷Cs tyrimai Lietuvos teritorijoje//Lietuvos užterštumas radionuklidais ir jo pasekmės, *Seminaro pranešimai*. V.: Academia, 1992. 21 – 26.
- [27] T. Pitta, 2015. *Catastrophe – A Guide to World's Worst Industrial Disasters*, Alpha editions, Delhi, India .330 p.
- [28] R. Pöllänen, I. Valkama, H. Toivonen, Transport of radioactive particles from the chernobyl accident, *Atmospheric Environment*, 31(21) (1997) 3575-3590. doi:10.1016/S1352-2310(97)00156-8.
- [29] V.A Borzilov, N.V. Klepikova, 1993. Effect of meteorological conditions and release composition on radionuclide deposition after the Chernobyl accident. p. 47- 68. In: S.E. Merwin and M.I. Balonov (eds.)

- The Chernobyl Papers. Doses to the Soviet Population and Early Health Effects Studies, Vol. I, Research Enterprises Inc., Richland, Washington, 455 p.
- [30] B. Vilimaitė-Šilobritienė, Baltijos jūros dugno nuosėdų tarša ^{137}Cs ir jos sąlygojamos apšvitos dozės. http://aaa.am.lt/article.php3?article_id=1159
- [31] A. Daunaravičienė, D. Styra, R. Morkūnienė, Baltijos jūros Lietuvos priekrantės vandens tarša ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{40}K ir jų sąlygojamos apšvitos dozės, Visuomenės sveikata, ISSN 1392-6373, 21(5) (2011) 81-83.
- [32] HELCOM. Radioactivity in the Baltic Sea 1999–2006. Environment Proceedings, 117 (2009) 64.
- [33] HELCOM. Radioactivity in the Baltic Sea 1984–1991. Environment Proceedings, 61 (1995) 182.
- [34] T. K. Ikaheimonen, I. Outola, V. Varti, P. Kotilainen Radioactivity in the Baltic Sea: inventories and temporal trends of ^{137}Cs and ^{90}Sr in water and sediments. J. Radioanal. Nucl. Chem. 282 (2009) 419–425. doi:10.1007/s10967-009-0144-1.
- [35] D. Styra, Ž. Bumelienė, J. Kleiza, M. Lukinskienė, R. Morkūnienė Prognosis of the Baltic Sea selfcleaning from the „Chernobyl“ radionuclide ^{137}Cs , Aplinkos inžinerija, Vilnius: Technika, 8(4) (2000) 198–202.
- [36] S. Almgren. Studies on the Gamma Radiation Environment in Sweden with Special Reference to ^{137}Cs . Doctoral Thesis 2008 Department of Radiation Physics Göteborg University, Sweden.
- [37] M. Baba, Fukushima accident: What happened? Radiation Measurements, 55 (2013) 17-21. doi:10.1016/j.radmeas.2013.01.013.
- [38] P.P. Povinec, M. Gera, K. Holý, K. Hirose, G. Lujanienė, M. Nakano, W. Plastino, I. Sýkora, J. Bartok, M. Gažák, Dispersion of Fukushima radionuclides in the global atmosphere and the ocean, Appl. Radiat. Isot. 81 (2013) 383–392. doi:10.1016/j.apradiso.2013.03.058.
- [39] K.O. Buesseler, M. Aoyama, M. Fukasawa, Impacts of the Fukushima nuclear power plants on marine radioactivity, Environ. Sci. Technol. 45(23) (2011), 9931-9935Y. doi:10.1021/es202816c.
- [40] Y. Morino, T. Ohara, M. Nishizawa, Atmospheric behavior, deposition, and budget of radioactive materials from the Fukushima Daiichi nuclear power plant in March 2011, Geophys. Res. Lett., 38 (7) (2011). L00G11. doi:10.1029/2011GL048689.
- [41] T.J. Yasunari, A. Stohl, R.S. Hayano, J.F. Burkhardt, S. Eckhardt, T. Yasunari, Cesium-137 deposition and contamination of Japanese soils

- due to the Fukushima nuclear accident, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 108 (2011) 19530-19534. doi:10.1073/pnas.1112058108.
- [42] Y. Kumamoto, M. Aoyama, Y. Hamajima, A. Murata, T. Kawano, Impact of Fukushima-derived radiocesium in the western North Pacific Ocean about ten months after the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant accident, *J. Environ. Radioact.*, 140 (2015) 114-122. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.11.010.
- [43] IAEA (International Atomic Energy Agency), The Fukushima Daiichi accident. Description and Context of the Accident. Technical Volume 1/5 (2015), Vienna, Austria. <https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/AdditionalVolumes/P1710/Pub1710-TV1-Web.pdf>
- [44] TEPCO Press Release (May 24, 2012) The Estimated Amount of Radioactive Materials Released into the Air and the Ocean Caused by Fukushima Daiichi Nuclear Power Station Accident Due to the Tohoku-Chihou-Taiheiyou-Okai Earthquake (As of May 2012) http://www.tepco.co.jp/en/press/corp-com/release/2012/1204659_1870.html
- [45] H. Kawamura, T. Kobayashi, A. Furuno, T. In, Y. Ishikawa, T. Nakayama, S. Shima, T. Awaji, Preliminary numerical experiments on oceanic dispersion of ^{131}I and ^{137}Cs discharged into the ocean because of the Fukushima daiichi nuclear power plant disaster. *J. Nucl. Sci. Technol.* 48 (2011) 1349–1356. doi:10.1080/18811248.2011.9711826.
- [46] P. Bailly du Bois, P. Laguionie, D. Boust, I. Korsakissok, D. Didier, B. Fiévet, Estimation of marine source-term following Fukushima Dai-ichi accident, *J. Environ. Radioact.* 114 (2012) 2–9, doi:10.1016/j.jenvrad.2011.11.015.
- [47] A. Stohl, P. Seibert, G. Wotawa, D. Arnold, J.F. Burkhart, S. Eckhardt, C. Tapia, A. Vargas, T.J. Yasunari, Xenon-133 and caesium-137 releases into the atmosphere from the Fukushima Dai-ichi nuclear powerplant: determination of the source term, atmospheric dispersion, and deposition, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 12 (2012) 2313–2343. doi:10.5194/acp-12-2313-2012.
- [48] J. Zheng, K. Tagami, S. Uchida, Release of plutonium isotopes into the environment from the Fukushima Daiichi nuclear power plant accident: what is known and what needs to be known, *Environ. Sci. Technol.* 47(17) (2013) 9584-9595. doi:10.1021/es402212v.
- [49] M. Yamamoto, A. Sakaguchi, S. Ochiai, T. Takada, K. Hamataka, T. Murakami, S. Nagao, Isotopic Pu, Am and Cm signatures in

- environmental samples contaminated by the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant accident. *J. Environ. Radioact.* 132 (2014) 31–46. doi:10.1016/J.JENVRAD.2014.01.013.
- [50] A. Sakaguchi, P. Steier, Y. Takahashi, M. Yamamoto, Isotopic compositions of ^{236}U and Pu isotopes in “Black Substances” collected from roadsides in Fukushima prefecture: fallout from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident. *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 3691–3697. doi:10.1021/es405294s.
- [51] E. Kurihara, M. Takehara, M. Suetake, R. Ikehara, T. Komiya, K. Morooka, R. Takami, S. Yamasaki, T. Ohnuki, K. Horie, M. Takehara, G.T.W. Law, W. Bower, J. Frederick W. Mosselmans, P. Warnicke, B. Grambow, R.C. Ewing, S. Utsunomiya, Particulate plutonium released from the Fukushima Daiichi meltdowns, *Sci. Total Environ.* 743 (2020) 140539, doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140539.
- [52] The National Diet of Japan. The Official Report of The Fukushima Nuclear Accident Independent Investigation Commission: Executive Summary, 2012. https://www.nirs.org/wp-content/uploads/fukushima/naaic_report.pdf
- [53] T. Nakanishi, T. Aono, M. Yamada, M. Kusakabe, Temporal and spatial variations of ^{137}Cs in the waters off a nuclear fuel reprocessing facility in Rokkasho, Aomori, Japan, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 283 (2010) 831-838. doi:10.1007/s10967-009-0422-y
- [54] S. Oikawa, H. Takata, T. Watabe, J. Misonoo, M. Kusakabe, Distribution of the Fukushima-derived radionuclides in seawater in the Pacific off the coast of Miyagi, Fukushima, and Ibaraki Prefectures, Japan. *Biogeosciences* 10 (2013) 5031–5047. doi:10.5194/bg-10-5031-2013.
- [55] Y. Kumamoto, M. Yamada, M. Aoyama, Y. Hamajima, H. Kaeriyama, H. Nagai, T. Yamagata, A. Murata, Y. Masumoto, Radiocesium in North Pacific coastal and offshore areas of Japan within several months after the Fukushima accident, *J. Environ. Radioact.* 198 (2019) 79–88. doi:10.1016/j.jenvrad.2018.12.015.
- [56] M. Kusakabe, H. Takata, Temporal trends of ^{137}Cs concentration in seawaters and bottom sediments in coastal waters around Japan: implications for the K_d concept in the dynamic marine environment, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 323 (2020) 567–580. doi:10.1007/s10967-019-06958-z
- [57] E. Behrens, F. Schwarzkopf, J. Lubbecke, Model simulations on the long-term dispersal of ^{137}Cs released into the Pacific Ocean off

- Fukushima, *Environ. Res. Lett.* 7(3) (2012) 034004, doi:10.1088/1748-9326/7/3/034004.
- [58] V.F. Taylor, R.D. Evans, R.J. Cornett, Preliminary evaluation of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ as a forensic tool for identifying source of radioactive contamination. *J. Environ. Radioact.* 99 (2008) 109-118. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.07.006.
- [59] Y. Muramatsu, W. Ruhm, S. Yoshida, K. Tagami, S. Uchida, E. Wirth, Concentrations of ^{239}Pu and ^{240}Pu and their isotopic ratios determined by ICP-MS in soils collected from the Chernobyl 30-km zone, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 2913–2917. doi:10.1021/ES0008968
- [60] S.M. Sanders, A.L. Boni, Detection and study of plutonium-bearing particles following the reprocessing of reactor fuel, In: W.C. Hanson (Ed.), *Transuranic Elements at Oak Ridge, TN: Sources in the Environment*, DOE/TIC-22800, National Technical Information Center, Oak Ridge, TN, 1980, p. 107-144.
- [61] T. Warneke, 2002. High-precision isotope ratio measurements of uranium and plutonium in the environment. University of Southampton, School of Ocean and Earth Science, Doctoral Thesis, 186 p.
- [62] R. Plukienė, A. Plukis, V. Remeikis, D. Ridikas, Benchmark calculations of RBMK spent nuclear fuel isotopic composition using MCNP and ORIGEN codes, *Lithuanian J. Phys.* 45 (2005)281–288. doi:10.3952/lithjphys.45411.
- [63] P.I. Mitchell, L.L.Vintro, H. Dahlgaard, C. Gasco, J.A. Sanchez-Cabeza, Perturbation in the $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ global fallout ratio in local sediments following the nuclear accidents at Thule (Greenland) and Palomares (Spain), *Sci. Total Environ.* 202 (1997) 147-153. doi:10.1016/S0048-9697(97)00111-3.
- [64] T. Warneke, I.W. Croudace, P.E. Warwick, R.N. Taylor A new ground-level fallout record of uranium and plutonium isotopes for northern temperate latitudes, *Earth Planet. Sci. Lett.* 203 (2002) 1047-1057. doi:10.1016/S0012-821X(02)00930-5.
- [65] M. Koide, K.K. Bertine, T.J. Chow, E.D. Goldberg, The $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ ratio, a potential geochronometer, *Earth Planet. Sci. Lett.* 72 (1985) 1-8. doi:10.1016/0012-821X(85)90112-8.
- [66] Y. Muramatsu, S. Uchida, K. Tagami, S. Yoshida, T. Fujikawa, Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP-MS after separation using and

- extraction chromatography, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 859-865. doi:10.1039/A900071B.
- [67] J.M. Kelley, L.A. Bond, T.M. Beasley, Global distribution of Pu isotope and Np, *Sci. Total Environ.* 237/238 (1999) 483–500. doi:10.1016/S0048-9697(99)00160-6.
- [68] P.W. Krey, E.P. Hardy, C. Pachucki, F. Rourke, J. Coluzza, W.K. Benson, Mass isotopic composition of global fall-out plutonium in soil, *Proceedings of a Symposium on Transuranium Nuclides in the Environment, IAEA-SM-199/39, 1976*, pp. 671–678.
- [69] K.O. Buesseler, E.R. Sholkowitz. The geochemistry of fallout plutonium in the North Atlantic. II. $^{240}\text{Pu}/^{238}\text{Pu}$ isotope ratios and their significance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51(10) (1987) 2623-2637. doi:10.1016/0016-7037(87)90144-X.
- [70] J.N. Smith, K.M. Ellins, K. Naes, S. Dahle, D. Matishov, Sedimentation and mixing rates of radionuclides in Barents Sea sediments off Novaya Zemlya, *Deep Sea Res. Part II: Top. Stud. Oceanogr.* 42(6) (1995) 1471-1493. doi:10.1016/0967-0645(95)00050-X.
- [71] K.O. Buesseler, The isotopic signature of fallout plutonium in the North Pacific, *J. Environ. Radioact.* 36(1) 1997 69-83, doi:10.1016/S0265-931X(96)00071-9.
- [72] J. Zheng, K. Tagami, W. Bu, S. Uchida, Y. Watanabe, Y. Kubota, S. Fuma, S. Ihara, $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ Isotopic Ratio as a New Tracer of Radiocesium Released from the Fukushima Nuclear Accident. *Environ. Sci. Technol.* 48(10) (2014) 5433–5438. doi:10.1021/es500403h.
- [73] K. Bunzl, W. Kracke, Cumulative deposition of ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am from global fallout in soils from forest, grassland and arable land in Bavaria (FRG), *J. Environ. Radioact.* 8 (1988) 1-14. doi:10.1016/0265-931X(88)90010-0.
- [74] Y. Muramatsu, S. Uchida, K. Tagami, S. Yoshida, T. Fujikawa, Determination of plutonium concentration and its isotopic ratio in environmental materials by ICP-MS after separation using and extraction chromatography, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 859-865. doi:10.1039/A900071B.
- [75] E.P. Hardy, P.W. Krey, H.L. Volchok, Global inventory and distribution of fallout plutonium. *Nature* 241 (1973) 444–445. doi:10.1038/241444a0.
- [76] J.W. Mietelski, B. Was, Plutonium from Chernobyl in Poland, *Appl. Radiat. Isot.* 46(11) (1995) 1203–1211. doi:10.1016/0969-8043(95)00162-7.

- [77] F.I. Pavlotskaya, B.F. Myasoedov Plutonium in soils. *Priroda* 5 (1991) 57–61 [in Russian].
- [78] K. Meusburger, O. Evrard, C. Alewell, P. Borrelli, G. Cinelli, M. Ketterer, L. Mabit, P. Panagos, K. van Oost, C. Ballabio, Plutonium aided reconstruction of caesium atmospheric fallout in European topsoils. *Sci. Rep.* 10 (2020) 11858. doi:10.1038/s41598-020-68736-2.
- [79] G. Le Roux, C. Duffa, F. Vray, P. Renaud, Deposition of artificial radionuclides from atmospheric Nuclear Weapon Tests estimated by soil inventories in French areas low-impacted by Chernobyl, *J. Environ. Radioact.* 101(3) (2010) 211-218. doi:10.1016/j.jenvrad.2009.10.010.
- [80] M. Turner, M. Rudin, J. Cizdziel, V. Hodge, Excess plutonium in soil near the Nevada Test Site, USA, *Environ. Pollut.* 125 (2003) 193-203. doi:10.1016/S0269-7491(03)00071-X.
- [81] E. Holm, J. Rioseco, H. Pettersson, Fallout of transuranium elements following the Chernobyl accident, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 156 (1992) 183–200. doi:10.1007/BF02037433.
- [82] H. Liao, W. Bu, J. Zheng, F. Wu, M. Yamada, Vertical Distributions of Radionuclides ($^{239+240}\text{Pu}$, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, and ^{137}Cs) in Sediment Cores of Lake Bosten in Northwestern China, *Environ. Sci. Technol.* 48(7) (2014) 3840-3846. doi:10.1021/es405364m.
- [83] D. Zok, T. Blenke, S. Reinhard, S. Sprott, F. Kegler, L. Syrbe, R. Querfeld, Y. Takagai, V. Drozdov, I. Chyzhevskiy, S. Kirieiev, B. Schmidt, W. Adlassnig, G. Wallner, S. Dubchak, G. Steinhauser, Determination of Characteristic vs Anomalous $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ Isotopic Ratios in Radioactively Contaminated Environmental Samples, *Environ. Sci. Technol.* 55(8) (2021) 4984-4991. doi:10.1021/acs.est.1c00180.
- [84] M. Lusa, J. Lehto, A. Leskinen, T. Jaakkola, ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in bottom sediments and surface water of Lake Päijänne, Finland, *J. Environ. Radioact.* 100(6) (2009) 468–476. doi:10.1016/j.jenvrad.2009.03.006
- [85] M. Yamada, J. Zheng, Z. Wang, $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$ atom ratios in seawater from Sagami Bay, western Northwest Pacific Ocean: sources and scavenging, *J. Environ. Radioact.* 98(3) (2007) 274-284 doi:10.1016/j.jenvrad.2007.05.005.
- [86] H. Liao, J. Zheng, F. Wu, M. Yamada, M. Tan, J. Chen. Determination of plutonium isotopes in freshwater lake sediments by sector-field ICP-MS after separation using ion-exchange chromatography, *Appl. Radiat. Isot.* 66 (2008) 1138-1145. doi:10.1016/j.apradiso.2008.01.001.

- [87] D.C. Snyder, J.E. Delmore, T. Tranter, N.R. Mann, M.L. Abbott, J.E. Olson, Radioactive cesium isotope ratios as a tool for determining dispersal and re-dispersal mechanisms downwind from the Nevada Nuclear Security Site, *J. Environ. Radioact.* 110 (2012) 46–52. doi:10.1016/j.jenvrad.2012.01.019.
- [88] <http://www.periodictable.com/Elements/094/index.html> [Žiūtėta 2017. 08.25.].
- [89] <http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/cesium.html> [Žiūrėta 2017.06.9.].
- [90] V. Putyrskaya, E. Klemm, S. Rölli, Migration of ¹³⁷Cs in tributaries, lake water and sediment of Lago Maggiore (Italy, Switzerland) – analysis and comparison with Lago di Lugano and other lakes, *J. Environ. Radioact.* 100(1) (2009) 35–48. doi:10.1016/j.jenvrad.2008.10.005.
- [91] I.N. Semenov, A.Yu. Miroshnikov, Evaluating the Runoff of Global Fallout cesium ¹³⁷ from Landscapes of the Ob River Basin, *Water Resour.* 42(7) (2015) 889–896. doi:10.1134/S0097807815070118.
- [92] L.L. Lucas, J.R. Noyce, B.M. Coursey, The half life of plutonium-239, *Appl. Radiat. Isot.* 29(8) 1978 501-503. doi:10.1016/0020-708X(78)90006-6.
- [93] G. Audi, O. Bersillon, J. Blachot, A.H. Wapstra, The Nubase evaluation of nuclear and decay properties, *Nucl. Phys. A.* 729(1) (2003) 3–128. doi:10.1016/j.nuclphysa.2003.11.001.
- [94] R. Druteikienė, B. Lukšienė, Plutonium in the environment, *Atmos. Phys.*; 19(1) (1997) 47-56.
- [95] Y.R. Rodriguez, 2014. Plutonium, In P. Wexler (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology* (Third Edition) 982-985. doi:10.1016/B978-0-12-386454-3.00049-X
- [96] J. Bell, T.H. Bates, Distribution coefficients of radionuclides between soils and groundwaters and their dependence on various test parameters, *Sci. Total Environ.* 69 (1988) 297-317. doi:10.1016/0048-9697(88)90349-X
- [97] A. Kabata-Pendias, H. Pendias, 1984. *Trace Elements in Soils and Plants*. CRC Press, Inc., Florida.
- [98] M.I. Ojovan, W.E. Lee, 2014. 10 - Long-Lived Waste Radionuclides, In M.I. Ojovan, W.E. Lee (Eds), *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation* (Second Edition), Elsevier, 107-115, doi:10.1016/B978-0-08-099392-8.00010-3.

- [99] B. Lukšienė, R. Druteikienė, Study of plutonium migration and/or accumulation in soil under field and laboratory conditions, *Arh. Hig. Rada. Toksikol.* 57 (2006) 17-22.
- [100] A. Komosa, Study on geochemical association of plutonium in soil using sequential extraction procedure, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 252 (2002)121–128. doi:10.1023/A:1015252207934.
- [101] V. Remeikis, R. Gvozdaite, R. Druteikiene, A.Plukis, N. Tarasiuk, N. Špirkauskaitė, Plutonium and americium in sediments of Lithuanian lakes, *Nukleonika.* 50(2) (2005) 61-66.
- [102] S.R. Joshi, Radioactivity in the great lakes, *Sci. Total Environ.* 100 (1991) 61–104. doi:10.1016/0048-9697(91)90374-N.
- [103] B. Smith, A. Amonette, 2006. The environmental transport of radium and plutonium: A review. Institute for Energy and Environmental Research. <https://www2.clarku.edu/mtafund/prodlib/ieer/2006-06-23.pdf>
- [104] G.R. Choppin, A.Morgenstern, 2001. Distribution and movement of environmental plutonium, In A.Kudo (Ed) *Plutonium in the environment*, 91-105.
- [105] S. Notoya, T. Shibutani, M. Okazaki, S. Inui, M. Kuroha, M. Yui, A solubility study of plutonium in carbonate solution, JP9950277 (JAERI-Conf 99-004) (1999) 643-653.
https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/30/040/30040226.pdf
- [106] M. Cleveland, A.H. Mullin, Speciation of plutonium and americium in ground waters from the radioactive waste management complex, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho, Water-Resources Investigations, Denver, Colorado, Report 93-40351 (1993). doi:10.3133/wri934035.
- [107] G.R. Choppin, A.H. Bond, P.M. Hromadka, Redox speciation of plutonium, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 219(2) (1997) 203-210. doi:10.1007/bf02038501.
- [108] G.R. Choppin, Environmental Behavior of Actinides, *Czechoslovak J. Phys.* 56 (2006) D13-21, Suppl D.
- [109] N.D. Bryan, L. Abrahamsen, N. Evans, P. Warwick, G. Buckau, L. Weng, W.H. Van Riemsdijk, The effects of humic substances on the transport of radionuclides: Recent improvements in the prediction of behaviour and the understanding of mechanisms, *Appl. Geochem.* 27 (2012) 378-389. doi:10.1016/j.apgeochem.2011.09.008.

- [110] A.Yu. Romanchuk, S.N. Kalmykov, A.B. Kersting, M. Zavarin, Behaviour of plutonium in the environment, *Russ. Chem. Rev.* 85(9) (2016). 995-1010. doi:101070/RCR4602
- [111] W. Runde, *Chemical Interactions of Actinides in the Environment*, Los Alamos Science, 26 (2000) 392-411. <https://sgp.fas.org/othergov/doe/lanl/pubs/00818040.pdf>
- [112] G. Lujanienė, P. Beneš, K. Štamberg, K. Jokšas, I. Kulakauskaitė, Pu and Am sorption to the Baltic Sea bottom sediments, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 295 (2013) 1957–1967. doi: 10.1007/s10967-012-2281-1.
- [113] M.A. Ashraf, S.Akib, M. Jamilmaah, I. Yusoff, K.S. Balkhair. Cesium-137: Radio-Chemistry, Fate, and Transport, Remediation, and Future Concerns, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 44 (2014) 1740-1793. doi:10.1080/10643389.2013.790753
- [114] D.R. Strong, 2008. Food Chains and Food Webs, In S.E.Jørgensen, B.D. Fath (Eds), *Encyclopedia of Ecology*, Academic Press, , Pages 1627-1636. doi:10.1016/B978-008045405-4.00497-3.
- [115] P. Paquin, A.Redman, A. Ryan, R. Santore, 2011. 9 - Modeling the Physiology and Toxicology of Metals, In C.M. Wood, A.P. Farrell, C.J. Brauner, *Fish Physiology*, Academic Press, 31, Part B, 429-484, doi:10.1016/S1546-5098(11)31031-X.
- [116] R. Právělie, Nuclear weapons tests and environmental consequences: a global perspective. *Ambio.* 43(6) (2014) 729-744. doi:10.1007/s13280-014-0491-1.
- [117] K.G. Andersson, J. Roed, The behaviour of chernobyl 137Cs, 134Cs and 106Ru in undisturbed soil: Implications for external radiation, *J. Environ. Radioact.* 22(3) (1994) 183-196. doi:10.1016/0265-931X(94)90080-9.
- [118] Y. Mahara, Storage and Migration of Fallout Strontium-90 and Cesium-137 for Over 40 Years in the Surface Soil of Nagasaki, *J. Environ, Qual.* 22(4) (1993). 722. doi:10.2134/jeq1993.00472425002200040013
- [119] A. Rigol, M. Vidal, E. Rauret, C.A. Shand, M.V. Cheshire, Competition of organic and mineral phases in radiocesium partitioning in organic soils of Scotland and the area near Chernobyl. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 663-669. https://www.academia.edu/18508711/Competition_of_Organic_and_Mineral_Phases_in_Radiocesium_Partitioning_in_Organic_Soils_of_Scotland_and_the_Area_near_Chernobyl.
- [120] A. Rigol, M. Vidal, G.Rauret, An overview of the effect of organic matter on soil-radiocaesium interaction: implications in root uptake. *J.*

- Environ. Radioact. 58 (2002) 191-216. doi:10.1016/s0265-931x(01)00066-2.
- [121] S. Staunton, C. Dumat, A. Zsolnay, Possible Role of Organic Matter in Radiocaesium Adsorption in Soils. *J. Environ. Radioact.* 58 (2002) 163–173.
- [122] C.A. Shand, K. Rosén, K. Thored, R. Wendler, S. Hillier, Downward Migration of Radiocaesium in Organic Soils across a Transect in Scotland. *J. Environ. Radioact.* 115 (2013) 124–133.
- [123] N. Yamaguchi, Y. Takata, K. Hayashi, Behavior of Radiocaesium in Soil-Plant Systems and Its Controlling Factor. *Bull. Natl. Inst. Agro-Environ. Sci.* 31 (2012) 75–129.
- [124] I. Konopleva, E. Klemt, A. Konoplev, G. Zibold, Migration and bioavailability of ¹³⁷Cs in forest soil of southern Germany, *J. Environ. Radioact.* 100(4) (2009) 315-321, doi:10.1016/j.jenvrad.2008.12.010.
- [125] M. H. Bradbury, B. Baeyens, A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks, *J. Contam. Hydrol.*, 42(2) (2000) 141–163. doi:10.1016/S0169-7722(99)00094-7.
- [126] X. Yin, X. Wang, H. Wu, H. Takahashi, Y. Inaba, T. Ohnuki, K. Takeshita, Effects of NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, and Ca²⁺ on the Cesium Adsorption/Desorption in Binding Sites of Vermiculitized Biotite, *Environ. Sci. Technol.* 51(23) (2017) 13886–13894. doi:10.1021/acs.est.7b04922.
- [127] B.L. Sawhney, Kinetics of Cesium Sorption by Clay Minerals. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 30(5) (1966) 565-569. doi:10.2136/sssaj1966.03615995003000050013x.
- [128] K. P. Chang, C.N. Hsu, H. Tamaki (1993) Basic Study of ¹³⁷Cs Sorption on Soil, *J. Nucl. Sci. Technol.* 30(12) 1243-1247, doi:10.1080/18811248.1993.9734618.
- [129] K. Hirose, Y. Igarashi, M. Aoyama, Analysis of the 50-year records of the atmospheric deposition of long-lived radionuclides in Japan. *Appl. Radiat. Isot.* 66 (2008) 1675—1678. doi:10.1016/j.apradiso.2007.09.019.
- [130] D. Ray, P. Leary, F. Livens, N. Gray, K. Morris, K.A. Law, A.J. Fuller, L.Abrahamson-Mills, J. Howe, K. Tierney, G.Muir, G.T.W. Law, Controls on anthropogenic radionuclide distribution in the Sellafield-impacted Eastern Irish Sea, *Sci. Tot. Environ.* 743 (2020) 140765. doi:10.1016/j.scitotenv.2020.140765.

- [131] M. Onodera, A. Kirishima, S. Nagao, K. Takamiya, T. Ohtsuki, D. Akiyama, N. Sato, Desorption of radioactive cesium by seawater from the suspended particles in river water. *Chemosphere*. 185 (2017) 806–815. doi:10.1016/j.chemosphere.2017.07.078.
- [132] H. Tsukada, H. Hasegawa, S. Hisamatsu, S. Yamasaki, Transfer of ¹³⁷Cs and stable Cs from paddy soil to polished rice in Aomori, Japan. *J. Environ. Radioact.* 59 (2002) 351–363.
- [133] H. Tsuji, Y. Ishii, M. Shin, K. Taniguchi, H. Arai, M. Kurihara, T. Yasutaka, T. Kuramoto, T. Nakanishi, S. Lee, T. Shinano, Y. Onda, S. Hayashi, Factors controlling dissolved ¹³⁷Cs concentrations in east Japanese Rivers, *Sci. Total Environ.* 697 (2019) 134093, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.134093.
- [134] I. Foster, T. Mighall, H. Proffitt, D. Walling, P. Owens, Post-depositional ¹³⁷Cs Mobility in the Sediments of Three Shallow Coastal Lagoons, SW England, *J. Paleolimnol.* 35 (2006) 881-895. doi:10.1007/s10933-005-6187-6.
- [135] A.J. Fuller, S. Shaw, C.L. Peacock, D. Trivedi, J.S. Small, L.G. Abrahamsen, I.T. Burke, Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment, *Appl. Geochemistry*. 40 (2014) 32-42. doi:10.1016/j.apgeochem.2013.10.017.
- [136] A.N. Mucciardi, I.J. Booker, E.C. Orr, D. Cleveland, Statistical investigation of the mechanics controlling radionuclide sorption, part II, WISAP Task 4, Vol. PNL-SA-7352, pp. 334-425, 1978.
- [137] B. Torstenfelt, K. Andersson, B. Allard, Sorption of strontium and cesium on rocks and minerals, *Chem. Geol.* 36(1) (1982) 123-137. doi:10.1016/0009-2541(82)90042-0.
- [138] J.T. Smith, R.N.J. Comans, D.G. Ireland, L. Nolan, J. Hilton, Experimental and in situ study of radiocaesium transfer across the sediment–water interface and mobility in lake sediments. *Appl. Geochemistry*. 15(6) (2000) 833-848. doi:10.1016/S0883-2927(99)00095-5.
- [139] R.N.J. Comans, D.E. Hockley, Kinetics of cesium sorption on illite, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56(3) (1992) 1157-1164, doi:10.1016/0016-7037(92)90053-L.
- [140] E.E. Blackand, K.O. Buesseler, Spatial variability and the fate of cesium in coastal sediments near Fukushima, Japan, *Biogeosciences*. 11 (2014) 5123–5137, doi:10.5194/bg-11-5123-2014.
- [141] X. Xiong, F. Stagnitti, G. Allinson, N. Turoczy, P. Li, M. LeBlanc, M. A. Cann, S.H. Doerr, T.S. Steenhuis, J. Parlange, G. de Rooij, C.J.

- Ritsema, L.W. Dekker, Effects of clay amendment on adsorption and desorption of copper in water repellent soils. *Aust. J. Soil Res.* 43 (2005) 397-402. doi:10.1071/SR04088.
- [142] N. Yoshida, Y. Takahashi, Land-Surface Contamination by Radionuclides from the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant Accident, *Elements*. 8 (2012) 201–206. doi:10.2113/gselements.8.3.201.
- [143] K. Aquilonius, Long-term distribution of Cs-137 in freshwater ecosystem and the effect of bioturbation on leakage of Cs-137 from the sediments, Degree project thesis in Systems Ecology, 1995, Department of Systems Ecology, Stockholm, Sweden.
- [144] N. Tarasiuk, A. Moisejenkova, E. Koviagina, R. Karpicz, N. Astrauskiene, On the radiocesium behavior in a small humic lake (Lithuania), *Nukleonika* 54(3), 211-220 (2009).
- [145] W.S. Chen, C. H. Lee , Y.F. Chung, K.W. Tien, Y.J. Chen, Y.A. Chen, Recovery of Rubidium and Cesium Resources from Brine of Desalination through t-BAMBP Extraction, *Metals*. 10 (2020) 607. doi:10.3390/met10050607.
- [146] M. Abtahi, Y. Fakhri, M. Sarafraz, H. Keramati, G. OliveriConti, M. Ferrante, N. Amanidaz, R. Hosseini Pouya, B. Moradi, Z. Baninameh, Removal of cesium through adsorption from aqueous solutions: A systematic review. *J. Adv. Environ. Health Res.* 6(2) (2018) 96-106. doi: 10.22102/jaehr.2018.104959.1048.
- [147] P.A. Haas, A Review of Information on Ferrocyanide Solids for Removal of Cesium from Solutions, *Sep. Sci. Technol.* 28 (1993) 2479-2506. doi:10.1080/01496399308017493.
- [148] F.M. Mekhail, G.S. Ibrahim, H.F. Aly, Chemical Precipitation of Caesium from Simulated Medium Active Waste with Hexacyanocobaltate(III) Salts. *Radiochim. Acta.* 42(1) (1987) 53-56. doi:10.1524/ract.1987.42.1.53.
- [149] R. Ishihara, K. Fujiwara, T. Harayama, Y. Okamura, S. Uchiyama, M. Sugiyama, T. Someya, W. Amakai, S. Umino, T. Ono, A. Nide, Y. Hirayama, T. Baba, T. Kojima, D. Umeno, K. Saito, S. Asai, T. Sugo, Removal of Cesium Using Cobalt-Ferrocyanide-Impregnated Polymer-Chain-Grafted Fibers, *J. Nucl. Sci. Technol.* 48(10) (2011) 1281-1284, doi:10.1080/18811248.2011.9711817.
- [150] Y. Okamura, K. Fujiwara, R. Ishihara, T. Sugo, T. Kojima, D. Umeno, K. Saito, Cesium removal in freshwater using potassium cobalt

- hexacyanoferrate-impregnated fibers, *Radiat. Phys Chem.* 94 (2014) 119-122. doi:10.1016/j.radphyschem.2013.04.011.
- [151] Y. Park, W. Shin, S. Choi, Sorptive removal of cobalt, strontium and cesium onto manganese and iron oxide-coated montmorillonite from groundwater, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 292(2) (2012) 837-852. doi:10.1007/s10967-011-1527-7.
- [152] K. Terada, H. Hayakawa, K. Sawada, T. Kiba, Silica gel as a support for inorganic ion-exchangers for the determination of caesium-137 in natural waters, *Talanta.* 17(10) (1970) 955-963. doi:10.1016/0039-9140(70)80138-2.
- [153] H.M. Yang, J.R. Hwang, D.Y. Lee, K.B. Kim, C.W. Park, H.R. Kim, K.W. Lee, Eco-friendly one-pot synthesis of Prussian blue-embedded magnetic hydrogel beads for the removal of cesium from water. *Sci. Rep.* 8 (2018)11476. doi:10.1038/s41598-018-29767-y.
- [154] P. Rauwel, E. Rauwel, Towards the Extraction of Radioactive Cesium-137 from Water via Graphene/CNT and Nanostructured Prussian Blue Hybrid Nanocomposites: A Review. *Nanomaterials.* 9(5) (2019) 682. doi:10.3390/nano9050682.
- [155] J. Qiao, X. Hou, M. Miró, P. Roos, Determination of plutonium isotopes in waters and environmental solids: A review, *Anal. Chim. Acta.* 652 (2009) 66–84. doi:10.1016/j.aca.2009.03.010.
- [156] K.M. Wong, G.S. Brown, V.E. Noshkin, A rapid procedure for plutonium separation in large volumes of fresh and saline water by manganese dioxide coprecipitation, *J. Radioanal. Chem.* 42 (1978) 7-15. doi:10.1007/BF02520621.
- [157] M. Eriksson, E. Holm, P. Roos, H. Dahlgard, Distribution and flux of ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{137}Cs and ^{210}Pb to high arctic lakes in the Thule district (Greenland), *J. Environ. Radioact.* 75 (2004) 285–299. doi:10.1016/j.jenvrad.2003.12.007.
- [158] Q.J. Chen, A. Aarkrog, S.P. Nielsen, H. Dahlgard, H. Nies, Y. Yu, K. Mandrup, Determination of plutonium in environmental samples by controlled valence in anion exchange. *Risø-M; No. 2856.* <https://backend.orbit.dtu.dk/ws/portalfiles/portal/7783868/RISOM2856.pdf>.
- [159] A.E. Eroglu, C.W. McLeod, K.S. Leonard, D. McCubbin, Determination of plutonium in seawater using co-precipitation and inductively coupled plasma mass spectrometry with ultrasonic nebulisation, *Spectrochim. Acta B. Atomic Spectroscopy.* 53 (1998) 1221–1233.

- [160] F.E. Soetaredjo, A. Kurniawan, L.K. Ong, D.R. Widagdyo, S. Ismadji, Investigation of the continuous flow sorption of heavy metals in a biomass-packed column: revisiting the Thomas design model for correlation of binary component systems, *RSC Adv.* 4 (2014) 52856–52870. doi:10.1039/C4RA06425A.
- [161] L. Ping, Y. Zhuoxin, L. Jianfeng, J. Qiang, D. Yaofang, F. Qiaohui, W. Wangsuo, The immobilization of U (VI) on iron oxyhydroxides under various physicochemical conditions, *Environ. Sci. Processes Impact.* 16 (2014) 2278–2287. doi:10.1039/C4EM00301B.
- [162] G. Koulouris, B. Slowikowski, R. Pilvio, T. Bostrom, M. Bickel, Pre-concentration of actinoids from waters: a comparison of various sorbents, *Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000) 279-287. doi:10.1016/s0969-8043(00)00187-1.
- [163] T. Sangvanich, V. Sukwarotwatb, R.J. Wiacek et al., Selective capture of cesium and thallium from natural waters and simulated wastes with copper ferrocyanide functionalized mesoporous silica, *J. Hazard. Mater.* 182 (2010) 225–231. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.019.
- [164] J.D. Begg, M. Zavarin, S.J. Tumey, A.B. Kersting, Plutonium sorption and desorption behavior on bentonite, *J. Environ. Radioact.* 141 (2015) 106-114. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.12.002.
- [165] I.S. Shaban, V. Mikulaj, Sorption-desorption of radiocesium on various sorbents in presence of humic acid, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 208(2) (1996) 593-603. doi:10.1007/bf02040075.
- [166] R.M. Agarwal, K. Singh, Heavy metal removal from wastewater using various adsorbents: a review, *J. Water Reuse Desal.* 7(4) (2017) 387–419. doi:10.2166/wrd.2016.104.
- [167] A. Hussain, S.Madan, R. Madan, 2021. Removal of Heavy Metals from Wastewater by Adsorption, *Heavy Metals - Their Environmental Impacts and Mitigation*, In: M.K. Nazal, H. Zhao, (Eds), IntechOpen, doi:10.5772/intechopen.95841.
- [168] V.V. Kusumkar, M. Galamboš, E. Viglašová, M. Daňo, J. Šmelková, Ion-imprinted polymers: synthesis, characterization, and adsorption of radionuclides, *Materials.* 14 (2021) 1083. doi:10.3390/ma14051083.
- [169] R. Reshmy, E. Philip, A. Madhavan, A. Pugazhendhi, R. Sindhu, R. Sirohi, M.K. Awasthi, A. Pandey, P. Binod, Nanocellulose as green material for remediation of hazardous heavy metal contaminants, *J. Hazard. Mater.* 424 Part B (2022) 127516. doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127516.

- [170] J. Wang, C. Chen, Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.* 27 (2009) 195–226. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.11.002.
- [171] J. Wang, C. Chen, Chitosan-based biosorbents: Modification and application for biosorption of heavy metals and radionuclides, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 129–141. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.110.
- [172] J. Wang, S. Zhuang, Y. Liu, Metal hexacyanoferrates-based adsorbents for cesium removal, *Coord. Chem. Rev.* 374 (2018) 430–438. doi:10.1016/j.ccr.2018.07.014.
- [173] J. Wang, S. Zhuang, Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 18 (2019) 231–269. doi:10.1007/s11157-019-09499-9.
- [174] J. Wang, S. Zhuang, Cesium separation from radioactive waste by extraction and adsorption based on crown ethers and calixarenes, *Nucl. Eng. Technol.* 52(2) (2020) 328–336. doi:10.1016/j.net.2019.08.001.
- [175] L. Xu, J. Wang, The application of graphene-based materials for the removal of heavy metals and radionuclides from water and wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 47(12) (2017) 1042–1105. doi:10.1080/10643389.2017.1342514.
- [176] S. Babel, T.A. Kurniawan, Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review. *J. Hazard. Mater.* 97 (2003) 219–243. doi:10.1016/S0304-3894(02)00263-7.
- [177] B. Lukšienė, Z. Žukauskaitė, N. Tarasiuk, E. Maceika, V. Filistovič, Š. Buivydas, L. Nedzveckienė, D. Jasinevičienė, Investigation of ¹³⁷Cs and plutonium isotope sorption–desorption in bio- and synthetic materials, *Lith. J. Phys.* 56(2) (2016) 111–123. doi:10.3952/physics.v56i2.3307.
- [178] C. Thammawong, P. Opaprakasit, P. Tangboriboonrat, P. Sreearunothai, Prussian blue-coated magnetic nanoparticles for removal of cesium from contaminated environment, *J. Nanopart. Res.* 15 (2013) 1689. doi:10.1007/s11051-013-1689-z.
- [179] G. Lujanienė, S. Meleshevych, V. Kanibolotskyy, J. Šapolaitė, V. Strelko, V. Remeikis, O. Oleksienko, K. Ribokaitė, T. Ščiglo, Application of inorganic sorbents for removal of Cs, Sr, Pu and Am from contaminated solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 282 (2009) 787–791. doi:10.1007/s10967-009-0170-z.
- [180] J. La Rosa, W. Burnett, S.H. Lee, I. Levy, J. Gastaud, P.P. Povinec, Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples

- using extraction chromatography and sorbents, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 248(3) (2001) 765–770. doi:10.1023/a:1010661232765.
- [181] G. Lujanienė, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, K. Mažeika, and S. Motiejūnas, Retention of cesium, plutonium and americium by engineered and natural barriers, *Czech J. Phys.* 56 (2006) D103–D110. doi:10.1007/s10582-006-1005-6.
- [182] M. Galambos, P. Suchanek, O. Roszkopfova, Sorption of anthropogenic radionuclides on natural and synthetic inorganic sorbents, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 293 (2012) 613–633. doi:10.1007/s10967-012-1717-y.
- [183] D. Park, Y.-S. Yun, J.M. Park, The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15(1) (2010) 86–102. doi:10.1007/s12257-009-0199-4.
- [184] M. Fomina, G. M. Gadd, Biosorption: current perspectives on concept, definition and application, *Bioresour. Technol.* 160 (2014) 3-14. doi:10.1016/j.biortech.2013.12.102.
- [185] L. Ansonė, M. Klavins, L. Eglite, Use of peat-based sorbents for removal of arsenic compounds, *Cent. Eur. J. Chem.* 11(6) (2013) 988-1000. doi:10.2478/s11532-013-0229-0.
- [186] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1061–1085. doi:10.1016/j.biortech.2005.05.001.
- [187] P.D. Nemade, A.M. Kadam, H.S. Shankar, Adsorption of arsenic from aqueous solution on naturally available red soil. *J. Environ. Biol.* 30(4) (2009) 499-504.
- [188] J. Wang, C. Chen, Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: a review. *Biotechnol. Adv.* 24(5) (2006) 427-51. doi:10.1016/j.biotechadv.2006.03.001.
- [189] Z. Wang, J. Coa, J. Wang, Pyrolytic characteristics of pine wood in a slowly heating and gas sweeping fixed-bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 84(2) (2009) 179-184. doi:10.1016/j.jaap.2009.02.001.
- [190] K. Vijayaraghavan, Y.-S. Yun, Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol. Adv.* 26(3) (2008) 266-291, doi:10.1016/j.biotechadv.2008.02.002.
- [191] A. Bhatnagar, V.J.P. Vilar, C.M.S. Botelho, R.A.R. Boaventura, Coconut-based biosorbents for water treatment - A review of the recent literature, *Adv. Colloid. Interface Sci.* 160(1–2) (2010) 1-15. doi:10.1016/j.cis.2010.06.011.
- [192] K. Johari, N. Saman, S.T. Song, C.S. Chin, H. Kong, H. Mat, Adsorption enhancement of elemental mercury by various surface

- modified coconut husk as eco-friendly low-cost adsorbents. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 109 (2016) 45-52. doi:10.1016/j.ibiod.2016.01.004
- [193] X. Ma, F. Ouyang, Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation, *Appl. Surf. Sci.* 268 (2013) 566– 570. doi:10.1016/j.apsusc.2013.01.009.
- [194] J. Marešová, M. Pipíška, M. Rozložník, M. Horník, L. Remenárová, J. Augustín, Cobalt and strontium sorption by moss biosorbent: Modeling of single and binary metal systems, *Desalination.* 266 (2011) 134–141. doi:10.1016/j.desal.2010.08.014.
- [195] D. Mohan, C.U. Jr. Pittman, M. Bricka, F. Smith, B. Yanceyd, J. Mohammad, P.H. Steele, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, H. Gong, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 57–73. doi:10.1016/j.jcis.2007.01.020.
- [196] R. Saint-Fort ,Sulfolane attenuation by surface and subsurface soil matrices, *J. Environ. Sci. Health A. Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 41(6, (2006) 1211-1231. doi:10.1080/10934520600623109.
- [197] Y-H. Kim, S. Yiacoumi, C. Tsouris, Surface charge accumulation of particles containing radionuclides in open air, *J. Environ. Radioact.* 143 (2015) 91-99. doi:10.1016/j.jenvrad.2015.02.017.
- [198] M. Konstantinova, B. Lukšienė, N. Tarasiuk, E. Maceika, Estimation of Cs isotope accumulation by litter, moss and grass in Lithuania attributed to the Fukushima Daiichi NPP accident, *J. Geochem. Explor.* 174 (2017) 159-163. doi:10.1016%2Fj.gexplo.2015.11.001.
- [199] D.S. Orlov, L.K. Sadovnikova, 2005. Soil organic matter and protective functions of humic substances in the biosphere, *In* I.V. Perminova, K. Hattfield, N. Hertkorn (Eds), *Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From theory to practice.* NATO Science Series IV Earth and Environmental Science. Vol. 52. p. 37–52.
- [200] V. Menon, M. Rao, Trends in bioconversion of lignocellulose: biofuels, platform chemicals and biorefinery concept, *Prog. Energ. Comb. Sci.* 38 (2012) 522–550. doi:10.1016/j.peccs.2012.02.00.
- [201] K.R. Cui, L. Ballinas-Casarrubias, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, J.C. Robles-Venzor, G. González-Sánchez, Cellulose recovery from *Quercus* sp. sawdust using Ethanosolv pretreatment, *Biomass Bioenerg.* 111 (2018) 114-124. doi:10.1016/j.biombioe.2018.02.004.

- [202] T. Akar, S. Tunali, Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb(II) and Cu(II) ions from an aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 1780-1787. doi:10.1016/j.biortech.2005.09.009.
- [203] S. Mishra, D. Tiwari, Inorganic ion exchangers in radioactive waste management, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 253(3) (2002) 421-426. doi:10.1023/A:1020469419766.
- [204] G.O. El-Sayed, M.M. Yehia, A.A. Asaad, Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resour. Ind.* 7-8 (2014) 66–75. doi:10.1016/j.wri.2014.10.001.
- [205] M. Fan, W. Marshall, D. Daugaard, R.C. Brown, Steam activation of chars produced from oat hulls and corn stover, *Bioresour. Technol.* 93 (2004) 103–107. doi:10.1016/j.biortech.2003.08.016.
- [206] P.C.C. Faria, J.J.M. Orfao, M.F.R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.* 38 (2004) 2043–2052. doi:10.1016/j.watres.2004.01.034.
- [207] B.S. Girgi, S.S. Yunis, A.M. Soliman, Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation, *Mater. Lett.* 57 (2002) 164–172. doi:10.1016/S0167-577X(02)00724-3
- [208] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad, Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 819–825. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.07.049.
- [209] R.S. Sidhu, A robust procedure for the determination of plutonium and americium in seawater, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 256(3) (2003) 501-504. doi:10.1023/a:1024555901014.
- [210] H.N. Hamad, S. Idrus, Recent Developments in the Application of Bio-Waste-Derived Adsorbents for the Removal of Methylene Blue from Wastewater: A Review, *Polymers.* 14 (2022) 783. doi:10.3390/polym14040783.
- [211] D. Mohan, C.U. Pittman M. Jr. Bricka, F. Smith, B. Yanceyd, J. Mohammad, P.H. Steele, M.F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano, H. Gong, Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production. *J. Colloid Interface Sci.* 310 (2007) 57–73. doi:10.1016/j.jcis.2007.01.020.
- [212] L. Taghavi, I. Nasseh, B. Barikbin, N. Nasseh, Analysis of carbonated biosorbents application in heavy metal removal from synthetic

- wastewater, *Ann. Mil. Health. Sci. Res.* 14(2) (2016) 56-64. <https://brieflands.com/articles/amhsr-11360.pdf>.
- [213] Y. Bulut, Z. Tez, Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption, *J. Environm. Sci.* 19 (2007) 160–166. doi:10.1016/S1001-0742(07)60026-6.
- [214] M. Ghaedi, J. Tashkhourian, A.A. Pebdani, B. Sadeghian, F.N. Ana Equilibrium, kinetic and thermodynamic study of removal of reactive orange 12 on platinum nanoparticle loaded on activated carbon as novel adsorbent, *Korean J. Chem. Eng.* 28(12) (2011) 2255-2261. doi:10.1007/s11814-011-0142-1.
- [215] A. Shukla, Y-H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water. *J. Hazard. Mater. B95* (2002) 137–152. doi:10.1016/s0304-3894(02)00089-4.
- [216] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 77–85. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.095.
- [217] L. Taghavi, I. Nasseh, B. Barikbin, N. Nasseh, Analysis of Carbonated Biosorbents Application in Heavy Metal Removal from Synthetic Wastewater, *Ann. Mil. Health. Sci. Res.* 14(2) (2016) 56-64 <https://brieflands.com/articles/amhsr-11360.pdf>.
- [218] A.F. Seliverstov, S.V. Trifonova, I.G. Tananaev, B.G. Ershov, B.F. Myasoedov, Sorption of Pu and Np on chitin-containing materials from strongly alkaline solutions, *Radiochem.* 48(4) (2006) 384-386. doi: 10.1134/S1066362206040138.
- [219] S.M. Yakout, S.S. Metwally, T. El-Zakla, Uranium sorption onto activated carbon prepared from rice straw: Competition with humic acids, *Appl. Surf. Sci.* 280 (2013) 745–750. doi:10.1016/j.apsusc.2013.05.055.
- [220] G. Koulouris, B. Slowikowski, R. Pilvio, T. Bostrom, M. Bickel, Pre-concentration of actinoids from waters: a comparison of various sorbents, *Appl. Radiat. Isot.* 53 (2000) 279-287. doi:10.1016/s0969-8043(00)00187-1.
- [221] S.A. Perevalov, N.P. Molochnikova, Sorption of Pu in various oxidation states onto multiwalled carbon nanotubes, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 281 (2009) 603–608. doi:10.1007/s10967-009-0003-0.
- [222] P. Lukfč, N. Patzeltova, M. Foldesova, Uptake of plutonium from nuclear waste water by natural and chemically modified sorbents, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242(1) (1999) 231-233. doi: 10.1007/BF02345927.

- [223] M.J. DeMarco, A.K. SenGupta, J.E. Greenleaf, Arsenic removal using polymeric/inorganic hybrid sorbent, *Water Res.* 37 (2003) 164–176. doi:10.1016/S0043-1354(02)00238-5.
- [224] B. Glaser, J. Lehmann, W. Zech, Ameliorating physical and chemical properties of highly weathered soils in the tropics with charcoal: a review. 35 (2002) 219–230. doi:10.1007/s00374-002-0466-4.
- [225] J.M. Novak, I. Lima, B. Xing, J.W. Gaskin, C. Steiner, K.C. Das, M. Ahmenda, D. Rehrach, D.W. Watts, W.J. Busscher, H. Schomberg, Characterization of designer biochar produced at different temperatures and their effects on loamy sand, *Ann. Environ. Sci.* 3 (2009) 195–206. <https://openjournals.neu.edu/aes/journal/article/view/v3art5/v3p195-206>.
- [226] M. Ahmad, A.U. Rajapaksha, J.E. Lim, M. Zhang, N. Bolan, D. Mohan, M. Withanage, S.S. Lee, Y.S. Ok, Biochar as adsorbent for contaminant management in soil and water: a review. *Chemosphere.* 99 (2014) 19–33. doi:10.1016/j.chemosphere.2013.10.071.
- [227] M. Riazi, A.R. Keshtkar, M.A. Moosavian, Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions: equilibrium and dynamic modeling, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 301(2) (2014) 493–503. doi:10.1007/s10967-014-3129-7.
- [228] S. Dahaan, N. Al-Ansari, S. Knutsson, Influence of Groundwater Hypothetical Salts on Electrical Conductivity, Total Dissolved Solids. *Engineering*, 8 (2016) 823-830. doi:10.4236/eng.2016.811074.
- [229] O. Heiri, A.F. Lotter, G. Lemcke, Loss on ignition as a method for estimating organic and carbonate content in sediments: reproducibility and comparability of results, *J. Paleolimnol.* 25 (2001) 101–110. <https://www.semanticscholar.org/paper/Loss-on-ignition-as-a-method-for-estimating-organic-Heiri-Lotter/fada278fd8f59be3a11528c9a8aac9f3c0190f3c>.
- [230] G.O. El-Sayed, M.M. Yehia, A.A. Asaad, Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid, *Water Resour. Ind.* 7-8 (2014) 66–75. doi:10.1016/j.wri.2014.10.001.
- [231] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, *Environ. Chem. Lett.* 7 (2009) 79–84. <https://doi.org/10.1007/s10311-008-0139-0>
- [232] Y. Al-Degs, M. Khraisheh, S. Allen, M. Ahmad, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent, *Water Res.* 34 (2000) 927–935. doi:10.1016/S0043-1354(99)00200-6

- [233] Quantachrome Instruments. Characterizing Porous Materials and Powders Autosorb iQ and ASiQwin Gas Sorption System. Operating Manual. Version 2.0. P/N 05098-2.0 Rev B. (Boynton Beach, 2009–2011).
- [234] N. Tarasiuk, B. Lukšienė, E. Maceika, V. Filistovičius, Z. Žukauskaitė, L. Nedzveckienė, Š. Buivydas, Study of the formation of the primary ¹³⁷Cs vertical profile in the organic matter-rich sediments, *J. Environ. Radioact.* 177 (2017) 206-217.
- [235] J.M. Wells, D.H. Brown Ionic control of intracellular and extracellular Cd uptake by the moss *Rhytidiadelphus squarrosus* (Hedw.) Warnst. *New Phytol.* 116(3) (1990) 541-553 doi:10.1111/j.1469-8137.1990.tb00538.x
- [236] <https://archive.epa.gov/water/archive/web/html/vms59.htm> [Žiūrėta 2021.11.17.]
- [237] N.H. Omer, (2020). Water Quality Parameters. In J.K. Summers (Ed) *Water Quality - Science, Assessments and Policy.* <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.89657>
- [238] <https://waterontheweb.org/under/waterquality/conductivity.html> [Žiūrėta 2021.11.17.]
- [239] M.G. Khublaryan, 2009. Types and properties of water, Volume II, Eolss Publishers Co. Ltd, Oxford, United Kingdom, pp. 56.
- [240] N. Tarasiuk, E. Koviuzina, V. Kubarevičienė, On seasonal variations of radiocesium speciation in the surface sediments of Lake Juodis, Lithuania, *J. Environ. Radioact.* 99(1) (2008) 199–210. doi:10.1016/j.jenvrad.2007.10.014.
- [241] A. Moisejenkova, N. Tarasiuk, E. Koviuzina, E. Maceika, A. Girgždys, ¹³⁷Cs in Lake Tapeliai, Lithuania. *Lith. J. Phys.* 52(3) (2012) 238–252. <https://www.lmaleidykla.lt/ojs/index.php/physics/article/download/2476/1330/>.
- [242] M. Pal, N. Samal, P.K. Roy, M.B. Roy, Electrical Conductivity of Lake Water as Environmental Monitoring – A Case study of Rudrasagar Lake. *J. Environ. Sci. Toxicol. Food Technol.* 9(3) (2015) 66-71. doi.10.9790/2402-09316671.
- [243] T. Joniak, M. Kraska, P. Klimasyk, The Influence of Ring Moss Bog on Variability of Water Chemistry of Small Humic Lakes. In *Proceedings of Taal 2007: The 12th World Lake Conference* (vol. 378, p. 381). doi:10.13140/RG.2.2.20681.29288.
- [244] V. Vickackaitė, S. Tautkus, R. Kazlauskas, Determination of heavy metals in natural waters by flame atomic absorption

- spectrometry, *Chern. Anal. (Warsaw)*, 41 (1996) 483-488. <http://beta.chem.uw.edu.pl/chemanal/PDFs/1996/CHAN1996V0041P00483.pdf>.
- [245] E. De Hoffmann, V. Stroobant, 2007. *Mass spectrometry: principles and applications*. Third edition. John Wiley & Sons. 512 p.
- [246] A. Dąbrowski, Z. Hubicki, P. Podkościelny, E. Robens, Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method, *Chemosphere*, 56(2) (2004) 91-106. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.03.006.
- [247] Lietuvos respublikos aplinkos ministro įsakymas, Dėl nuotekų tvarkymo reglamento patvirtinimo, 2006 m. gegužės 17 d. Nr. DI-236, Vilnius, pakeitimai reglamento LR aplinkos ministro 2009 m. liepos 3 d. įsakymu Nr. D1-386.
- [248] S. Riemersma, J. Little, G. Ontkean, T. Moskal-Hébert, 2006. Phosphorus sources and sinks in watersheds: A review. In *Alberta Soil Phosphorus Limits Project*. Vol. 5: Background information and reviews. Alberta Agriculture, Food and Rural Development, Lethbridge, Alberta, Canada.
- [249] D.J. Randall, T.K.N. Tsui, Ammonia toxicity in fish. *Mar. Pollut. Bull.* 45 (2002)17–23. doi:10.1016/s0025-326x(02)00227-8.
- [250] A.K. Sinha, H.J. Liew, M. Diricx, R. Blust, G. De Boeck, The interactive effects of ammonia exposure, nutritional status and exercise on metabolic and physiological responses in gold fish (*Carassius auratus* L.). *Aquat. Toxicol.* 109 (2012) 33–46. doi:10.1016/j.aquatox.2011.11.002.
- [251] C.H. Cheng, F.F. Yang, R.Z. Ling, S.A. Liao, Y.T. Miao, C.X. Ye, A.L. Wang, Effects of ammonia exposure on apoptosis, oxidative stress and immune response in pufferfish (*Takifugu obscurus*). *Aquat. Toxicol.* 164 (2015) 61–71. doi:10.1016/j.aquatox.2015.04.004.
- [252] E. Rikmann, I. Zekker, T. Tenno, A. Saluste, T. Tenno, Inoculum-free start-up of biofilm- and sludge-based deammonification systems in pilot scale. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 15 (2018)133–148. doi: 10.1007/s13762-017-1374-3.
- [253] <https://www.archive-water-research.net/index.php/phosphates> [Žiūrėta 2021.11.17.]
- [254] https://www.usgs.gov/mission-areas/water-resources/science/nutrients-and-eutrophication?qt-science_center_objects=0#qt-science_center_objects [Žiūrėta 2021.11.18.]

- [255] A. Lerman, D.M. Imboden, J.R. Gat, 1995. *Physics and Chemistry of Lakes*, 2nd edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, p. 333. doi:10.1007/978-3-642-85132-2 G.N.
- [256] G.N. Pshinko, L.N. Puzyrnaya, S.A. Kobets, V.M. Fedorova, A.A. Kosorukov, V.Ya. Demchenko, Layered double hydroxide of Zn and Al, intercalated with hexacyanoferrate(II) ions, as a sorbent for removing cesium radionuclides from aqueous solutions, *Radiochem.* 57(3) (2015) 259–265. doi:10.1134/S1066362215030066.[in Russian].
- [257] M.E. Argun, S. Dursun, C. Ozdemir, M. Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 77–85. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.095.
- [258] I. Gaballah, G. Kilbertus, Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks, *J. Geochem. Explor.* 62 (1998) 241–286. doi:10.1016/S0375-6742(97)00068-X.
- [259] D. Kołodyńska, M. Gęca, I.V. Pylypchuk, Z. Hubicki. Development of New Effective Sorbents Based on Nanomagnetite, *Nanoscale Res. Lett.* 11(1) (2016) 152. doi:10.1186/s11671-016-1371-3.
- [260] S.R. Shukla, S.P. Roshan, Removal of Pb(II) from solution using cellulose-containing materials, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 (2005) 176–183. doi: 10.1002/jctb.1176.
- [261] J.P. Coates. *A Practical (2000). Approach to the Interpretation of Infrared Spectra In: R.A. Meyers (Ed.), Encyclopedia of Analytical Chemistry*, J. Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, pp. 10815-10837.
- [262] Y. Horikawa, S. Hirano, A. Mihashi, Y.Kobayashi, S. Zhai, J. Sugiyama, Prediction of Lignin Contents from Infrared Spectroscopy: Chemical Digestion and Lignin/Biomass Ratios of *Cryptomeria japonica*, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 188 (2019) 1066–1076. doi:10.1007/s12010-019-02965-8.
- [263] Z. Kovacova, S. Demcak, M. Balintova, C. Pla, I. Zinicovscaia, Influence of wooden sawdust treatments on Cu(II) and Zn(II) removal from water. *Materials.* 13 (2020) 3575. doi:10.3390/ma13163575.
- [264] Z. Movasaghi, S. Rehman, I. Rehman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues, *Appl. Spectrosc. Rev.* 43 (2008) 134-179. doi:10.1080/05704920701829043.
- [265] P. Rodríguez-Lucena, J.J. Lucena, L. Hernández-Apaolaza, Relationship between the structure of Fe-Lignosulfonate complexes determined by FTIR spectroscopy and their reduction by the leaf Fe

- reductase, *UC Davis: Department of Plant Sciences*.(2009) Retrieved from <https://escholarship.org/uc/item/9k69q71d>.
- [266] A.L. Ahmad, M.M. Loh, J.A. Aziz, Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on Methylene blue adsorption, *J. Dyes Pigments*. 75(2) (2007) 263-272. doi:10.1016/j.dyepig.2006.05.034.
- [267] H.P. Boehm. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 40 (2002) 145-149. doi:10.1016/S0008-6223(01)00165-8.
- [268] R.C. Sun, J. Tomkinson, Fractional separation and physico-chemical analysis of lignins from the black liquor of oil palm trunk fibre pulping, *Sep. Purif. Technol.* 24 (2001) 529-539. doi:10.1016/S1383-5866(01)00153-8.
- [269] J.E. Amonette, S. Joseph. Characteristics of biochar: microchemical properties in Lehmann J., Joseph S., (Eds) *Biochar for environmental management science and technology*, Earthscan, London, (2009) pp. 33-52.
- [270] C. Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*. 42 (2000) 83-94. doi:10.1016/j.carbon.2003.09.022.
- [271] A. Shaaban, S-M. Se, N.M.M. Mitan, M.F. Dimin, Characterization of Biochar Derived from Rubber Wood Sawdust through Slow Pyrolysis on Surface Porosities and Functional Groups, *Procedia Eng.* 68 (2013) 365-371. doi:10.1016/j.proeng.2013.12.193.
- [272] A. Konoplev, S. Kaminski, E. Klemt, I. Konopleva, R. Miller, G. Zibold, Comparative study of ¹³⁷Cs partitioning between solid and liquid phases in Lakes Constance, Lugano and Vorse, *J. Environ. Radioact.* 58 (2002) 1-11. https://www.academia.edu/14973050/Comparative_study_of_137Cs_partitioning_between_solid_and_liquid_phases_in_Lakes_Constance_Lugano_and_Vorse.
- [273] EPA (United States, Environmental Protection Agency), Understanding variation in partition coefficient, K_d, values. In: *The K_d Model, Methods of Measurement, and Application of Chemical Reaction Codes*, vol.(1999) I. EPA 402-R-99-004A: 212.
- [274] EPA (United States, Environmental Protection Agency), Understanding variation in partition coefficient, K_d, values. In: *Review of Geochemistry and Available K_d Values for Cadmium, Cesium,*

- Chromium, Lead, Plutonium, Radon, Strontium, Thorium, Tritium (3H), and Uranium, vol.(1999) II. EPA 402-R-99-0048V.
- [275] T.E. Hatje, D.M. Payne, G. McOrist Hill, G.F. Birch, R. Szymczak, Kinetics of trace element uptake and release by particles in estuarine waters: effects of pH, salinity, and particle loading, *Environ. Int.* 29(5) (2003) 619-629. doi:10.1016/S0160-4120(03)00049-7.
- [276] D. Li, D.I. Kaplan, A.S. Knox, K.P. Crapse, D.P. Diprete. Aqueous ⁹⁹Tc, ¹²⁹I and ¹³⁷Cs removal from contaminated groundwater and sediments using highly effective low-cost sorbents, *J. Environ. Radioact.* 136 (2014) 56–63. doi:10.1016/j.jenvrad.2014.05.010.
- [277] L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, R. Druteikienė, E. Maceika, B. Lukšienė, R. Juškėnas, V. Pakštas, Z. Žukauskaitė, R. Gvozdaitė, N. Tarasiuk, Impact of soil organic matter on Pu migration in five Lithuanian surface soils, *J. Environ. Radioact.* 237 (2021) 106702. doi:10.1016/j.jenvrad.2021.106702.
- [278] G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė, Sorption of Cs, Pu and Am on clay minerals, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 274(2) (2007) 345–353. doi:10.1007/s10967-007-1121-1.
- [279] Š. Palágyi, H. Vodičková, Sorption and desorption of ¹²⁵I⁻, ¹³⁷Cs⁺, ⁸⁵Sr²⁺ and ^{152,154}Eu³⁺ on disturbed soils under dynamic flow and static batch conditions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 280(1) (2009) 3–14. doi:10.1007/s10967-008-7436-8D.
- [280] M. Balarama Krishna, S. Rao, J. Arunachalam, M. Murali, S. Kumar, V. Manchanda, Removal of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from actual low level radioactive waste solutions using moss as a phyto-sorbent, *Sep. Purif. Technol.* 38(2) (2004) 149–161. doi:10.1016/j.seppur.2003.11.002.
- [281] Z. Žukauskaitė, B. Lukšienė, V. Filistovič, N. Tarasiuk, E. Maceika, L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, Experimental and modelling studies of radiocesium sorption/desorption processes in the fixed-bed moss column, *J. Environ. Radioact.* 203 (2019) 1-7, doi:10.1016/j.jenvrad.2019.02.007.
- [282] <https://aaa.lrv.lt/lt/veiklos-sritys/vanduo/upes-ezerai-ir-tvenkiniai/valstybinis-upiu-ezeru-ir-tvenkiniu-monitoringas/ezeru-ir-tvenkiniu-monitoringo-rezultatai>

SANTRAUKA

Zita Žukauskaitė įgijo Chemijos bakalauro (2012) ir magistro (2014) kvalifikacinius laipsnius Vilniaus universitete. Bakalauro darbas buvo parengtas VMTI FTMC Branduolinių tyrumų skyriuje (darbo vadovė dr. B. Lukšienė). Šio darbo metu susipažinta su plutonio radiocheminės analizės metodika, ištirti americio sorbcijos ant dirvožemio ir geležies mineralų ypatumai. Magistro darbas (darbo vadovė dr. B. Lukšienė) buvo rengtas VMTI FTMC Branduolinių tyrumų skyriuje bendradarbiaujant su Dr. D. Montvydiene (Gamtos tyrimų centras), kurio metu buvo ištirtas įvairaus dydžio kobalto ferito nano dalelių ir ^{137}Cs poveikis sėjamajai pipirinei (*Lepidium sativum*).

Doktorantūros studijoms buvo pasirinkta biosorbentų tematika. Studijų metu aktyviai dalyvauta nacionalinėse ir tarptautinėse konferencijose su stendiniais ir žodiniais pranešimais, bei parengtos trys publikacijos disertacijos tema.

Šio darbo metu buvo įvertinta 10-ies sorbentų sorbcinė geba ir nustatytas pasiskirstymo koeficientas cezio ir plutonio jonams, esant skirtingoms pH vertėms. Nustatytos sorbentų funkcinės grupės dalyvaujančios cezio ir plutonio jonų sorbcijos procese, bei identifikuoti prisijungimo mechanizmai. Realiomis sąlygomis ištirtos natūralios bei modifikuotos samanos ir pjuvenos, nustatytos sąlygos tinkamos cezio ir plutonio jonų nustatymui gėlame vandenyje bei surasti geriausi sorbentai tinkantys cezio ir plutonio jonų sorbcijai.

PADĖKOS

Nuoširdžiai dėkoju moksliniams darbo vadovams: dr. Rūtai Druteikienei ir dr. Benediktai Lukšienei už postūmį studijuoti doktorantūroje, vertingus patarimus, visokeriopą paramą ir tikėjimą mano jėgomis studijų doktorantūroje metu.

Širdingas ačiū visiems VMTI FTMC Fizikos instituto Branduolinių tyrimų skyriaus darbuotojams, ypatingai dr. N. Tarasiuk, už visapusišką palaikymą ir pagalbą.

Dėkoju, prof. dr. Stasiui Tautkui iš Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto, už suteiktas žinias ir pagalbą, taip pat už sukurtą galimybę bendradarbiauti.

Nuoširdžiai dėkoju, dr. G. Niaurai ir dr. I. Ignatjev už atliktus FT-IR spektroskopinius matavimus bei pagalbą analizuojant ir aprašant spektrus.

Taip pat nuoširdžiai dėkoju dr. Stasei-Irenai Lukošiuūtei ir dr. Arūnui Baltušnikui iš Lietuvos energetikos instituto Medžiagų tyrimų ir bandymų laboratorijos už suteiktą pagalbą ir atliktus bandinių paviršiaus ploto matavimus.

Ačiū mamai, tėčiui ir visiems artimiesiems už motyvaciją visada siekti daugiau.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

1. B. Lukšienė, **Z. Žukauskaitė**, N. Tarasiuk, E. Maceika, V. Filistovič, Š. Buivydas, L. Nedzveckienė, D. Jasinevičienė. Investigation of ^{137}Cs and plutonium isotope sorption–desorption in bio- and synthetic materials. *Lithuanian Journal of Physics*, **56**(2) (2016) 111–123, [doi:10.3952/physics.v56i2.3307](https://doi.org/10.3952/physics.v56i2.3307)
2. **Z. Žukauskaitė**, B. Lukšienė, V. Filistovič, N. Tarasiuk, E. Maceika, L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, Experimental and modelling studies of radiocesium sorption/desorption processes in the fixed-bed moss column, *Journal of Environmental Radioactivity*, **203** (2019) 1-7, [doi:10.1016/j.jenvrad.2019.02.007](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2019.02.007)
3. **Z. Žukauskaitė**, R. Druteikienė, N. Tarasiuk, S. Tautkus, G. Niaura, I. Ignatjev, A. Baltušnikas, M. Konstantinova, E. Maceika, L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, Š. Buivydas, D. Jasinevičienė, R. Gvozdaitė, Separation of anthropogenic radionuclides from aqueous environment using raw and modified biosorbents, *Journal of Environmental Radioactivity*, **244–245** (2022) 106829, [doi:10.1016/j.jenvrad.2022.106829](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2022.106829)

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Tiražas 20 egz.