

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Tomas Ščiglo

CEZIO, AMERICIO IR PLUTONIO RADIONUKLIDŲ SORBCIJOS
ANT SINTETINIŲ IR NATŪRALIŲ SORBENTŲ TYRIMAS

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius 2015

Disertacija rengta 2008 – 2015 metais VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre, Vilnius, Lietuva.

Mokslinė vadovė - dr. Galina Lujanienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika - 02 P).

TURINYS

IVADAS	6
Darbo tikslas	8
Darbo uždaviniai	8
Darbo rezultatų naujumas	9
Ginamieji disertacijos teiginiai	9
Praktinė darbo reikšmė	10
Straipsniai disertacijos tema	10
Darbo rezultatų pristatymas konferencijose	11
1 LITERATŪROS APŽVALGA	14
1.1 Sorbcijos procesai ir metodai	14
1.1.1 Sorbcijos procesas	14
1.1.2 Pasiskirstymo koeficiento K_d nustatymo metodas	15
1.1.3 Adsorbcijos izotermos	17
1.2 Tiriamųjų radionuklidų charakteristika	19
1.2.1 Cezio charakteristika	19
1.2.2 Plutonio charakteristika	21
1.2.3 Americio charakteristika	22
1.3 Gamtiniai neorganiniai sorbentai	22
1.3.1 Molio mineralų charakteristika	23
1.3.2 Radionuklidų sorbcijos mechanizmai molio sistemoje	27
1.4 Organinės medžiagos molio mineraluose	28
1.4.1 Humuso medžiagos	29
1.4.2 Humuso medžiagų nustatymo metodai	31
2 TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODIKA	34
2.1 Tyrimų objektas	34
2.1.1 Molio mėginių paėmimo vieta	34
2.1.2 Dugno nuosėdų ir suspenduotų kietųjų dalelių mėginių paėmimo vietos	35

2.1.3	Sintetiniai neorganiniai sorbentai	35
2.2	Natūralių sorbentų apibūdinimas	36
2.2.1	Humuso medžiagų atskyrimo metodika molio mėginiuose	38
2.2.2	Humuso medžiagų spektrinė charakteristika	39
2.3	Dugno nuosėdų charakteristika	41
2.3.1	Humuso medžiagų atskyrimo metodika dugno nuosėdų mėginiuose	41
2.3.2	Humuso medžiagų spektrinė charakteristika	43
2.4	Sorbcijos eksperimentai	44
2.5	Nuosekliosios ekstrakcijos metodas	45
2.6	Bandinio paruošimas analizei ir radiocheminė analizė	46
2.7	Radionuklidų koncentracijų ir išeigos skaičiavimas	50
2.8	Matavimo metodai	50
3	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	52
3.1	Radionuklidų sorbcija ant sintetinių neorganinių sorbentų	52
3.1.1	Sintetinių neorganinių sorbentų charakteristika	52
3.1.2	Sintetinių neorganinių sorbentų sorbcijos tyrimas	53
3.1.3	Neorganinių sorbentų sorbcijos kinetikos tyrimas	54
3.2	Radionuklidų sorbcija ant natūralių neorganinių sorbentų	56
3.2.1	Sorbcijos kinetikos tyrimas ant natūralių molio mėginių	56
3.2.2	Pu (IV) ir Am (III) radionuklidų pasiskirstymas ant natūralių molio mėginių geologinių formų ilgalaiko eksperimento metu	61
3.3	Radionuklidų ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am aktyvumų matavimai Baltijos jūroje ir Kuršių mariose	66
3.3.1	^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am aktyvumo reikšmės Baltijos jūroje ir Kuršių marių mėginiuose	66
3.3.2	^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am aktyvumų pasiskirstymas pagal dalelių dydį	68

3.3.3	^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am pasiskirstymas nuosekliosios ekstrakcijos frakcijose	69
	IŠVADOS	72
	LITERATŪROS SĄRAŠAS	75

ĮVADAS

Disertacijoje yra nagrinėjami Cs(I), Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų sorbcijos kinetikos procesai ant sintetinių (geležies oksidų ir titano silikatų) ir natūralių sorbentų (Šaltiškių molio), taip pat yra tiriamas šių radionuklidų pasiskirstymas dugno nuosėdų ir suspenduotų kietųjų dalelių mėginiuose.

Vienas iš svarbiausių poreikių yra veiksmingų ir pigių valymo metodų bei sorbentų sukūrimas, galinčių sumažinti radionuklidų koncentraciją aplinkoje iki minimalaus, žmogui ir aplinkai nekenksmingo lygio. Natūralaus molio mineralai iš Šaltiškių molio karjero yra labai pigi ir vertinga medžiaga, kuri gali būti naudojama kaip natūralus gamtinis barjeras radioaktyvių atliekų atliekyno statyboms (Gadeikis ir kt., 2014). Norint geriau suprasti sorbcijos kinetiką ant natūralaus molio mineralų, buvo atlikti išsamūs skaičiavimai, palyginti eksperimentiniai ir apskaičiuoti sorbcijos kinetikos rezultatai.

Svarbiausi junginiai esantys natūralaus molio mineralų paviršiuje, turinčių įtakos radionuklidų sorbcijai, yra geležies oksidai, karbonatai ir organinės medžiagos (Povinec ir kt., 2003, Egorov ir kt., 1999). Gamtinės organinės medžiagos (humuso medžiagos), esančios molio ir dugno nuosėdų sudėtyje, gali paveikti sorbcijos-desorbcijos procesus. Humuso medžiagos atlieka svarbų vaidmenį radionuklidų migracijai aplinkoje (Rashid, 1985).

Disertacijoje aprašomas nuosekliosios ekstrakcijos metodas, kuris yra tinkamiausias būdas išskirstyti molio ir dugno nuosėdų mėginius į geologines frakcijas (Helal ir kt., 2005). Šis metodas įvertina radionuklidų sąryšį su karbonato mineralų, Fe/Mn oksidų ir organinių medžiagų frakcijomis bei suteikia mums naudingos informacijos apie radionuklidų sąryšį su geocheminėmis frakcijomis ir radionuklidų pasiskirstymą aplinkoje. Norint geriau suprasti radionuklidų elgseną natūralioje aplinkoje, šiame darbe atliktas tiriamųjų radionuklidų Pu(IV) ir Am(III) sorbcijos eksperimentas ant natūralaus molio mineralų geologinių formų laiko intervale (361 dienos).

Dugno nuosėdų tyrimai suteikė labai svarbios ir naudingos informacijos apie radionuklidų ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am migraciją Baltijos jūroje bei apie radionuklidų ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am pasiskirstymą dugno nuosėdų geologinėse formose.

Darbo tikslas

Įvertinti Pu(IV), Cs(I) ir Am(III) radionuklidų sorbcijos kinetiką ir nustatyti sorbcijos parametrus sintetiniuose ir natūraliuose sorbentuose.

Darbo uždaviniai:

1. Ištirti Pu(IV), Cs(I) ir Am(III) sorbcijos vyksmus sintetiniuose neorganiniuose sorbentuose (titano silikatuose ir geležies oksiduose) bei palyginti jų sorbcijos parametrus su natūraliais sorbentais.
2. Ištirti Pu(IV), Cs(I) ir Am(III) sorbcijos ypatumus ant gamtinių sorbentų ir įvertinti jų sorbcijos kinetikos parametrus. Naudojant nuosekliosios ekstrakcijos metodą, ištirti radionuklidų kietos fazės cheminių formų kaitą ilgalaikio (361 dienos) eksperimento metu.
3. Naudojant FT-IR, ^1H , ^{13}C BMR spektroskopijos metodus, patvirtinti organinių medžiagų buvimą molio ir dugno nuosėdų mėginiuose. Naudojant nuosekliosios ekstrakcijos metodą, nustatyti radionuklidų Pu(IV), Cs(I) ir Am(III) pasiskirstymą organinių (humuso) medžiagų frakcijoje.
4. Nustatyti suspenduotų kietųjų dalelių (SKD) įtaką Pu(IV), Cs(I) ir Am(III) radionuklidų sklaidai Baltijos jūros pakrantės zonoje.

Darbo rezultatų naujumas

Ilgalaikio (361 dienos) eksperimento tyrimo rezultatai atskleidė Pu(IV) geocheminių formų transformaciją molio mineralų kietojoje fazėje iš amorfinių geležies oksidų į kristalinės struktūros oksidus ir netirpius Ca humatus, turinčius mažą judrumą aplinkoje. Am(III) tokia transformacija nevyksta.

Ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Cs izotopai geriausiai šalinami naudojant titano silikatus, susintetintus TiOSO_4 ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pagrindu. Aktinoidų pašalinimui geriausiai tinka geležies oksidai (magnetitas - Fe_3O_4 , getitas - $\alpha\text{-FeOOH}$, hematitas - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).
2. Molio mėginiuose didžiausias Am(III) kiekis yra pakaitinėje ir karbonatinėje formoje. Didžiausias Pu(IV) kiekis yra rastas amorfinių oksidų ir organinių junginių formoje.
3. Pu(IV) ir Am(III) sorbcijos kinetika ant natūralaus molio medžiagų yra kontroliuojama difuzijos kietosios fazės inertiniuose sluoksniuose (ID) vyksmų. Išimtį sudaro tik Pu(IV) sorbcijos atvejis molyje 7, kai sorbcija kontroliuojama cheminės reakcijos (CR) vyksmų.
4. Geriausiai radionuklidus Pu(IV), Cs(I) ir Am(III) suriša ir perneša dalelės, kurių dydis svyruoja nuo 0,2 iki 5,0 μm .

Praktinė darbo reikšmė

Atliktas darbas glaudžiai susijęs su Lietuvos teritorijoje statoma radioaktyviųjų atliekų saugykla, kurioje planuojama naudoti Šaltiškių molį kaip dirbtinį natūralaus molio barjerą. Esamoje situacijoje trūksta žinių ir tyrimų apie radioaktyviųjų elementų elgseną atliekyno aplinkoje. Norint įvertinti radionuklidų migraciją, sorbcijos – desorbcijos parametrus ir jų sklaidą laiko intervale, buvo atlikti išsamūs tyrimai. Darbe pristatome tirtų medžiagų fizikines ir chemines savybes, sorbcijos parametrus, kinetinius skaičiavimus ir radionuklidų ilgalaikę elgseną (361 diena). Minėti atlikti tyrimai gali būti naudojami modeliuojant radionuklidų sklaidą gamtiniuose barjeruose.

Rezultatų publikavimas

Doktorantūros studijų metu gauti eksperimentų rezultatai yra paskelbti 5 straipsniuose ISI citavimo indeksą turinčiuose žurnaluose. Tyrimų rezultatai buvo pristatyti 8 konferencijose.

Straipsniai disertacijos tema:

1. Lujanienė, G., Garnaga, G., Remeikaitė-Nikienė, N., Jokšas, K., Garbaras, A., Skipitytė, R., Barisevičiūtė, R., Šilobritienė, B., Stankevičius, A., Kulakauskaitė, I., Ščiglo, T.: Cs, Am and Pu isotopes as tracers of sedimentation processes in the Curonian Lagoon–Baltic Sea system, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 296, p. 787-792, 2013.
2. Lujanienė, G., Beneš, P., Štamberg, K., Ščiglo, T.: Kinetics of plutonium and americium sorption to natural clay, *J. Environ. Radioactivity.*, 108, p. 41-49, 2012.
3. Lujanienė, G., Beneš, P., Štamberg, K., Šapolaitė, J., Vopalka, D., Radžiūtė, E., Ščiglo, T.: Effect of natural clay components on sorption

- of Cs, Pu and Am by the clay, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 286, p. 353-359, 2010.
4. Ščiglo, T., Lujanienė, G., Šapolaitė, J., Radžiūtė, E.: Effect of natural organic substances on Pu and Am migration in the environment. *Radiation interaction with material and its use in technologies*, ISSN 1822-508X, p. 197-200, 2010.
 5. Lujanienė, G., Meleshevych, S., Kanibolotsky, V., Šapolaitė, J., Strelko, V., Remeikis, V., Oleksienko, O., Ribokaitė, K., Ščiglo, T.: Application of inorganic sorbents for removal of Cs, Sr, Pu and Am from contaminated solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 282., p. 787-791, 2009.

Darbo rezultatų pristatymas konferencijose:

1. Lujanienė, G., Garnaga, G., Remeikaitė-Nikienė, N., Jokšas, K., Garbaras, A., Skipitytė, R., Ščiglo, T., Barisevičiūtė, R., Valiulis, D., Šilobritienė, B.: ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am behavior in the Baltic Sea - Curonian Lagoon system, *MARC IX: Ninth international conference on methods and applications of radioanalytical chemistry*, abstracts, Kailua-Kona, p. 88, 2012.
2. Lujanienė, G., Garnaga, G., Jokšas, K., Garbaras, A., Skipitytė, R., Ščiglo, T., Barisevičiūtė, R., Šilobritienė, B., Radžiūtė, E., Lagunavičienė, L.: ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am and trace elements behaviour in the Baltic Sea - effect of organic substances. *International symposium on isotopes in hydrology, marine ecosystems, and climate change studies*, abstracts, Monaco, p. 223, 2011.
3. Lujanienė, G., Beneš, P., Štamberg, K., Šapolaitė, J., Radžiūtė, E., Ščiglo, T.: A comparative study of Pu and Am migration capability in clay and soil matrixes. *Environmental radioactivity - new frontiers and developments*, abstracts, Rome, p. 101, 2010.
4. Lujanienė, G., Meleshevych, S., Radžiūtė, E., Strelko, V., Oleksienko, O., Šapolaitė, J., Ščiglo, T.: Removal of Cs, Sr, Pu and Am from

- contaminated solutions under laboratory and real conditions. Environmental radioactivity - new frontiers and developments, abstracts, Rome, p. 88-89, 2010.
5. Lujanienė, G., Beneš, P., Štamberg, K., Radžiūtė, E., Jokšas, K., Šilobritienė, B., Ščiglo, T.: Pu, Am and Cs sorption behaviour in the Baltic Sea /Environmental radioactivity - new frontiers and developments, abstracts, Rome p. 42, 2010.
 6. Ščiglo, T., Lujanienė, G.: Humuso ir fulvo rūgščių poveikis Pu ir Am elgsenai dugno nuosėdose. 1-oji Fizinių ir technologijos mokslų centro doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencija FizTeCh, Vilnius, p. 34, 2010.
 7. Lujanienė, G., Šapolaitė, J., Strelko, V., Oleksienko, O., Ščiglo, T., Meleshevych, S., Kanibolotsky, V.: Removal of Cs, Sr, Pu and Am from contaminated solutions by inorganic sorbents, 16th Radiochemical conference, Marianske Lazne, p. 110, 2010.
 8. Lujanienė, G., Šapolaitė, J., Ščiglo, T.: Study of Pu(IV) and Am(III) sorption to clay minerals, 4th international conference in the series of Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry, abstracts, Napa, p. 238, 2009.

Autoriaus indėlis:

1. Dalyvavo mėginių rinkime Šaltiškių molio karjere ir Baltijos jūroje.
2. Dalyvavo radionuklidų Pu(IV) ir Am(III) ilgalaikio eksperimento (361 diena) vykdyme.
3. Atliko humuso medžiagų išskyrimą iš molio ir dugno nuosėdų mėginių. Naudodamas FT-IR, ^1H , ^{13}C BMR spektroskopijos metodus, patvirtino organinių medžiagų buvimą molio ir dugno nuosėdų mėginiuose.
4. Kartu su bendraautoriais pristatė gautus tyrimų rezultatus straipsniuose ir konferencijose.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Radioaktyviųjų atliekų tvarkymas yra viena iš aktualiausių problemų su kuriomis susiduria branduolinės pasaulio valstybės. Būtina užtikrinti ir parinkti tinkamą radionuklidų ilgalaikio saugojimo technologiją, kuri užtikrintų patikimą gyventojų apsaugą nuo radioaktyviųjų spindulių daugelį metų. Šiame darbe tiriamos medžiagos gali būti naudojamos kaip natūralus gamtinis barjeras radioaktyviųjų atliekų saugykloje. Literatūros apžvalgoje pristatomi tiriamieji radionuklidai, aptarta jų sorbcija ant įvairiausių tipų sorbentų. Nagrinėta molio mineralų ir humuso medžiagų struktūra ir sudėtis. Taip pat aptarti pasiskirstymo koeficiento (K_d) nustatymo metodai.

1.1. Sorbcijos procesas ir metodai

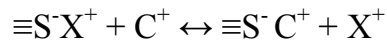
Pirmoje disertacijos dalyje nagrinėjami sorbcijos procesai, adsorbcijos izotermų tipai ir K_d verčių nustatymo metodai.

1.1.1. Sorbcijos procesas

Sorbcija gali būti apibūdinama kaip vienos medžiagos sugertis kita. Disertacijoje bus nagrinėjama radionuklidų sorbcija ant natūralaus molio mėginių. Sorbcijos reakcijos gali būti skirstomos į tris pagrindines kategorijas: 1) jonų mainų, 2) vidinės sferos kompleksodaros ir 3) išorinės sferos kompleksodaros. Jonų mainai yra procesas, kai jonai tirpale pakeičiami kitais jonais. Vidinės sferos kompleksai susidaro reakcijų metu tarp skirtingo krūvio paviršiaus vietų, kurios sudaro kovalentinį ryšį. Išorinės sferos kompleksai yra labiau elektrostatinės prigimties (Vieth ir kt., 1976; Filius ir kt., 2010).

Jonų mainai

Molio mineralo paviršiuje esančiose neigiamai įkrautose vietose $\equiv S^-$, yra katijonai (X^+), kurie tirpale gali būti pakeisti kitais jonais C^+ .



Pavyzdžiui, cezis pakeičiamas Na^+ ant neigiamai įkrauto bentonito (Wanner ir kt., 1994).

1.1.2. Pasiskirstymo koeficiento K_d nustatymo metodas

Radionuklidų Cs(I), Pu(IV) ir Am(III) sorbcija ant geležies oksidų, titano silikatų (TiSi) ir molio mėginių buvo tyrinėjama naudojant laboratorinį statinį metodą (EPS Report, 1999). Gauti rezultatai yra išreikšti kaip pasiskirstymo koeficiento (K_d) reikšmės. Išsamus metodo aprašymas pateikiamas kitame skyriuje.

Pasiskirstymo koeficientas K_d

Paprasčiausias ir dažniausiai sutinkamas metodas, kuris įvertina radionuklidų pasiskirstymą, yra pasiskirstymo koeficientas K_d . Parametras K_d yra koeficientas, susijęs su radioaktyviųjų teršalų pasiskirstymu tarp kietosios ir skystosios fazių (Carroll ir kt., 1999, Ciffroy ir kt., 2009). Šis parametras dažnai remiasi empiriniais dviejų fazių sistemos tyrimais. Sorbcijos rezultatai pateikiami kaip pasiskirstymo koeficiento išraiška. Pasiskirstymas tarp kietosios ir skystosios fazių, aprašomas lygtimi (1.1):

$$K_d = \frac{C_e}{C_a} \quad [m^3/kg] \quad (1.1)$$

C_e - elemento koncentracija ant paviršiaus išreikšta mol/kg;

C_a - elemento koncentracija tirpale išreikšta mol/m³;

Masės pusiausvyrą:

$$m \cdot C_e + V \cdot C_a = V \cdot C_a^0 \quad (1.2)$$

m – kietos medžiagos masė, kg;

V – tirpalo tūris, m³;

C_a^0 – pradinė medžiagos koncentracija mol/m³;

Tuomet pasiskirstymo koeficientas, K_d , yra:

$$K_d = \frac{(C_a^0 - C_a)}{C_a} \cdot \frac{V}{m} [m^3/kg] \quad (1.3)$$

Šis koeficientas pritaikomas konkrečiai sistemai, todėl labai svarbu žinoti kokiomis sąlygomis bus atliekamas sorbcijos eksperimentas (Carroll ir kt., 1999). Sorbuojant radionuklidus jonų mainų metodu, pasiskirstymo koeficientui gali turėti įtakos sorbento paviršiaus įsotinimas (Curti, 1999). Radioaktyviųjų elementų saugykloje radioaktyvumas yra didelis, tačiau radioaktyviųjų elementų moliniai kiekiai ir koncentracijos yra maži. Įprastai sorbcijos geba sumažėja mažėjant pH. Ši sąlyga galioja trivalenčiams aktinoidams ir lantanoidams. Poveikis yra nežymus keturvalenčiams aktinoidams (Dien ir Kaplan, 2012).

K_d reikšmių nustatymo metodai

- Laboratorinis statinis metodas (EPA Report, 1999);
- In-situ statinis metodas;
- Laboratorinis kolonėlinis metodas;
- K_{oc} metodas.

Kiekvienas metodas apibūdina ir įvertina radionuklidų gebą sorbuotis ant kietosios fazės. Kiekvieno metodo naudojami būdai yra ganėtinai skirtingi. Sorbcijos eksperimento metu, taikant skirtingus metodus, pastebimas nedidelis K_d reikšmių skirtumas (Carroll ir kt., 1999). Mūsų tyrime buvo naudotas laboratorinis statinis metodas. Šis metodas labiausiai tinka tirti radionuklidų sorbciją ant natūralių neorganinių sorbentų.

K_d vertės nustatymas. Žinomos masės natūralaus molio mėginys (M_{sed}) yra įdedamas į stiklinę. Vėliau į stiklinę su dirvožemiu įpilamas žinomo tūrio (V_w) ir koncentracijos (C_0) radioaktyviųjų elementų vandeninis tirpalas. Stiklinė uždaroma ir maišoma, kol sorbcija pilnai pasibaigs, paprastai tai trunka nuo 1

iki 7 dienų. Tai laikas reikalingas nusistovėti sorbcijos pusiausvyrai. Tirpalas yra centrifuguojamas ir tuomet matuojama radioaktyvaus elemento likutinė koncentracija (C_i). Ant kietos fazės sorbuoto adsorbato koncentracija (A_i , kartais žymima q_i) yra apskaičiuojama pagal (1.4) lygtį:

$$A_i = q_i = \frac{V_w (C_0 - C_i)}{M_{\text{sed}}} \quad (1.4)$$

1.1.3 . Adsorbcijos izotermos

Adsorbcijos procesas paprastai yra tiriamas analizuojant grafikus, išreikštus kaip adsorbcijos izoterma (Condon, 2000). Tai yra paviršiuje adsorbuoto adsorbato ir slėgio pastovioje temperatūroje priklausomybės grafikas. Skirtingos adsorbcijos izotermos pateiktos Freundlich, Langmuir ir BET teorijose (Rudziński ir kt., 1996). Šiame tyrime buvo naudota BET teorija, azoto adsorbcija/desorbcija ant titano silikatų. Mūsų tyrime buvo gauta IV tipo adsorbcijos izoterma.

BET teorijos adsorbcijos izoterma

Brunauer, Emmett ir Teller pasiūlyta BET teorija aiškina, kad daugiasluoksnis formavimasis yra tikroji fizinės adsorbcijos išraiška. Aukštame slėgyje ir žemoje temperatūroje dujinių molekulių šiluminė energija mažėja, dėl to viename paviršiaus ploto vienetė bus daugiau dujinių molekulių. Taigi vyks daugiasluoksnė adsorbcija. Daugiasluoksnis formavimasis aiškinamas BET teorija (Coutrin ir kt., 2008). BET lygtis yra išreiškiama taip:

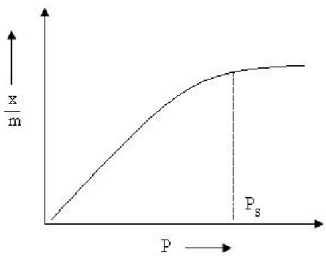
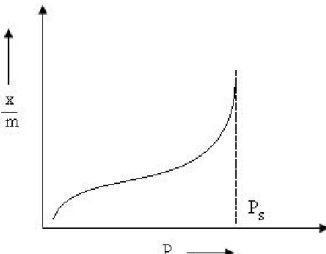
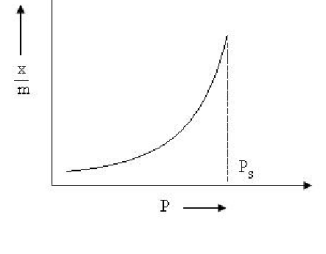
$$V_{\text{bendras}} = \frac{V_{\text{mono}} C \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + C \left(\frac{P}{P_0}\right) - \frac{P}{P_0}\right)} \quad (1.5)$$

V_{mono} aukštame slėgyje adsorbuotas dujų kiekis, padengiantis paviršių vienu dujinių molekulių sluoksniu.

Adsorbcijos izotermos tipai

Penki skirtingi adsorbcijos tipai ir jų charakteristikos yra pateikiami (1.1) lentelėje. Mūsų tyrimo metu buvo nustatyta IV tipo adsorbcijos izoterma.

1.1 lentelė. Adsorbcijos izotermų tipai.

Tipas	Adsorbcijos izoterma	Aprašymas
I Tipas Adsorbcijos izoterma	 <p>The graph shows the adsorption capacity $\frac{x}{m}$ on the y-axis versus pressure P on the x-axis. The curve starts at the origin and rises steeply, then gradually levels off as it approaches a vertical dashed line representing the saturation pressure P_s.</p>	<p>Grafikas vaizduoja monosluoksne adsorbcija. Grafikas gali būti lengvai paaiškintas naudojant Langmuir adsorbcijos izotermą. BET lygties išraiška, kuomet $P/P_0 \ll 1$ ir $C \gg 1$, veda link monosluoksniu formavimosi ir Tipo I.</p>
II Tipas Adsorbcijos izoterma	 <p>The graph shows the adsorption capacity $\frac{x}{m}$ on the y-axis versus pressure P on the x-axis. The curve starts at the origin and rises, showing a small hump or inflection point just before reaching the saturation pressure P_s, indicated by a vertical dashed line.</p>	<p>II tipo adsorbcijos izoterma rodo didelį nuokrypį nuo Langmuir adsorbcijos modelio. Plokščia sritis izotermoje atspindi monosluoksniu formavimąsi. BET lygties išraiškoje C reikšmė turi būti didesnė už 1.</p>
III Tipas Adsorbcijos izoterma	 <p>The graph shows the adsorption capacity $\frac{x}{m}$ on the y-axis versus pressure P on the x-axis. The curve starts at the origin and rises, showing a sharp peak or inflection point just before reaching the saturation pressure P_s, indicated by a vertical dashed line.</p>	<p>III tipo adsorbcijos izoterma taip pat rodo didelį nuokrypį nuo Langmuir adsorbcijos modelio. Kai BET lygtyje vertė $C \ll 1$, gaunama III tipo adsorbcijos izoterma. Ši izoterma aiškina daugiasluksnį formavimąsi. Kreivėje trūksta plokštokos</p>

		dalis, kuri žymi monosluoksnio formavimąsi.
IV Tipas Adsorbcijos izoterma		Žemesnio slėgio dalyje kreivės dalis yra labai panaši į II tipą. Tai paaiškina monosluoksnio formavimąsi, dėl ko formuojasi daugiasluoksnis. Įsotinimo lygis yra pasiekiamas žemesniame slėgyje nei sočiųjų garų slėgis. Tai aiškinama dujų gebėjimu kondensuotis mažose kapiliarinėse adsorbento porose, esant žemesniam slėgiui nei dujų įsotinimo slėgis.
V Tipas Adsorbcijos izoterma		V tipo grafikas yra panašus į IV tipo. IV ir V izoterma vaizduoja dujų kapiliarinę kondensaciją.

1.2. Tiriamųjų radionuklidų charakteristika

1.2.1. Cezio charakteristika

Cezis yra minkštas sidabrinės-baltos spalvos metalas. Jo lydymosi temperatūra yra 28,45 °C, virimo 708,0 °C, o tankis 1900 kg/m³. Gamtoje yra vienas stabilus ¹³³Cs izotopas (Sahmsipur ir kt., 2008). Kiti cezio izotopai ¹³⁵Cs ir ¹³⁷Cs pasižymi santykinai ilga pusėjimo trukme - 3,0 × 10⁶ ir 30,17 metų. ¹³⁵Cs skilimo išėiga - 6,54 %, jis yra grynas β-spinduolis (E_β = 0,2 MeV). ¹³⁷Cs

izotopas yra β -spinduolis ($E_{\beta} = 0,5 \text{ MeV}$). Maždaug 85% beta skilimų pereina į metastabilų Ba (^{137}Ba , $T_{1/2} = 2,6 \text{ min}$) (Lestaevel ir kr., 2010). Cezio oksidacijos laipsnis yra +1. Cezio sorbcijos kitimas, esant įvairioms pH vertėms, (intervalas 6-9) priklauso nuo cheminių pokyčių mineralų arba uolienu paviršiuose, kadangi Cs šiame pH intervale nesudaro kompleksų. Cezis sorbuojasi vykstant katijonų mainams. Sorbcijai didelę įtaką daro gruntinio vandens joninė jėga (Hilton ir kt., 1997).

1.2 lentelė. Cezio sorbcijos parametrai.

Sorbentas	Metalas	Tirpalas	pH	Kd (mL/g)	Literatūra
Vermikulitas	Cs	0,1 M NaCl	-	2700	Ikegami ir kt., 1972
Kaolinitas	Cs	0,1 M NaCl	-	94	Ikegami ir kt., 1972
Kaolinitas	Cs	Gruntinis vanduo	8,1	167	Lieser ir kt., 1986
Bentonitas	Cs	Gruntinis vanduo	9,3	1500	Konishi ir kt., 1988
Bentonitas	Cs	Gruntinis vanduo	2,4	160	Konishi ir kt., 1988
Smektitas	Cs	Gruntinis vanduo	8,3	13042	Ames ir kt., 1982
Smektitas	Cs	Gruntinis vanduo	9,2	8333	Ames ir kt., 1982
Biotitas	Cs	Vanduo	-	2200	Akiba ir kt., 1989
Chloritas	Cs	Vanduo	-	1800	Akiba ir kt., 1989
Ilitas	Cs	Dejonizuotas vanduo	-	26000	Hilton ir kt., 1997
Kaolinitas	Cs	Dejonizuotas vanduo	-	2500	Hilton ir kt., 1997
Vermikulitas	Cs	0,1 M NaCl	-	2700	Hilton ir kt., 1997
Ilitas	Cs	0,1 M NaCl	-	28600	Hilton ir kt., 1997
Kaolinitas	Cs	0,1 M NaCl	-	94	Hilton ir kt., 1997

1.2.2. Plutonio charakteristika

Plutonis kaip ir cezis yra sidabrinės-baltos spalvos radioaktyvus metalas. Izotopo ^{239}Pu pusėjimo trukmė daugiau nei 20000 metų. Vienas kilogramas prilygsta maždaug 22 mln kilovatvalandžių šiluminės energijos. Yra atrasta dvidešimt radioaktyviųjų plutonio izotopų. Ilgiausiai gyvuojantis yra plutonio-244 izotopas, pusėjimo trukmė - 80,8 milijonų metų, plutonio-242 pusėjimo trukmė - 373300 metų, o plutonio-239 pusėjimo trukmė - 24110 metų. Visi likę radioaktyvieji izotopai turi pusėjimo trukmę trumpesnę nei 7000 metų. Šis elementas taip pat turi aštuonis metastabilius būvius, tačiau visų pusėjimo trukmė yra mažesnė nei viena sekundė (Guary ir Fowler, 1981, Willit ir kt., 1992). Plutonio chemija yra labai sudėtinga, darbas su šiuo elementu sukelia didelių sunkumų. Plutonis pasižymi dideliu radiologiniu poveikiu dėl ilgos pusėjimo trukmės ir skilimo mechanizmo. Plutonis turi keturis oksidacinius laipsnius. Šiam radioaktyviam elementui yra būdinga oksidacinio laipsnio kaita. Vyraujant oksidacinei terpei randama Pu(IV), Pu(V) ir Pu(VI), vyraujant redukcinei terpei, randama Pu(III) (Sanchez ir kt., 1994, Haschke ir kt., 1996).

1.3 lentelė. Plutonio sorbcijos parametrai.

Sorbentas	Metalas	Tirpalas	pH	Kd (mL/g)	Literatūra
Hematitas	Pu(V)	0,1 M NaClO ₄	2,8	386	Romanchuk ir kt., 2011
			5,5	$5,93 \times 10^4$	
			6,3	$1,01 \times 10^5$	
Getitas	Pu(V)	0,01 M NaCl	6,5	$2,0 \times 10^5$	Powell ir kt., 2005
			8,0	$8,25 \times 10^5$	
Magnetitas	Pu(V)	0,01 M NaCl	3	525	Powell ir kt., 2004
			5	$2,95 \times 10^5$	
			8	$2,54 \times 10^5$	
Getitas	Pu(IV)	0,1 M NaNO ₃	2,6	979	Sanchez ir kt., 1985
			4	$7,27 \times 10^3$	
			6,2	$3,46 \times 10^4$	
			9,0	$1,8 \times 10^5$	
Hematitas	Pu(IV)	Gruntinis vanduo	8,4	$9,70 \times 10^4$	Lu ir kt., 2003
Hematitas	Pu(V)	Gruntinis vanduo	8,4	49	Lu ir kt., 2003
Getitas	Pu(IV)	Gruntinis	8,4	$4,1 \times 10^5$	Lu ir kt., 2003

		vanduo			
Getitas	Pu(V)	Gruntinis vanduo	8,4	120	Lu ir kt., 2003
Montmorilonitas	Pu	-	-	4990	Evans, 1956
Montmorilonitas	Pu(IV)	-	-	$2,1 \times 10^3$	Bondietti ir kt., 1990
Montmorilonitas	Pu(VI)	-	-	250	Bondietti ir kt., 1990
Bentonitas	Pu(IV)	-	6,5	$3,2 \times 10^3$	Haschke ir kt., 1996
Bentonitas	Pu(IV)		9,0	$3,2 \times 10^4$	
Getitas	Pu(IV)	-	9,0	1400	Ticknor, 1996

1.2.3. Americio charakteristika

Americis sidabrinės spalvos radioaktyvus metalas, kuris gruntiniame vandenyje egzistuoja kaip trivalentis aktinoidas. Yra žinoma 14 jo izotopų (Guary ir Fowler, 1981). Americis geba sudaryti kompleksus su karbonatais ir hidroksidais. Savo cheminėmis savybėmis americinis yra panašus į daugelį lantanoidų. Americio oksidacijos laipsnis kinta nuo +2 iki +7, stabiliausias oksidacijos laipsnis junginiuose yra +3. Am(III) savo savybėmis panašus į Pu(III) (Isbin, 1976, Büppelmann ir kt., 1986).

1.4 lentelė. Americio sorbcijos parametrai.

Sorbentas	Metalas	Tirpalas	pH	K_d (mL/g)	Literatūra
Hematitas	Am	0,1 M NaNO ₃	4-6	$3,96 \times 10^4$	Tao ir kt., 2006
Hematitas	Am	0,1 M NaNO ₃	2,5	58	Tao ir kt., 2006
		0,1 M NaNO ₃	5,8	$2,38 \times 10^3$	Stumpf ir kt., 2006
Ferihidritas	Am	0,1 M NaNO ₃	5,5	$2,67 \times 10^3$	Stumpf ir kt., 2006

1.3. Gamtiniai neorganiniai sorbentai

Natūralūs molio mineralai (montmorilonitas, bentonitas, kaolinitas ir ilitas) pasižymi geromis sorbcinėmis savybėmis (Sylwester ir kt., 2000).

Natūralūs ceolitai yra pirmosios medžiagos, kurios buvo naudojamos radionuklidų sorbcijos procese (Pansini, 1996). Dėl lengvos ir pigios sintezės, natūralūs ceolitai yra keičiami sintetiniais ceolitais.

1.3.1 Molio mineralų charakteristika

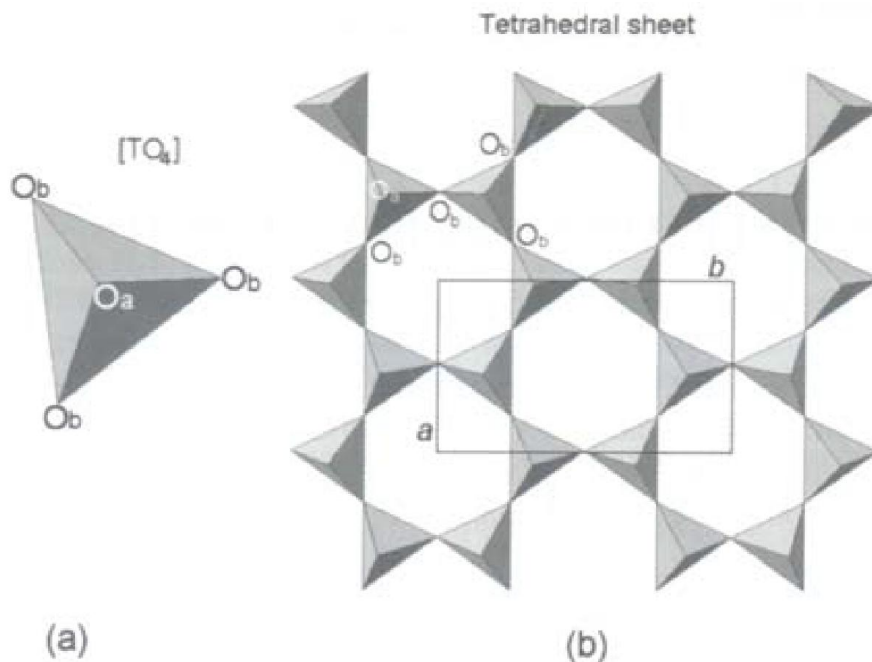
Molio mineralai susidaro dirvožemiuose ir nuosėdose, vykstant diagenetiniams ir hidroterminiams uolienų pokyčiams (Taylor, 1951). Vanduo yra būtinas molio mineralų susidarymui. Dauguma molio mineralų yra apibūdinami kaip hidratuoti aliuminio silikatai (Chastek ir kt., 2005). Struktūriškai molio mineralai (1.5 pav.) yra sudaryti iš katijonų plokštumų, išsidėsčiusių sluoksniais, kurie gali būti tetraedriškai arba oktaedriškai koordinuoti (su deguonimi). Pastarieji yra išsidėstę sluoksniais dažnai apibūdinamais kaip 2:1, jei jie yra sudaryti iš dviejų tetraedrinių ir vieno oktaedrinio vienetų, arba 1:1 jei sudaryti iš dviejų kintančių tetraedrinių ir oktaedrinių sluoksnių (Krepelova, 2007; Brigatti ir kt., 2006).

1.5 lentelė. Molio mineralų charakteristika.

	Mineralai	Formulė	Aprašymas
1.	MOLIO MINERALAI Dvisluoksniai molio mineralai		Kaolinitas yra pasirinktas kaip mineralas priklausantis dvisluoksniams molio mineralams (1:1 struktūra). Šis mineralas pasižymi smulkiagrūde struktūra ir yra labai svarbus sorbentas tokiems aktinoidams kaip UO_2^{2+} ir Am^{3+} .
	Kaolinitas	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
2.	MOLIO MINERALAI Mišraus sluoksnio molio mineralai		Trisluoksniai molio mineralai (2:1 struktūra)

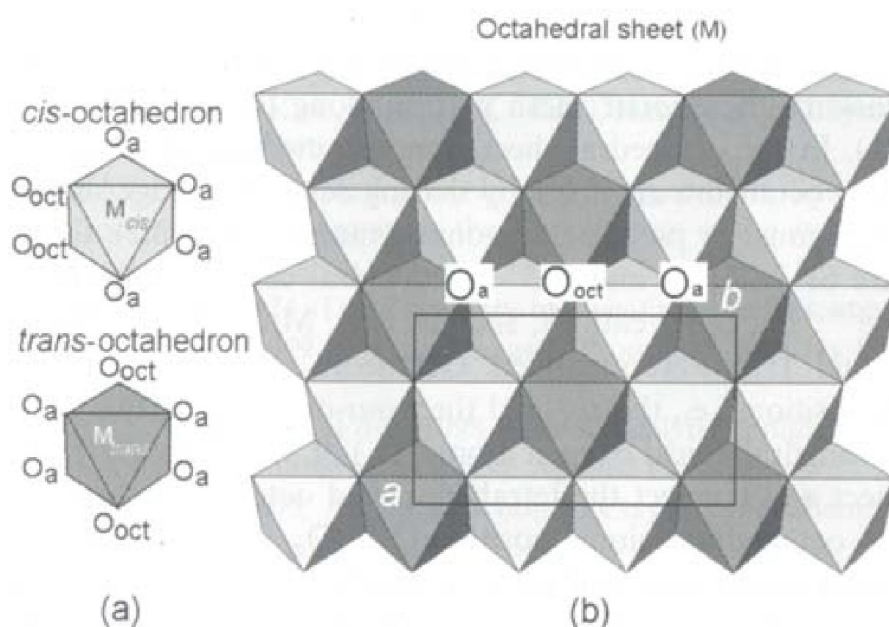
	Iltas	$(K,Fe)Al_{2,6}Si_{3,15}O_{10}(OH)_2$	iltas ir montmorilonitas yra svarbios Šaltiškių molio sudedamosios dalys (2.1 lentelė). Abu mineralai savo paviršiaus sudėtyje turi (SiOH) ir (AlOH) grupes ir yra svarbūs kaip sorbentas aktinoidams (Np, U, Pu).
	Montmorilonitas	$(Na,Mg,Fe)A_{11}Si_4O_{10}(OH)_2$	

Molio mineralų struktūra yra sudaryta iš dviejų pagrindinių sudedamųjų dalių: tetraedrinių ir oktaedrinių sluoksnių (1.1 ir 1.2 pav.). Kiekvienas tetraedras turi tris kampus kuriais dalijasi su deguonies atomais (O_b) (1.1 a pav.), bendri tetraedro katijonai yra Si^{4+} , Al^{3+} ir Fe^{3+} .



1.1 pav. (a) Tetraedras $[TO_4]$, (b) tetraedro sluoksnis (Brigatti ir kt., 2006; Krepelova, 2007).

Oktaedriniame sluoksnyje (oktaedrai yra susijungę savo bendrais kampais) jungtis tarp šalia esančių oktaedrų vyksta per bendrus kampus. Kampais besidalijantys oktaedrinės formos sluoksniai yra heksagoninės struktūros (1.2 a pav.). Dažniausi oktaedriniai katijonai yra: Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} ir Fe^{2+} . Oktaedre esančios (-OH) grupės turi skirtingą cis- ir trans- išsidėstymą. Laisvas tetraedro kampas (tetraedro viršūnėje esantys deguonies atomai O_a). Tetraedro ir oktaedro sluoksniai susijungia savo kampais, taip formuodami bendrą plokštumą su oktaedrinėmis anijonų padėtimis O_{oct} ($O_{oct} = OH, F, Cl, P$).

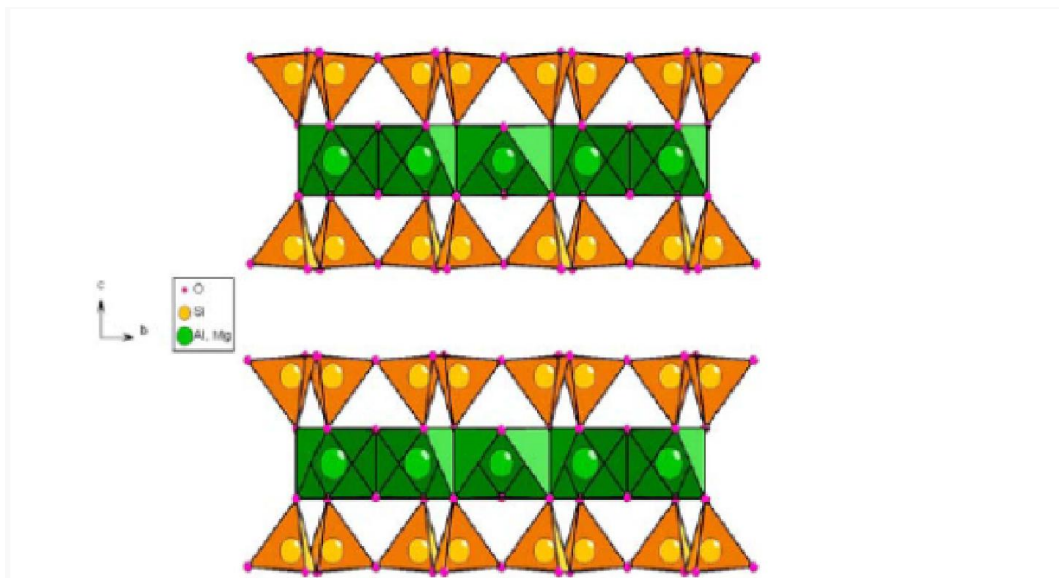


1.2 pav. (a) O_{oct} (OH, F, Cl) orientacija į cis- ir trans-oktaedrą, (b) cis- ir trans- vietos oktaedro sluoksnyje (Brigatti ir kt., 2006; Krepelova, 2007).

Molio mineralai yra klasifikuojami pagal jų išsidėstymą tetraedriniuose ir oktaedriniuose sluoksniuose. Sluoksnio struktūra 1:1 susideda iš vieno tetraedro ir vieno oktaedro sluoksnio, tuo tarpu sluoksnio struktūra 2:1 susidaro kai vienas oktaedro sluoksnis yra tarp dviejų tetraedro sluoksnių. Molio mineralai ir filo-silikatai yra klasifikuojami į oktaedrinį, di-oktaedrinį arba tri-oktaedrinį sluoksnius. Di-oktaedriniai moliai užpildo dvi iš trijų katijonų padėčių oktaedro sluoksnyje, kas trečia padėtis yra laisva. Šis oktaedro

sluoksnio tipas yra žinomas kaip gibsito sluoksnis. Tri-oktaedriniam molio mineralo visos trys oktaedro padėtys yra užimtose. Molio mineralai apima šias grupes: kaolinito grupę, smektito grupę, ilito grupę ir chlorito grupę (Bergaya ir kt., 2006).

Bentonito molis yra dažnai naudojamas radionuklidų sorbcijos eksperimentuose. Pagrindinė bentonito molio sudedamoji dalis yra mineralas montmorilonitas (65-90 %) (Bradbury ir Baeyens, 2011). Šaltiškių molio sudėtyje yra apie 64 % montmorilonito mineralo (2.1 pav.). Šio mineralo (montmorilonito) struktūra yra pavaizduota (1.3 pav.). Ši mineralą sudaro aliuminio oksido oktaedro sluoksnis esantis tarp dviejų silicio oksido tetraedro sluoksnių.



1.3 pav. Montmorilonito struktūra (Bradbury ir Baeyens, 2011).

Molio cheminės sudėties palyginimas. Šiame darbe palyginome „Šaltiškių“ molio ir „Boom“ molio cheminę sudėtį bei sorbcijos gebėjimą radionuklidams Cs, Pu ir Am. Boom molis yra naudojamas radioaktyviųjų atliekų saugojimui Belgijoje. Boom molio cheminė sudėtis buvo tyrinėjama daugelio mokslininkų (Decler ir kt., 1993, Merceron ir kt., 1995). Mineraloginė Boom molio sudėtis susideda iš molio mineralų (60 %), kvarco (apie 20 %), lauko špato (apie 10 %), mažo kiekio biotito ir kai kurių sunkiųjų

metalų. Molio mineralogijos spektre dominuoja ilitas, smektitas, kaolinitas, apatitas, glaukonitas, karbonatai (kalcitas ir sideritas 1-5 %) ir piritas (1-5 %).

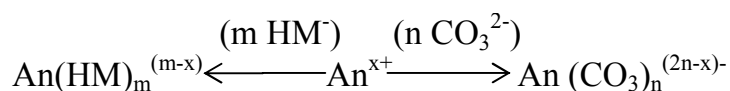
1.6 lentelė. Šaltiškių ir Boom molio cheminės sudėties palyginimas.

Junginiai	Šaltiškių molis	Boom molis
Silicio dioksidas, SiO ₂	45,51 %	64,0 %
Aliuminio oksidas, Al ₂ O ₃	13,50 %	14,34 %
Geležies (III) oksidas, Fe ₂ O ₃	5,17 %	3,31 %
Magnio oksidas, MgO	3,00 %	1,19 %
Kalcio oksidas, CaO	12,88 %	1,36 %
Natrio oksidas, Na ₂ O	0,28 %	0,42 %
Kalio oksidas, K ₂ O	5,02 %	3,07 %
Titano dioksidas, TiO ₂	0,43 %	0,83 %
Bendra siera, S	0,16 %	1,0 %
Iškaitinimo nuostolis	13,96 %	10,48 %

1.3.2. Radionuklidų sorbcijos mechanizmai molio sistemoje

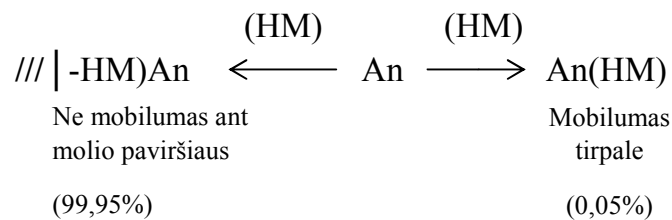
Radionuklidų tirpumas ir mobilumas natūraliose vandens sistemose priklauso nuo daugiakomponenčių cheminių reakcijų: hidrolizės, nusodinimo, sorbcijos, kompleksodaros, oksidacijos ir redukcijos. Šios reakcijos gali varžytis tarpusavyje įtakodamos radionuklidų mobilumą.

Bendros organinės ir neorganinės anglies koncentracija kartu su pH yra pagrindiniai parametrai, kurie yra reikalingi įvertinti aktinoidų kompleksodaros talpą. Hidrolizės reakcijos vyksta dideliame pH intervale, aktinoidų chemija molio sistemoje gali būti aiškinama tokiu būdu: tai yra karbonatų ir humuso medžiagų (HM) varžymasis tarpusavyje dėl kompleksų sudarymo su aktinoidais (An).



Molio paviršiaus chemija yra labai svarbi norint suprasti radionuklidų sorbciją ant neigiamai įkrautų dalelių molio mineraluose. Paviršiaus kompleksų teorija mums naudinga norint suprasti deguonies junginių sorbciją (borato, silikato, ir fosfato) per ligandų mainus su Al-OH arba Fe-OH grupėmis molio paviršiuje.

Molio sudėtyje esančios humuso ir fulvo rūgštys vaidina svarbų vaidmenį trivalenčių aktinoidų mobilumui (Volckaert ir kt., 1995). Trivalenčių lantanoidų arba aktinoidų (An) pasiskirstymas tarp kietosios ir skystosios fazės nulemia organinės medžiagos. Varžymosi pusiausvyra tarp trivalenčio metalo komplekso ir mažo bei didelio mobilumo molekulių, susijusių su kietąja faze, gali būti apibūdinama šiuo pateiktu būdu:

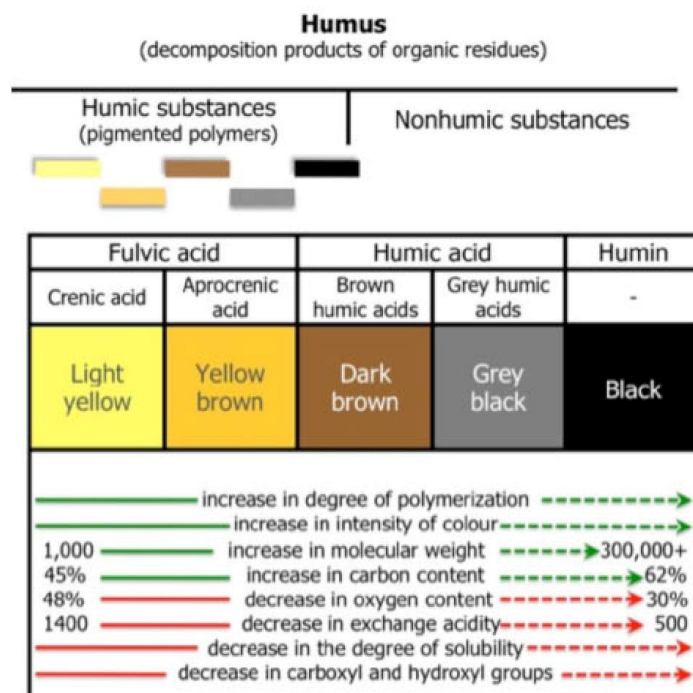


1.4. Organinės medžiagos molio mineraluose

Molio mineralų sudėtyje esančių organinių junginių įtaka radionuklidų sorbcijai yra labai mažai ištyrinėta (Schnitzer, 1991). Molio mineralų paviršiai gali būti padengti organiniais ir neorganiniais junginiais. Organiniai junginiai gali turėti reikšmingos įtakos radionuklidų sorbcijos procesuose. Humuso ir fulvo rūgščių atskyrimas šarminėmis sąlygomis yra aprašomas daugelyje straipsnių (Stevenson, 1982). Molio sudėtyje esančios humuso medžiagos turi labai didelę reikšmę radionuklidų migracijai branduolinių atliekų saugyklos aplinkoje. Tokio tipo sudėtinga sistema, kuri sudaryta iš molio mineralų, humuso medžiagų ir tiriamųjų radionuklidų Cs(I), Pu(IV) ir Am(III), yra tyrinėjama disertacijoje.

1.4.1. Humuso medžiagos

Disertacijoje tyrinėjamas humuso medžiagas galima išskirti iš molio mėginių ir dugno nuosėdų. Humuso medžiagos susiformavo iš augalų ir gyvūnų (mikro-organizmų) liekanų skilimo produktų.

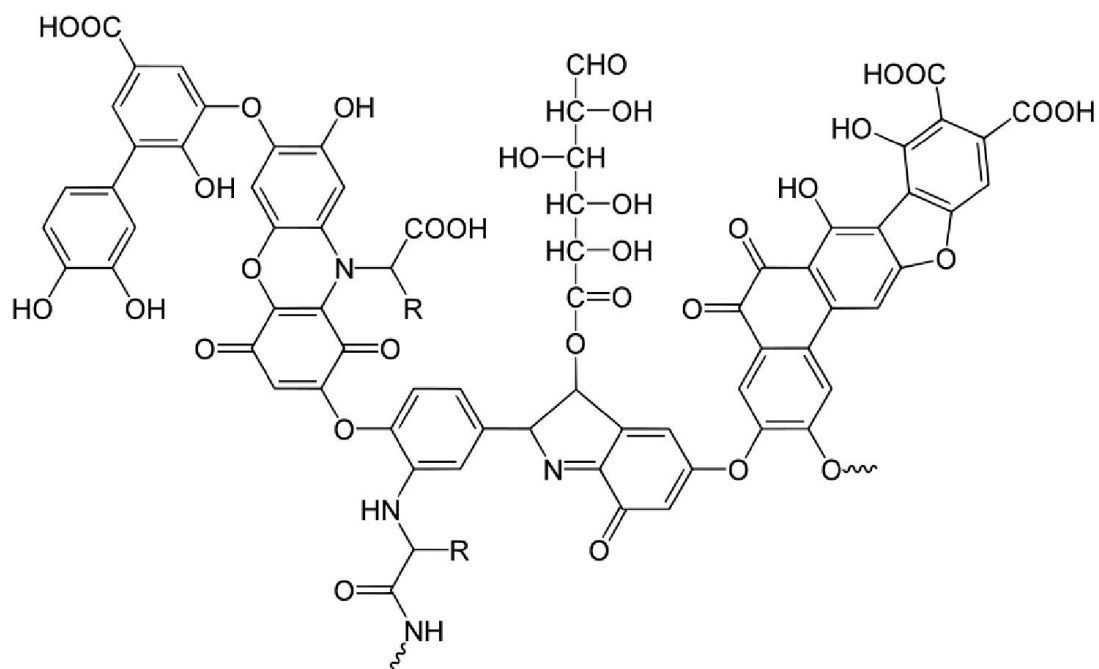


1.4 pav. Humuso medžiagų frakcijų cheminės savybės (Stevenson, 1982).

Humuso medžiagos gali būti suskirstytos į frakcijas, remiantis jų tirpumu šarminėje ir rūgštinėje aplinkoje. Fulvo rūgštys yra tirpios visame pH intervale. Humuso rūgštys yra tirpios šarminėje aplinkoje, o huminai yra netirpūs visame pH intervale (Schnitzer ir Khan, 1978). Dėl skirtingo tirpumo humuso medžiagas galima lengvai suskirstyti į atskiras junginių frakcijas. Humuso medžiagų cheminės savybės (Stevenson, 1982) pavaizduotos (1.4) paveiksle.

Pagrindinis skirtumas tarp humuso ir fulvo rūgščių yra molekulinės masės skirtumas. Humuso rūgščių molekulinė masė 2000-5000, tuo tarpu fulvo rūgščių molekulinė masė < 2000. Iš spektrinės charakteristikos galima teigti, kad skirtumai yra ir humuso medžiagų struktūroje. Fulvo rūgštyje deguonis identifikuojamas tik funkcinėse grupėse, o humuso rūgštyse didelį

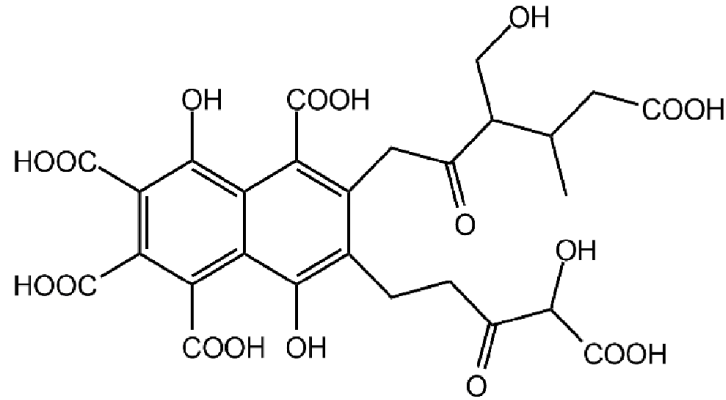
kiekį deguonies galima rasti molekulės struktūroje. Mažesnis karboksirūgščių kiekis humuso rūgščių sudėtyje mažina jų tirpumą vandenyje ir tai yra viena iš pagrindinių priežasčių, dėl ko daugelis natūralių vandens šaltinių turi 10-25 kartus daugiau fulvo rūgščių, nei humuso rūgščių (Vik ir Eikebrokk, 1989). Humuso rūgštys turi didesnę fenolio junginių kiekį nei fulvo rūgštys, šis skirtumas matomas žiūrint į humuso rūgščių spalvinį atspalvį. Humuso rūgštys sudaro ilgesnes riebiųjų rūgščių grandines nei fulvo rūgštys, todėl humuso rūgštys yra labiau hidrofobinės (Vik ir Eikebrokk, 1989). (1.5) ir (1.6) paveiksluose yra pavaizduota humuso rūgščių struktūra pagal pasiūlytą (Stevenson, 1982) sukurtą modelį bei fulvo rūgšties struktūra pagal pasiūlytą (Buffle, 1988) modelį.



1.5 pav. Humuso rūgščių struktūra pagal pasiūlytą modelį (Stevenson, 1982).

Humuso medžiagos sudarytos iš šių funkcinių grupių: karboksirūgščių, fenolinių, alkoholinių, ketoninių, chinoidinių, metoksigrupių (Edzwald, 1978). Šios funkcinės grupės gali sąveikauti su kitomis medžiagomis. Humuso medžiagos gali sąveikauti su metalo jonais (Bowen ir kt., 1978), radionuklidais (Marquardt, 2000), organiniais junginiais ir mineralinėmis medžiagomis. Cheminių reakcijų metu humuso medžiagos sudaro tirpius ir netirpius

kompleksus, turinčius skirtingą cheminį ir biologinį patvarumą (Schnitzer, 1991). Šios sąveikos lemia Cs, Pu ir Am radionuklidų sulaikymą bei migraciją aplinkoje.



1.6 pav. Fulvo rūgščių struktūra pagal pasiūlytą modelį (Buffle, 1988).

Sąveika tarp molio mineralų ir humuso medžiagų vyksta susidarant vandeniliniams ryšiams tarp deguonies ir vandenilio. Vandenilinio ryšio sudaryme dalyvauja šios funkcinės grupės, esančios humuso ir fulvo rūgščių sudėtyje: $-\text{COOH}$ ir $-\text{OH}$ (Schnitzer ir Khan, 1978). Humuso medžiagų stabilumas priklausys nuo to, kokios funkcinės grupės, esančios humuso ir fulvo rūgščių sudėtyje, sudarys kompleksus su radionuklidais. Radionuklidų adsorbcija molio tarp sluoksniuose yra stabilizuojama humuso medžiagų. Šios medžiagos apsaugo jas nuo ilgalaikio cheminio ir biologinio skilimo. Radionuklidų ir humatų kompleksų stabilumas kietoje terpėje yra svarbus norint sulėtinti radionuklidų migraciją. Kalcio humatų susidarymas padidina radionuklidų šalinimą iš vandeninių sistemų (Senesi ir Loffredo, 2001).

1.4.2. Humuso medžiagų nustatymo metodai

Norint geriau suprasti humuso medžiagų vaidmenį ir elgseną aplinkoje, reikia detaliai išnagrinėti humuso medžiagų struktūrą. Tačiau dėl humuso medžiagose esančių skirtingų molekulių, iš kurių jos yra sudarytos ir dėl daugybės susiformavusių ryšių, kurie jungia atskiras molekules, tikslią struktūrinę formulę nustatyti yra labai sudėtinga (Rashid, 1985). Daugybė

metodų, t.y. branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos metodas, dujų ir skysčių chromatografijos – masių spektrometrijos metodas, FT-IR ir RAMAN spektroskopijos metodas, buvo naudojami norint ištirti humuso medžiagų struktūrą. Nepaisant panaudotų minėtų metodų, humuso medžiagų mišinių molekuliniam lygmenyje struktūrinė identifikacija buvo nesėkminga (Aiken ir kt., 1986, Stevenson, 1994). BMR ir FT-IR metodai gali būti naudojami kaip pagalbiniai metodai humuso medžiagų funkcinių grupių charakterizavimui.

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija. Humuso medžiagų ^1H BMR spektras parodo pagrindinę informaciją apie junginio struktūrą. Pagrindinės smailių charakteristikos gautos visuose spektruose yra panašios (Wilson, 1987). Visi spektrai susideda iš smailių signalo ties 6,0-8,0 ppm, signalas būdingas aromatiniais protonams, smailių signalo ties 3,4-3,6 ppm, signalas būdingas angliavandeniliams H ir charakteringos smailės ties 2,1, 1,2 ir 0,9 ppm kurie yra būdingi (CH_2 , CH_3) grupių protonams (Mao ir kt., 2002).

Infraraudonųjų spindulių spektroskopija. Humuso medžiagų FT-IR spektro pagrindinės sugerties juostos yra srityje ties 3400-3300 cm^{-1} (signalas būdingas -OH funkceinei grupei), 2940-2900 cm^{-1} (alifatiniai, C-H grupės virpesiai), 1750-1720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ grupės virpesiai), 1620 cm^{-1} (aromatinis C-C, COO^-), 1280-1230 cm^{-1} , (C-O ir OH virpesiai) ir 1040 cm^{-1} (C-O arba Si-O priemaišos). Iš apibendrintų gautų spektro duomenų (Aiken ir kt., 1985, Stevenson, 1994) matyti, kad humuso medžiagų sudėtyje dominuoja OH, COOH grupių signalai. Šie signalai labiausiai charakterizuoja humuso medžiagų buvimą molio mėginiuose ir dugno nuosėdose.

Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros dalyje buvo pristatyti pasiskirstymo koeficiento nustatymo metodai. Sorbcijos eksperimentui pasirinktas metodas, kuris labiausiai atitinka tiriamąją medžiagą ir sąlygas. Taip pat aptarti adsorbcijos-desorbcijos izotermų tipai. Pristatyti Pu, Am ir Cs radionuklidų ir sorbcijos parametrai ant skirtingo tipo

sorbentų. Buvo palyginta Šaltiškių molio ir Boom molio cheminė sudėtis. Aptarta humuso medžiagų įtaka Pu, Am ir Cs radionuklidų sorbcijai.

Literatūros skyriuje buvo pateikti duomenys apie tiriamų Cs(I), Am(III) ir Pu(IV) radionuklidų sorbciją ant natūralių ir sintetinių sorbentų. Literatūroje trūksta išsamios informacijos apie radionuklidų pasiskirstymą geologinėse formose ilgalaikio (361 diena) eksperimento metu. Tokie tyrimai suformuotų tikslesnį supratimą apie radionuklidų elgseną aplinkoje.

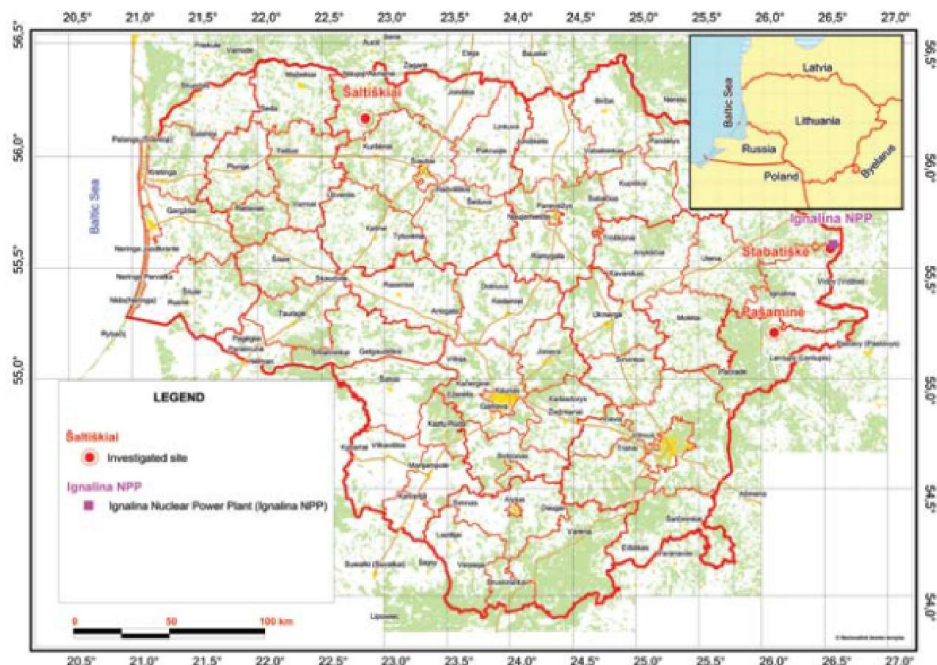
2. TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODIKOS

Pirmoje šio skyriaus dalyje aprašytos molio ir dugno nuosėdų mėginių paėmimo vietos. Pristatytos molio ir dugno nuosėdų cheminės ir fizikinės savybės. Aptariamos humuso ir fulvo rūgščių atskyrimo metodikos. Pristatomas nuosekliosios ekstrakcijos metodas, kuris bus naudojamas molio ir dugno nuosėdų geologinių formų atskyrimui.

2.1. Tyrimų objektas

2.1.1. Molio mėginių paėmimo vieta

Eksperimentiniams tyrimams molio mėginiai buvo paimti iš šiaurės Lietuvoje esančio Šaltiškių molio karjero (2.1 pav.). Molio mėginių fizikinės ir cheminės savybės pateiktos (2.1) lentelėje. Molio mėginiai buvo surinkti ir laikomi be sąlyčio su oru.



2.1 pav. Geografinis žemėlapis, rodantis Šaltiškių molio karjero vietą.

2.1.2. Dugno nuosėdų ir suspenduotų kietųjų dalelių mėginių paėmimo vietos

Dugno nuosėdų mėginiai buvo paimti iš 9 stočių, esančių Baltijos jūroje ir Kuršių mariose. Suspenduotų kietųjų dalelių ir dugno nuosėdų mėginiai buvo renkami skirtingų ekspedicijų metu 1997-2012 metais. Dugno nuosėdų stočių išsidėstymas Baltijos jūroje ir Kuršių mariose matomas (2.2) paveiksle.



2.2 pav. Geografinis žemėlapis, rodantis suspenduotų kietųjų dalelių ir dugno nuosėdų stočių išsidėstymą Baltijos jūroje ir Kuršių mariose.

Dugno nuosėdos Baltijos jūroje buvo renkamos Van Veen kaušu. Suspenduotų kietųjų dalelių mėginiai buvo rinkti filtruojant Baltijos jūros vandenį (400-1000 litrų) per 1, 5 ir 25 μm filtrų kasetes bei per membraninius 0,2 μm ir 0,45 μm dydžio filtrus. Mėginių paėmimo ir paruošimo procesai aprašyti straipsnyje (Lujanienė ir kt., 2006 a, 2010).

2.1.3. Sintetiniai neorganiniai sorbentai

Amorfiniai titano silikatai buvo gauti iš Ukrainos Sorbcijos ir endoekologijos problemų instituto. Geležies oksidai (getitas, magnetitas,

hematitas, magnetitas/hematitas) buvo susintetinti Fizinių ir technologijos mokslų centre. Sintezės detalės pateikiamos anksčiau paskelbtuose straipsniuose (Lujanienė ir kt., 2008).

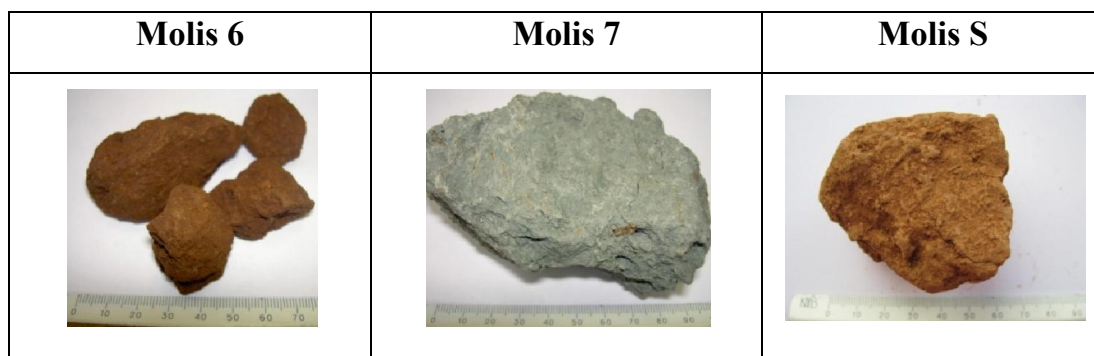
2.2. Natūralių sorbentų apibūdinimas

Sorbcijos kinetikos tyrimai buvo atlikti naudojant bandinius, paimtus iš Šaltiškių molio karjero. Tiriamas molis gali būti naudojamas kaip inžinerinis barjeras radioaktyviųjų atliekų saugykloje (Gadeikis ir kt., 2014). Šaltiškių molio bendra mineraloginė sudėtis pateikta (2.1) lentelėje (Ecofirma, 2004).

Molio mineraloginei sudėčiai nustatyti buvo naudojami XRD, ICP-MS, Mesbauerio spektroskopijos metodai.

2.1 lentelė. Molio sudėtis (Ecofirma, 2004).

Molio frakcijos (<1 μm)		
Montmorilonito mineralai	Ilito mineralai	Chlorito mineralai
64 %	24 %	12 %
Cheminė sudėtis		
Silicio dioksidas SiO ₂	45,51 %	
Aluminio oksidas Al ₂ O ₃	13,50 %	
Geležies (III) oksidas Fe ₂ O ₃	5,17 %	
Magnio oksidas MgO	3,00 %	
Kalcio oksidas CaO	12,88 %	
Natrio oksidas Na ₂ O	0,28 %	
Kalio oksidas K ₂ O	5,02 %	
Titano dioksidas TiO ₂	0,43 %	
Bendras sieros kiekis S	0,16 %	
Iškaitinimo nuostoliai	13,96 %	



2.3 pav. Šaltiškių molio mėginių nuotraukos.

Molio bandinių fizikinės ir cheminės savybės pateiktos (2.2) lentelėje. Geležies junginių ekstrakciją molio mineraluose atlikome naudodami nuoseklosios ekstrakcijos metodą, o jų identifikavimui naudojome Mesbauerio spektroskopijos metodą (Lujanienė ir kt., 2007). Gauti duomenys parodė, kad molio mineraluose galima identifikuoti Fe^{2+} , lepidokrokito (γ -FeOOH), siderito ($FeCO_3$), geležies hidroksidų ($Fe(OH)_3$), ferihidrito ($Fe(OH)_3 \times nH_2O$), hematito (α - Fe_2O_3), magemito (γ - Fe_2O_3), getito (α -FeOOH) ir mažą kiekį ϵ - Fe_2O_3 mineralų (Lujanienė ir kt., 2006 b, 2006 c).

2.2 lentelė. Molio mėginių fizikinės ir cheminės savybės.

Parametrai	Molis S	Molis 6	Molis 7
pH	$7,98 \pm 0,01$	$8,18 \pm 0,01$	$8,05 \pm 0,01$
Bendra organinė anglis, %	$0,034 \pm 0,001$	$0,035 \pm 0,001$	$0,062 \pm 0,002$
CaCO ₃ , %	$19,8 \pm 0,3$	$19,3 \pm 0,3$	$34,0 \pm 0,5$
Geležies mineralai, FeCO ₃ /α-Fe ₂ O ₃ /α-FeOOH, %	$1,6 \pm 0,1/2,3 \pm 0,1/0,10 \pm 0,02$	n.d./ $3,0 \pm 0,1/0,3 \pm 0,02$	n.d/ n.d/ n.d
Paviršiaus plotas (BET), m ² g ⁻¹	$64,0 \pm 0,1$	$65,0 \pm 0,1$	$65,0 \pm 0,1$
Bendra Fe, %	$6,1 \pm 0,1$	$6,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,1$
Ditionitu	6500 ± 300	12700 ± 500	780 ± 20

ekstrahuota Fe, mg kg ⁻¹			
Oksalatu ekstrahuota Fe, mg kg ⁻¹	3400 ± 200	1050 ± 40	1,3 ± 0,1
Ditionitu ekstrahuotas Mn, mg kg ⁻¹	45 ± 2	73 ± 2	21 ± 1
Oksalatu ekstrahuotas Mn, mg kg ⁻¹	40 ± 2	29 ± 1	35 ± 2
n.d. – nėra duomenų ^a LECO CS-125 ^b XRD Rentgeno spindulių difrakcijos spektrometras ^c Mesbauerio spektroskopija			

2.2.1. Humuso medžiagų atskyrimo metodika molio mėginiuose

Humuso medžiagų atskyrimui buvo naudotas metodas aprašytas straipsnyje (Hansel ir kt., 2008). Eksperimentas buvo atliekamas su skirtingais molio (molis S, molis 6 ir molis 7) mėginiais. Napoliniai ir poliniai junginiai buvo ekstrahuojami molio dalelių paviršiuje. Napolinių junginių frakcija ekstrahuojama chloroformu, polinių junginių frakcija ekstrahuojama metanolio/KOH tirpalo mišiniu. 20 g molio ekstrahuojama 8 val. 20 g molio (sausas svoris):20 ml CHCl₃. Mišinys centrifuguojamas 20 minučių 8000 aps/min, tirpiklis paliekamas išgaruoti. Molio mėginys veikiamas metanolio:KOH (1 mol/l KOH 96% metanolis) tirpalu, santykis 20 g molio ir 40 ml metanolio/KOH. Mišinys kaitinamas 30 min. 70 °C temperatūroje, maišant kas 10 minučių. Bandinys aušinamas ir centrifuguojamas, molio liekana toliau ekstrahuojama 8 val. 40 ml metanolio:chloroformo (1:1) mišiniu, ekstrakcija kartojama su chloroformu (2 × 40 ml). Sujungti ekstraktai parūgštinami iki pH 1,0 su 12 mol/l HCl, pridedama 20 ml distiliuoto H₂O.

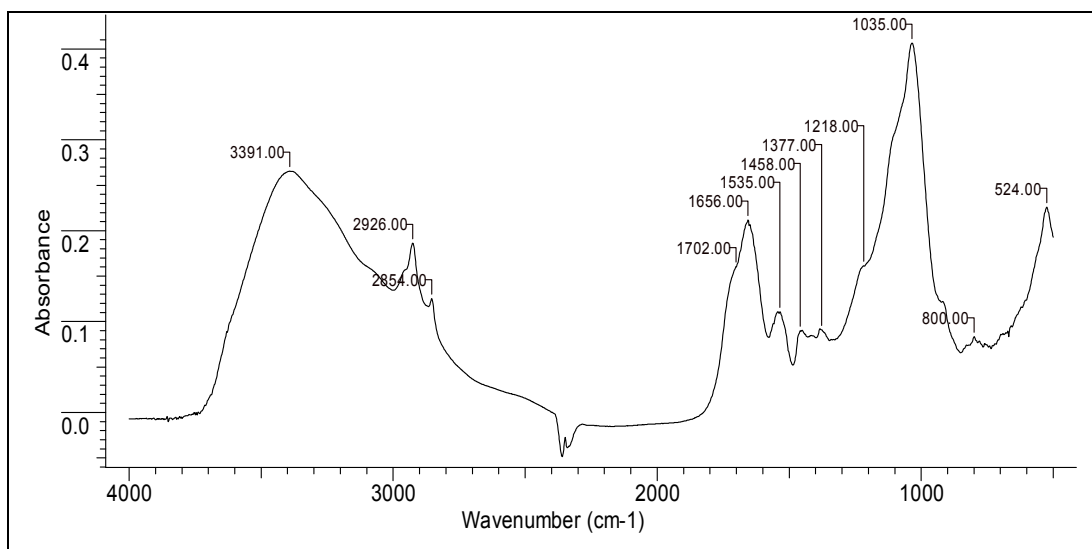
Vandeninė frakcija papildomai ekstrahuojama 20 ml chloroformo. Organiniai ekstraktai sujungiami ir paliekami išgaruoti.

Atskirtos humuso medžiagos iš molio mėginių identifikuojamos FT-IR spektrometru Spectrum BX II, Perkin Elmer, bangos ilgis 500-3700 cm^{-1} . Mėginys matavimui paruošiamas presuotoje KBr tabletėje (0,2 mg humuso medžiagų ir 100 mg KBr). ^1H ir ^{13}C BMR spektrai užrašomi Varian Inova 300 MHz spektrometru. Mėginys matavimui paruošiamas ištirpinus 30 mg mėginio 1 ml CDCl_3 .

2.2.2. Humuso medžiagų spektrinė charakteristika

Gauti rezultatai iš FT-IR, ^1H ir ^{13}C BMR spektrų patvirtino gamtinių organinių medžiagų buvimą molio mineralų paviršiuje. Humuso medžiagos buvo išskirtos iš visų trijų molio mėginių. Humuso medžiagų FT-IR, ^1H ir ^{13}C BMR spektrai parodyti (2.4, 2.5, 2.6) paveiksluose.

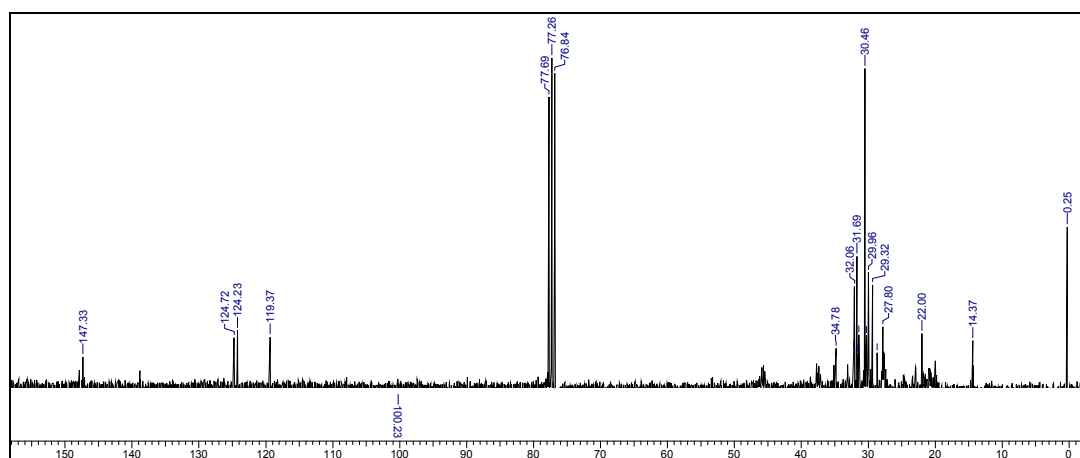
Atskirtos humuso medžiagos iš molio mėginių identifikuojamos FT-IR spektrometru Spectrum BX II, Perkin Elmer, bangos ilgis 500-3700 cm^{-1} . Mėginys paruošiamas matavimui presuotoje KBr tabletėje (0,2 mg humuso medžiagų ir 100 mg KBr). ^1H ir ^{13}C BMR spektrai užrašomi Varian Inova 300 MHz spektrometru. Mėginys paruošiamas matavimui ištirpinus 30 mg mėginio 1 ml CDCl_3 .



2.4 pav. Humuso medžiagų, išskirtų iš molio mėginių FT-IR spektras.

Iš FT-IR spektro matyti asimetriniai valentiniai virpesiai CH₂, CH₃ grupių signalai ties 2926 cm⁻¹, 2854 cm⁻¹. Platus signalas ties 3500 - 3300 cm⁻¹ rodo O-H ir N-H grupių buvimą. Mažo intensyvumo C=O grupės smailė stebima ties 1702 cm⁻¹, signalas būdingas aldehidams, ketonams, karboksirūgštims, esteriams. Aromatinių junginių C=C smailė stebima ties 1656 cm⁻¹. Signalas ties 1218 cm⁻¹ būdingas alkoholių, eterių, karboksirūgščių –C-O grupei. Angliavandeniai ir alifatiniai alkoholiai ties 1035 cm⁻¹ duoda intensyvų signalą.

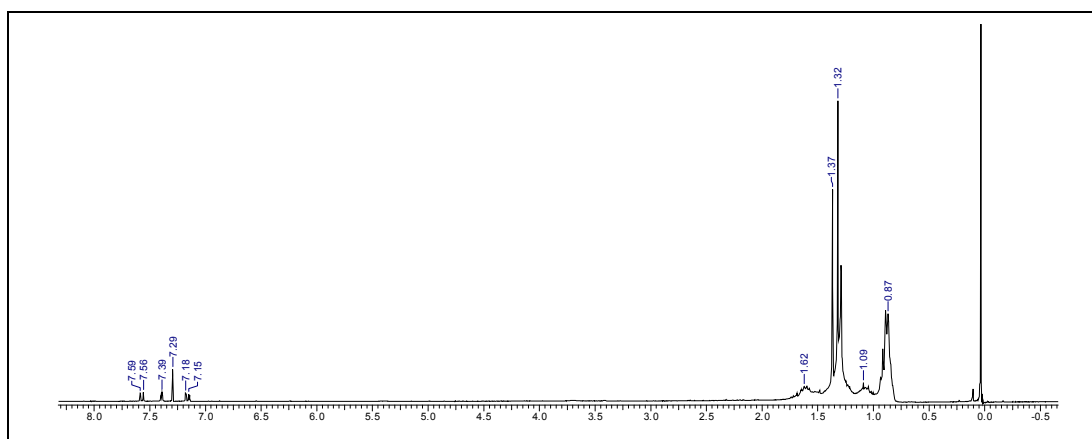
¹³C BMR spektras (2.5 pav.) įrodė huminių medžiagų buvimą molio mėginiuose. Iš spektro matyti alifatinių junginių sritis ties (0 - 50 ppm) ir aromatinių junginių sritis ties (110-150 ppm).



2.5 pav. Humuso medžiagų, išskirtų iš molio mėginių ¹³C BMR spektras.

Humuso medžiagų ¹H BMR spektras (2.6 pav.) patvirtino organinių junginių buvimą. Iš spektro matyti aromatiniais junginiams būdinga sritis ties 7,15 – 7,59 ppm. Charakteringas smailes, būdingas alifatinių junginių (CH₂, CH₃) grupėms, stebime ties 0,9 – 1,6 ppm.

Šie FT-IR, ¹H ir ¹³C BMR spektrų rezultatai įrodo organinių medžiagų buvimą molio mėginiuose. Lyginant gautus spektrus su panašiais humuso ir fulvo rūgščių spektrais (Stevenson ir kt. 1971; Meissla ir kt. 2007), paskelbtais mokslinėje literatūroje, galima padaryti išvadą, kad molio mėginiuose yra fulvo ir humuso rūgščių.



2.6 pav. Humuso medžiagų, išskirtų iš molio mėginių ^1H BMR spektras.

2.3. Dugno nuosėdų charakteristika

Organiniai junginiai buvo identifikuoti visuose dugno nuosėdų mėginiuose (2.3 lentelė). Organinių junginių kiekis svyruoja nuo 0,4 % iki 7,4 %. Didžiausias organinių junginių kiekis aptiktas stotyje R7. Geležies koncentracija yra nuo 1,1 % iki 0,9 %. Kalcio kiekis apie 3-4 %.

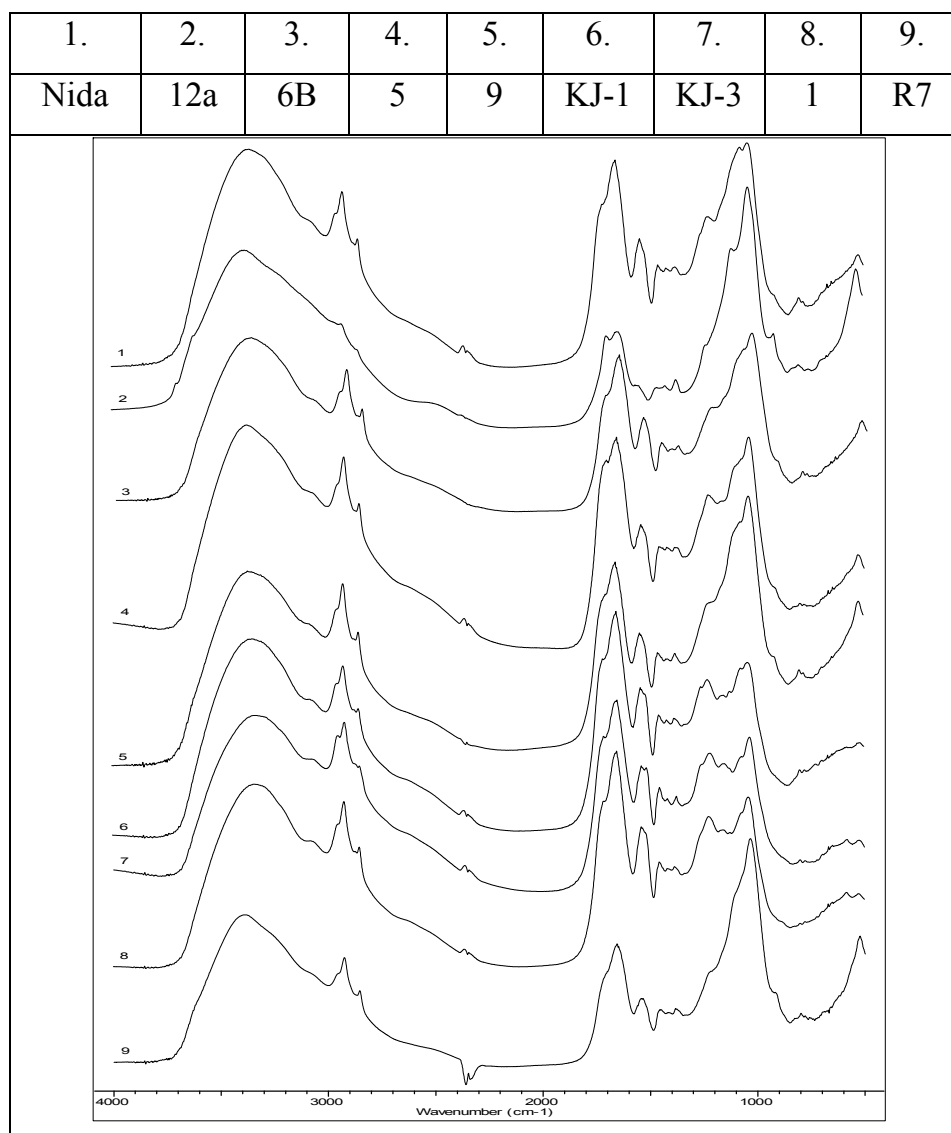
2.3 lentelė. Dugno nuosėdų cheminė sudėtis.

Stotis	BOC, %	Fe, %	Ca, %
Nida, 65, 6B, 5, 9, KJ-1, KJ-3, 1, R7	0,4 - 7,4	0,9 - 1,1	3 - 4

2.3.1. Humuso medžiagų atskyrimo metodika dugno nuosėdų mėginiuose

Humuso medžiagų atskyrimui dugno nuosėdose buvo naudotas metodas, aprašytas straipsnyje (Swift ir kt., 1996). Humuso medžiagų išskyrimui buvo paimta 200 g šlapio dugno nuosėdų svorio (60 g sauso svorio) dugno nuosėdų. Atliekama ekstrakcija su 0,5 M NaOH, atskiriamos humuso ir fulvo rūgščių frakcijos (1g (sausio svorio) : 10 ml 0,5 M NaOH). Ekstrakcija atliekama 8 valandas purtant ekstrakcijos mišinį inertinių dujų atmosferoje. Tirpalas centrifuguojamas (8000 aps/min; 20min) ir nudekantuojamas. Į nudekantuoją tirpalą pilama 6 mol/l HCl, iki pH=1 ir leidžiama pilnai nusėsti humuso medžiagų frakcijai. Nuosėdos atskiriamos nuo tirpalo, tirpalas toliau

naudojamas fulvo rūgšties atskyrimui. Gautos nuosėdos yra humuso rūgšties frakcija. Fulvo rūgšties tirpalas buvo dializuojamas tam, kad dializuotų fulvo rūgščių frakcija atsiskirtų nuo nedializuotų fulvo rūgščių. Po to, atskirtos humuso, fulvo ir dializuotų fulvo rūgščių frakcijos buvo išgarintos, džiovinamos. Atskirtos humuso medžiagos iš dugno nuosėdų identifikuojamos FT-IR spektrometru (bangos ilgis $500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) Spectrum BX II, Perkin Elmer. Mėginys paruošiamas matavimui presuotoje KBr tabletėje (0,2 mg humuso medžiagų ir 100 mg KBr). ^1H ir ^{13}C BMR spektrai užrašomi Varian Inova 300 MHz spektrometru. Mėginys paruošiamas matavimui ištirpinus 30 mg mėginio 1 ml CDCl_3 .

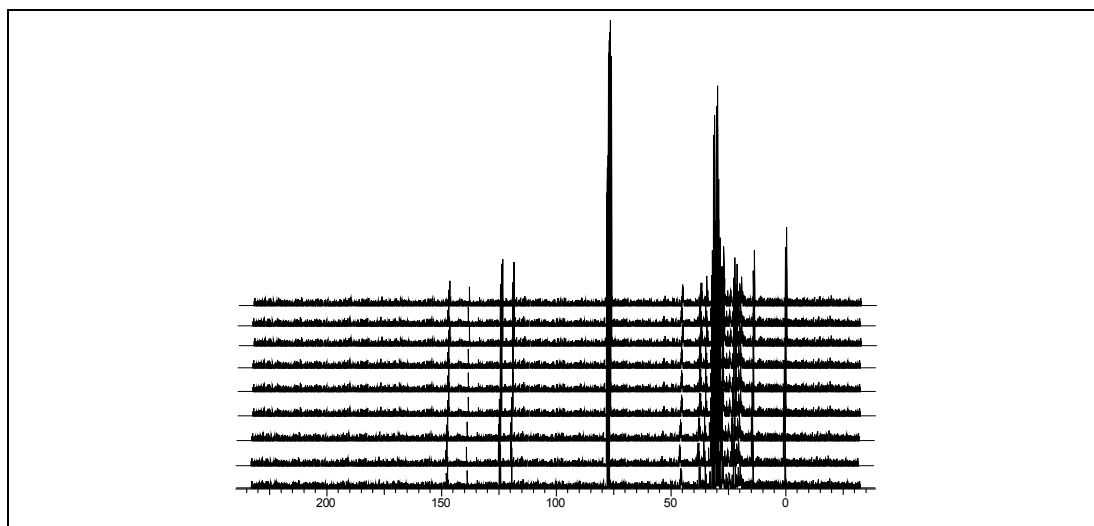


2.7 pav. Humuso medžiagų, išskirtų iš Baltijos jūros ir Kuršių marių, FT-IR spektras.

2.3.2. Humuso medžiagų spektrinė charakteristika

Buvo analizuojamos dugno nuosėdos, paimtos iš 9 stočių. Visuose dugno nuosėdų mėginiuose buvo aptikta organinių junginių. Humuso medžiagų FT-IR spektrai pavaizduoti (2.7) paveiksle.

Spektre matoma plati juosta ties 3391 cm^{-1} identifikuoja, kad junginyje yra –OH grupės. $2926\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ smailės būdingos CH_2 , CH_3 alifatinėms grupėms. $1702\text{--}1656\text{ cm}^{-1}$ parodo $\text{C}=\text{O}$ grupę esančią aldehiduose, ketonuose, karboksilinėse rūgštyse ir esteriuose. 1535 cm^{-1} identifikuoja galimą antrinio amido buvimą. Smailės ties 1458 cm^{-1} ir 1377 cm^{-1} atspindi $-\text{CH}_3$ grupės buvimą junginyje. Fenoliuose C–O virpesių smailės registruojamos esant $1390\text{--}1330$ ir $1260\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$. Šios smailės yra sąveikos tarp valentinių C–O ir deformacinių O–H virpesių rezultatas.

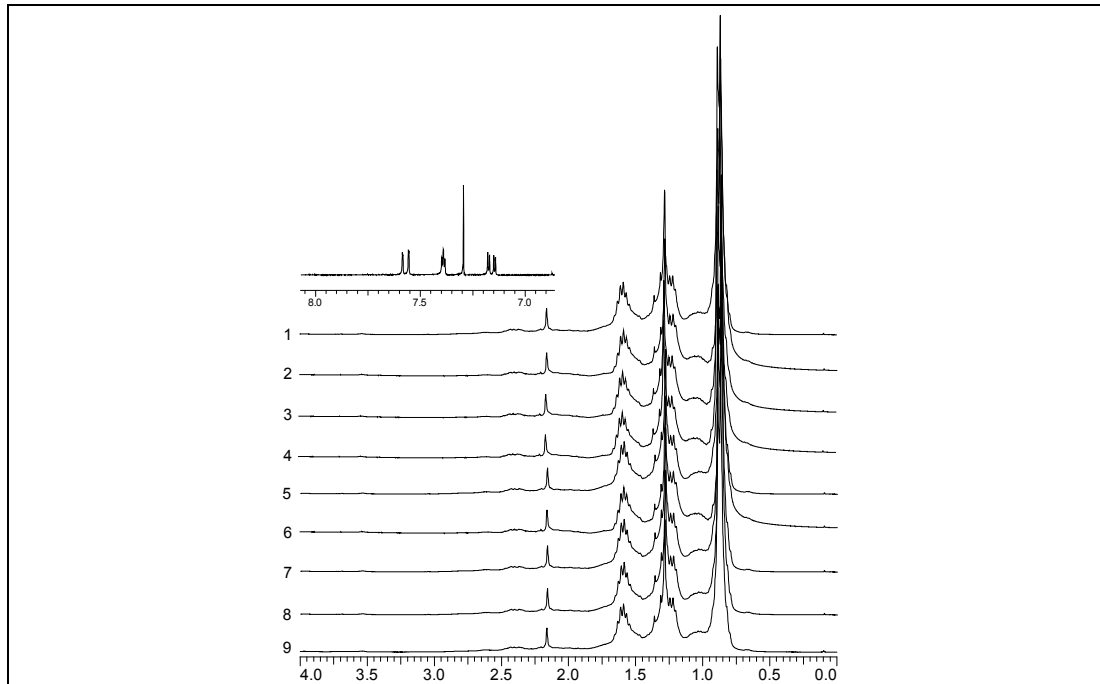


2.8 pav. Humuso medžiagų, išskirtų iš Baltijos jūros ir Kuršių marių, ^{13}C BMR spektras.

^{13}C BMR spektre (2.8 pav.) matomi humuso medžiagoms būdingi signalai alifatinėje (0 – 50 ppm) ir aromatinėje (110 – 150 ppm) dalyje. Smailės 19–31 ppm dalyje, labiausiai tikėtina, priklauso alifatinei angliai, esančiai alkilinėje grandinėje. Smailės intervale 19–21 ppm charakterizuoja galines metilo grupes, o 27–31 ppm ilgą $(\text{CH}_2)_2$ grandinę. Aromatinė sritis yra nuo 110 ppm iki 150 ppm. Smailė prie 124 ppm susijusi su anglimi, esančia

alkilpakaituose aromatiniam žiede, o prie 119 ppm rodo, kad pakaitai yra orta, para padėtyje. 147 ppm smailė priklauso fenolio fragmentui.

Humuso medžiagų ^1H BMR spektro (2.9 pav.) sritis nuo 7,15 iki 7,59 parodo protonus priklausančius aromatiniam žiedams, o srityje nuo 0,6 iki 1,6 esančios smailės priklauso alifatiniam CH_2 , CH_3 protonams.



2.9 pav. Humuso medžiagų, išskirtų iš Baltijos jūros ir Kuršių marių, ^1H BMR spektras.

2.4. Sorbcijos eksperimentai

Vienas pagrindinių parametrų, stebint radionuklidų migraciją molio mineraluose, dugno nuosėdose yra kietos:skystos fazės pasiskirstymo koeficientas K_d . Kietos:skystos fazės pasiskirstymo koeficientas yra santykis tarp koncentracijos skystoje ir kietoje formoje, esant pusiausvyros būsenai.

$$K_d = \frac{\text{Kietos fazės koncentracija (mg kg}^{-1}\text{)}}{\text{Skystos fazės koncentracija (mg l}^{-1}\text{)}} \quad (2.1)$$

Sorbcijos eksperimentuose buvo naudojami sintetiniai sorbentai ir natūralus molis. Laboratorinis statinis metodas (EPA Report, 1999) buvo

naudojamas nustatyti Cs, Pu ir Am radionuklidų pasiskirstymo koeficiento vertes.

Cezio sorbcijos eksperimentas. Cs koncentracija tirpale (^{137}Cs buvo naudojamas kaip žymeklis) buvo $2,30 \times 10^{-10}$ mol/l ir $6,80 \times 10^{-5}$. Mėginiai sveriami ir dedami į 100 ml polipropileninius centrifuginius mėgintuvėlius. Skystos:kietos fazių santykis 1:1000 g/ml ir foninis elektrolitas 0,1 mol/l NaNO_3 , pH = 7, sąveikos laikas 2 val. nuolat maišant. Kieta fazė atskiriama centrifuguojant bandinį 30 min. 10000 aps./min. Cezio koncentracija matuojama γ spektrometru.

Plutonio ir americio sorbcijos eksperimentas. Pu (IV) ir ^{241}Am radionuklidų koncentracija eksperimentuose buvo atitinkamai $1,10 \times 10^{-9}$ mol/l ir $3,20 \times 10^{-11}$ mol/l. Plutonio (IV) žymeklis naudojamas sorbcijos eksperimentuose sudarytas iš Pu izotopų ($^{238,239, 240, 241}\text{Pu}$ paruoštas iš užteršto Černobylio dirvožemio) (Lujanienė ir kt., 2002, 2007). Skystos:kietos fazių santykis 1:1000 g/ml ir foninis elektrolitas 0,1 mol/l NaNO_3 , pH = 7, sąveikos laikas 2 val. nuolat maišant. Kieta fazė atskiriama centrifuguojant bandinį 30 min. 10000 aps./min. Į atskirtą tirpalą pridedame žymeklio ir 1 ml nusodiklio (Nd_2O_3 , HNO_3 , HF) ir 1,6 ml HF. Tirpalai maišomi apie 30 min. ir filtruojami (membraninio filtro porų dydis - 0,1 μm). Tirpalą nufiltravus, membraninis filtras užnešamas ant nušlifavimo nerūdijančio plieno disko. Paruošti mėginiai matuojami α spektrometru.

2.5. Nuoseklosios ekstrakcijos metodai

Radionuklidų geologinių formų atskyrimui buvo naudojamas nuoseklosios ekstrakcijos metodas. Šis radionuklidų cheminių formų nustatymo metodas yra vienintelis, leidžiantis įvertinti radionuklidų sąryšį su geologinėmis formomis ir teikiantis rezultatus apie radionuklidų elgesį aplinkoje.

Gauti rezultatai apie radionuklidų koncentracijų pasiskirstymą pagal frakcijas leidžia prognozuoti jų elgesį ateityje, migracijos ypatybes. Cs, Pu ir Am pasiskirstymas geologinėje medžiagoje nustatytas naudojant nuoseklosios

ekstrakcijos metodą. Naudojami reagentai ir sąveikos sąlygos pateiktos (2.4) ir (2.5) lentelėse. Dugno nuosėdų ir molio mineralų ekstrakcija buvo daroma naudojant NIST ir Miller nuosekliosios ekstrakcijos metodus.

2.4 lentelė. Molio mėginių ekstrakcijos schema (Miller ir kt., 1986)

Frakcija	Reagentas	Geocheminė frakcija
F1	0,44 mol/l CH ₃ COOH + 0,1 mol/l Ca(NO ₃) ₂	Pakaitinė ir karbonatinė frakcija
F2	0,1 mol/l Na ₄ P ₂ O ₇	Organinė frakcija
F3	0,175 mol/l (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ + 0,1 mol/l H ₂ C ₂ O ₄	Amorfinių oksidų frakcija
F4	3,33% Na ditionitas, 0,15 mol/l Na citratas + 0,05 mol/l citrato buferis	Kristalinių oksidų frakcija
F5	1:3 HNO ₃ : HCl	Liekana

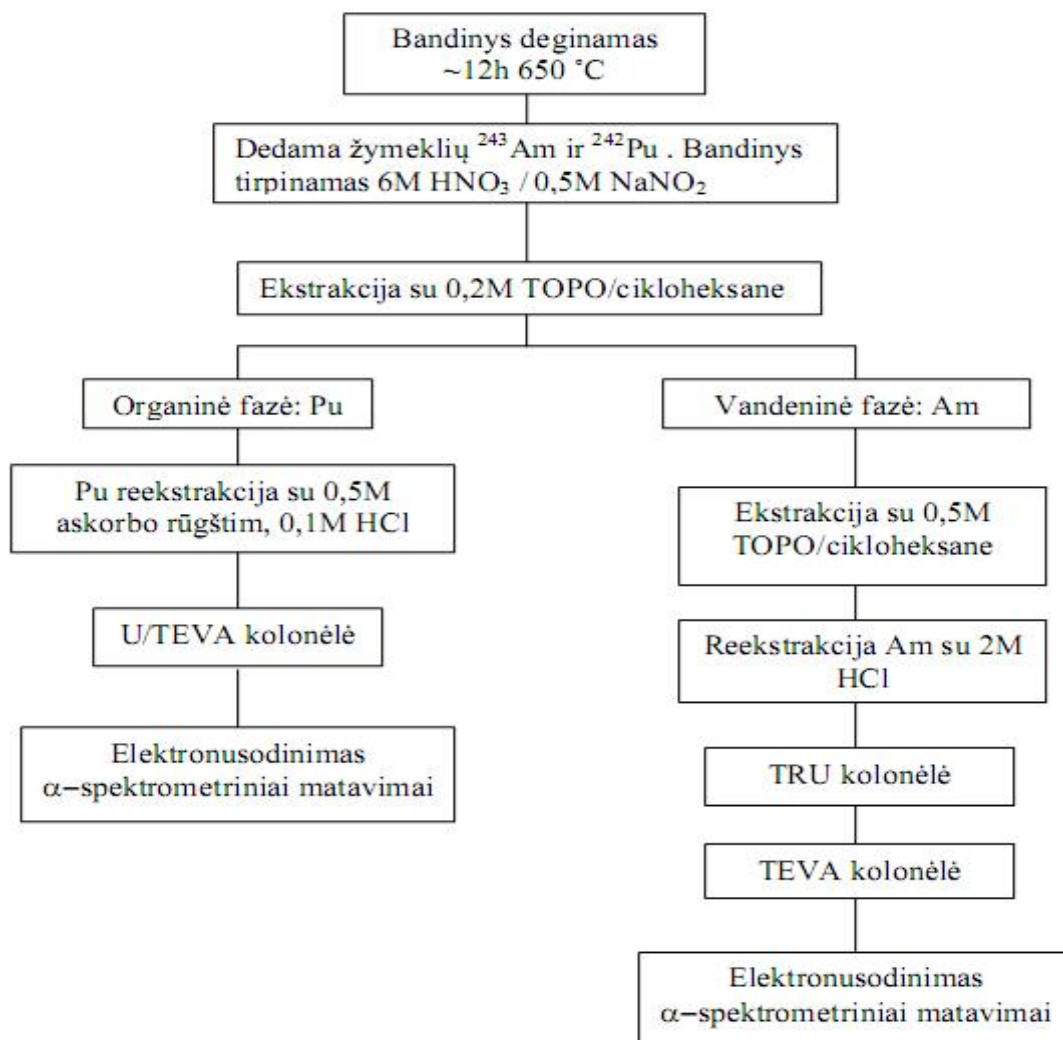
2.5 lentelė. Dugno nuosėdų mėginių ekstrakcijos schema (Outola ir kt., 2009)

Frakcija	Reagentas	Geocheminė frakcija
F1	MgCl ₂	Pakaitinė frakcija
F2	NH ₄ C ₂ H ₃ O ₂ + 25 % CH ₃ COOH	Karbonatinė frakcija
F3	NH ₂ OH-HCl + 25 % CH ₃ COOH	Oksidų frakcija
F4	30 % H ₂ O ₂ + 0,02 M HNO ₃	Organinė frakcija
F5	HNO ₃	Liekana

2.6. Bandinio paruošimas analizei ir radiocheminė analizė

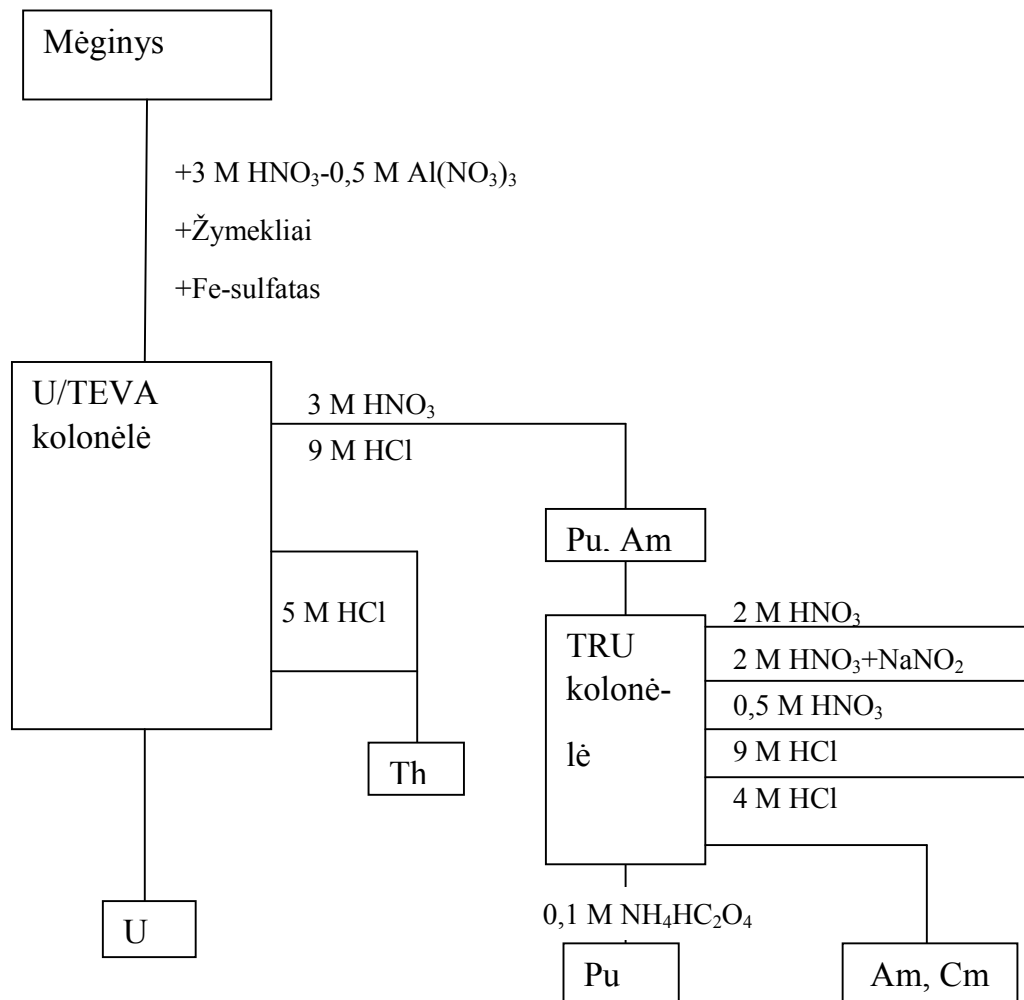
Pasverti dugno nuosėdų mėginiai deginami 12 valandų 650 °C temperatūroje. Pridedama plutonio ir americio žymeklių ²⁴²Pu ir ²⁴³Am. Bandiniai veikiami

karališkuoju vandeniū. Kaitinama iki 200 °C. Mėginys filtruojamas, netirpus likutis plaunamas 0,5 M HCl. Tolimesnė analizė atliekama pagal žemiau pateiktą schemą (2.10) paveiksle.



2.10 pav. Pu ir Am/Cm atskyrimas naudojant TOPO skysčių-skysčių ekstrakciją ir ekstrakcinę chromatografiją.

Pu ir Am atskyrimas ekstrakcinės chromatografijos pagalba. Pu ir Am izotopai atskiriami naudojant ekstrakcinės chromatografijos dervas U/TEVA ir TRU (gamintojas Eichrom Industries, USA). U/TEVA derva skirta urano ir keturvalenčių aktinoidų atskyrimui. TRU derva skirta transuraninių elementų atskyrimui (La Rosa ir kt. 2005).



2.11 pav. Plutonio ir americio atskyrimo metodika.

Kolonėlės, užpildytos dervomis, naudojamos aktinoidų radiocheminiam valymui ir atskyrimui. Po mineralizacijos neorganinėmis rūgštimis, mėginys praleidžiamas per nuosekliai sujungtas U/TEVA ir TRU kolonėles. Po to, U/TEVA ir TRU kolonėlės išardomos ir procedūra tęsiama, naudojant TRU kolonėlę. TRU kolonėlė praplaunama 0,1 M natrio nitrito ir 2 M azoto rūgšties tirpalu, siekiant oksiduoti radionuklidus. 9 M druskos rūgštis naudojama kolonėlėje pakeisti nitratų aplinką į chloridų. Americis kartu su kiuriu išplaunami iš kolonėlės 4 M druskos rūgštimi. Pu išplaunamas naudojant 0,1 mol/l $\text{NH}_4\text{HC}_2\text{O}_4$. Plutonio ir americio/kiurio frakcijos išgarinamos ir naudojamos ruošiant alfa spindulių šaltinius plutonio, americio ir kiurio

izotopams matuoti. Pu ir Am nusodinami ant poliruotų nerūdijančio plieno diskų ir matuojami alfa spektrometru.

Elektrocheminis nusodinimas. Sausas mėginio likutis tirpinamas keliuose mililitruose 0,4 mol/l HCl/4,0% (NH₄)₂C₂O₄ ir pernešamas į elektrolizės celę. Katodas yra poliruotas nerūdijančio plieno diskas, o anodas — platinos vielelės spyruoklė. Elektrolizė vykdoma 2 valandas, esant dideliems srovės tankiams. Tokiose sąlygose visi radionuklidai, esantys tirpale, tvirtai ir kokybiškai nusėda ant katodo elektrodangos pavidalu. Katodas plaunamas distiliuotu vandeniu ir acetonu, džiovinamas. Gauta plieninio disko aktyvumas yra tiriamas α-spektrometru.

α-spektrometriniai matavimai. Bandinių α-aktyvumai yra matuojami Alphaquattro spektrometru, sudarytu iš keturių nepriklausomų matavimo kamerų su pasyvuotais implantuotų silicio jonų detektoriais. Iš α spektro nustatomi linijų plotai ir apskaičiuojami aktyvumai. ²⁴²Pu ir ²⁴³Am naudojami kaip vidiniai standartai. Spektrams apdoroti, analizuoti, Pu ir Am izotopų aktyvumui ir jų santykiui apskaičiuoti naudojama kompiuterinė (Emcaplus) programa. Matavimo paklaida - <10 %.

Gama spindulių matavimas. ¹³⁷Cs aktyvumai matuojami naudojant germanio detektorius (skiriamoji geba - 1,9 keV/1,33 MeV ir santykinis efektyvumas - 42 %). Matavimo laikas kito priklausomai nuo bandinių aktyvumo. Sistemos kalibravimas atliktas naudojant įvairaus tankio ir geometrijos kalibracinius šaltinius, paruoštus iš standartinių tirpalų (Amersham, UK), kurie atitiko matuojamų bandinių geometriją ir tankį. Analizės tikslumas patikrintas tarplaboratoriniuose tyrimuose, atliktuose Riso Nacionalinėje Laboratorijoje (Danija). ¹³⁷Cs matavimo gama spektrometru neapibrėžtis ≤3 %, Cs sorbcija ant centrifuginio indelio sienelių buvo mažesnė nei 2 %.

2.7. Radionuklidų koncentracijos ir išeigos skaičiavimas

Radionuklidų aktyvumo koncentracijos skaičiavimai:

$$\alpha_A = \frac{A_A}{m_a \cdot q} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4 \quad (2.2)$$

α_A – mėginio aktyvumo koncentracija;

A_A – aktyvumas ant nerūdijančio plieno disko;

m_a – mėginio masė;

q – šlapio ir sauso mėginio masių santykis;

f_1 – mėginio skilimo korekcija nuo paėmimo iki matavimų pradžios;

f_2 – mėginio skilimo korekcija matavimo laiku t_G ;

f_3 – žymeklio skilimo korekcija;

f_4 – žymeklio skilimo korekcija matavimo laiku t_G ;

Radionuklidų išeigos skaičiavimas:

$$\eta = \frac{R_{GT} - R_{BT}}{\varepsilon \cdot c_{Tm} \cdot V_T} \quad (2.3)$$

ε – alfa dalelių aptikimo efektyvumas;

R_{GT} – skaičiavimo greitis per matavimo laiką t_G ;

R_{BT} – skaičiavimo greitis matavimo laiku t_G ;

c_{Tm} – žymeklio koncentracija;

V_T – žymeklio tūris;

2.8. Matavimo metodai

- Humuso medžiagos buvo identifikuotos FT-IR ir ^1H , ^{13}C BMR spektroskopijos metodu. FT-IR spektrai buvo rašomi su Spectrum BX II Perkin Elmer spektrometru. ^1H , ^{13}C BMR spektrai buvo užrašyti su Varian Inova 300 MHz spektrometru.

- Bendros organinės anglies (BOC) kiekį nustatėme su bendros organinės anglies Liqui TOC analizatoriumi (Elementar, Analysensysteme GmbH, Germany).
- XRD spektrai buvo gauti su D8 (Bruker AXS) X-ray spektrometru.
- Paviršiaus plotas buvo analizuojamas su NOVA 2200 analizatoriumi.
- Cezio aktyvumas buvo matuojamas naudojant germanio detektorių (skiriamoji geba - 1,9 keV/1,33 MeV ir santykinis efektyvumas - 42 %).
- α -aktyvumai buvo matuojami Alphaquattro spektrometru.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Norėdami geriau suprasti Pu(IV), Am(III) ir Cs(I) radionuklidų sorbcijos vyksmus ant natūralaus molio mineralų, ištyrėme radionuklidų Pu(IV), Am(III) ir Cs(I) sorbcijos kinetiką sintetiniuose titano silikatuose ir geležies oksiduose. Pirmoje darbo dalyje (3.1) pristatomi sintetinių sorbentų paviršiaus ploto, porų dydžių matavimų rezultatai bei Pu(IV), Am(III) ir Cs(I) radionuklidų K_d reikšmės, sorbcijos kinetikos rezultatai. Antroje dalyje (3.2) buvo tiriamas natūralus molis iš Šaltiškių molio karjero (molis S, molis 6 ir molis 7). Prieš pradėdant sorbcijos kinetikos tyrimą, buvo atlikta detali molio cheminės sudėties charakteristika ir pasirinktas tinkamiausias valdymo procesas Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų sorbcijos kinetikos tyrimui atlikti. Ilgalaikio (361 dienos) eksperimento metu, naudojant nuosekliosios ekstrakcijos metodą, buvo ištirtas Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų pasiskirstymas geologinėse molio formose. Trečioje dalyje (3.3) buvo atlikti Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų aktyvumų matavimai Baltijos jūroje ir Kuršių mariose bei tiriamas radionuklidų pasiskirstymas geologinėse dugno nuosėdų formose, siekiant suprasti molio mėginių, humuso medžiagų įtaką radionuklidų elgsenai dugno nuosėdose.

Minėtų tyrimų metu buvo siekiama įvertinti įvairių sintetinių ir natūralių mineralinių medžiagų panaudojimo galimybę skystose teršalų terpėse, siekiant pašalinti ilgaamžius radionuklidus Pu(IV), Am(III) ir Cs(I). Šių tyrimų tikslas buvo išaiškinti molio mineralų panaudojimo galimybes radioaktyviųjų atliekų atliekyno statybos darbuose.

3.1. Radionuklidų sorbcija ant sintetinių neorganinių sorbentų

3.1.1. Sintetinių neorganinių sorbentų charakteristika

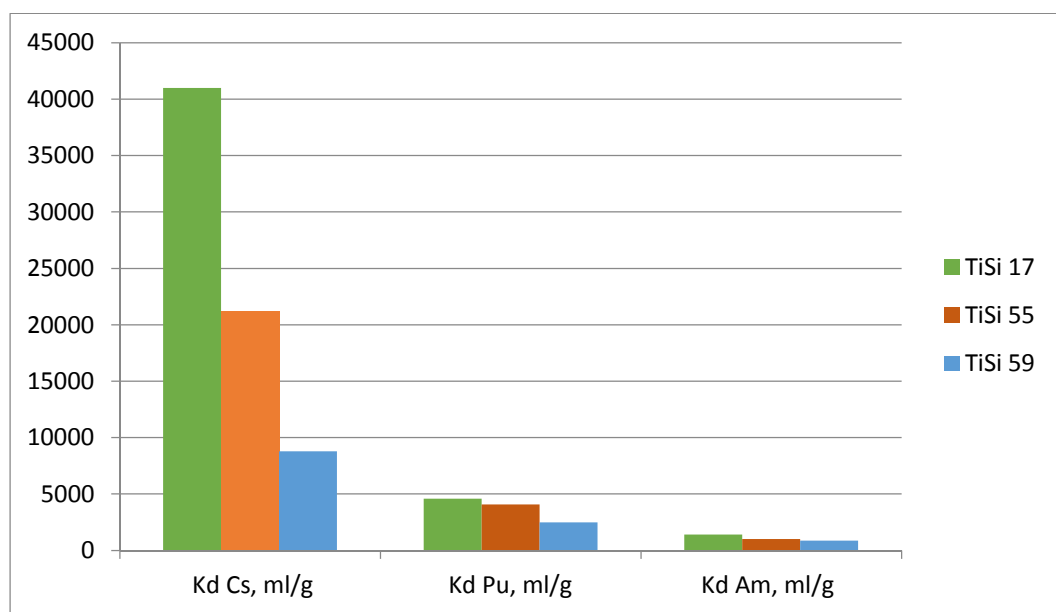
Sintetinių titano silikatų paviršiaus plotas buvo ištirtas taikant BET metodą. Gauti rezultatai parodė, kad paviršiaus plotas kito nuo 120 iki 726 m^2/g , bendras porų tūris - nuo 0,20 iki 0,90 cm^3/g , o mikroporų tūris - nuo 0,02

iki $0,09 \text{ m}^3/\text{g}$, efektinis porų spindulys - nuo 2,5 iki 15,5 nm. Pastebėta, kad titano silikatų sintezės metu naudojant Cl^- ir SO_4^{2-} jonus, vidutinis porų spindulys esant sulfato jonams padidėjo nuo 5,7 iki 7,8 nm. Pagal IUPAC klasifikaciją, azoto adsorbcijos-desorbcijos izoterma tirtiems titano silikatams priklauso IV tipui. Kreivės S-formos pobūdis parodo susintetintų pavyzdžių mezoporinę struktūrą.

3.1.2. Sintetinių neorganinių sorbentų sorbcijos tyrimas

Radionuklidų sorbcijos eksperimentuose buvo naudojami sintetiniai sorbentai susintetinti Ukrainos Sorbcijos ir endoekologijos problemų institute bei Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Pu(IV), Am(III) ir Cs(I) radionuklidų sorbcijos ant titano silikatų K_d vertės galima pamatyti (3.1) paveiksle.

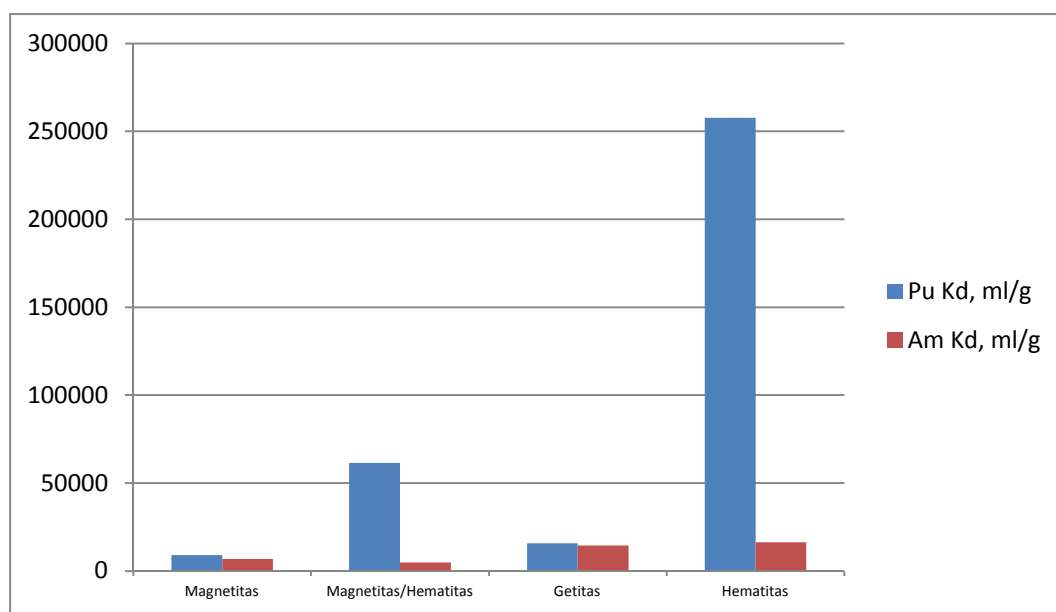


3.1 pav. Radionuklidų Pu(IV), Am(III) ir Cs(I) K_d reikšmės (titano silikatas - $0,1 \text{ mol/l NaNO}_3$ tirpalas, $\text{pH } 6,08 - 7,02 \pm 0,06$).

Didžiausios K_d vertės nustatytos naudojant TiSi-17(SO_4), TiSi-55(Cl) ir TiSi-59(Cl) sorbentus. Galima teigti, kad titano silikatai gali būti naudojami kaip jonitai. Didžiausia Pu(IV) K_d vertė nustatyta naudojant sorbentą TiSi-17(SO_4)

ir 0,1 mol/l NaNO₃ tirpalą. Sorbcijos gebos padidėjimą galima būtų paaiškinti metilo grupių įtaka, sorbento sintezės metu naudojant kalio metilsilikonatą. Metilo grupės buvo įvestos į titano silikato struktūrą. Susintetintas sorbentas yra labiau pritaikytas didelių jonų sorbcijai. Reikėtų pažymėti, kad titano silikatų sorbentai yra porėtos medžiagos, kurių porų dydžiai svyruoja nuo 0,8 iki 1,5 nm ir jų sorbcijos geba tirtiems radionuklidams priklauso nuo poringumo, sorbento struktūros.

Plutonio ir americio sorbcijos duomenys ant geležies oksidų pateikti (3.2) paveiksle. Pu(IV) K_d vertės svyruoja nuo 9000 iki 26000 ml/g, Am(III) atveju nuo 4800 iki 16000 ml/g, gautos reikšmės yra artimos natūraliems moliams (Lujanienė ir kt., 2006 b, 2007). Lyginant magnetito ir magnetito/hematito mišinio sorbcijos gebą matyti, kad K_d vertė mišiniui yra didesnė apie 7 kartus.



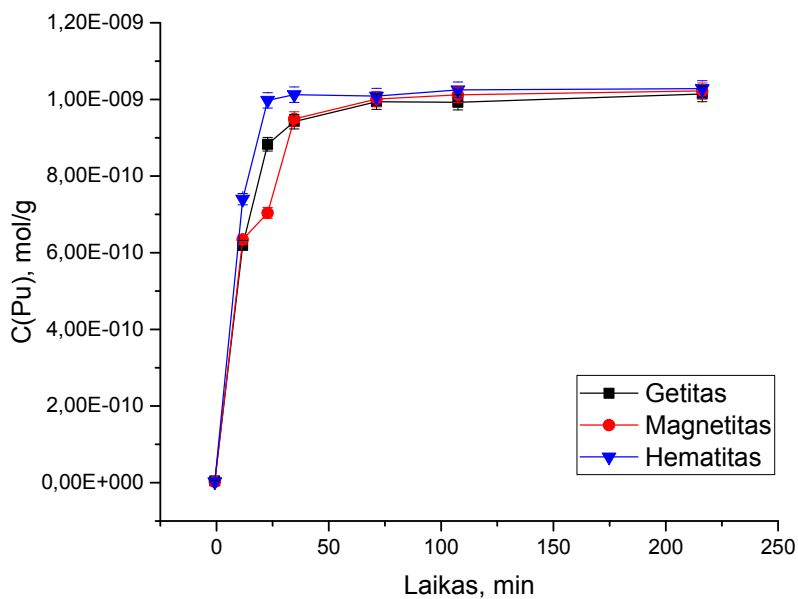
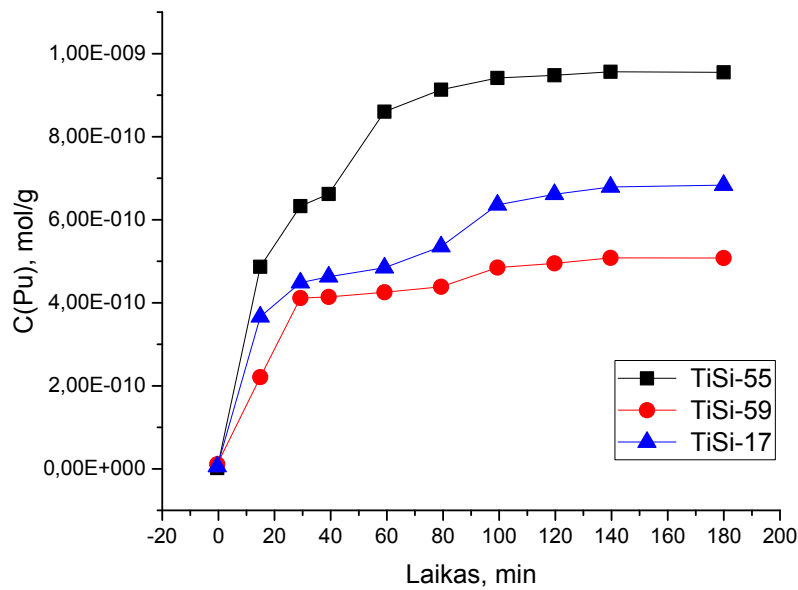
3.2 pav. Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų K_d reikšmės (sistema geležies mineralai - natūralaus gruntinio vandens tirpalas, pH 7,14 – 7,16 ± 0,06).

3.1.3. Neorganinių sorbentų sorbcijos kinetikos tyrimas

Sorbcijos kinetika yra svarbus sorbentų parametras, atspindintis jų veiksmingumą, sąnaudas ir praktiškumą. Kinetiniams Pu parametrams įvertinti buvo pritaikyta pseudo pirmos eilės kinetinė lygtis:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_{ad} t}) \quad (3.1)$$

Kur q_t ir q_e - Pu(IV) koncentracijos (mol/g) laiku t ir pusiausvyroje, k_{ad} (min^{-1}) yra pseudo pirmos eilės greičio konstanta. Pu sorbcijos kinetiką ant titano silikatų ir geležies oksidų galima matyti (3.3) paveiksle. Geresni sorbcijos parametrai buvo nustatyti geležies oksidų sorbentams nei titano silikatams. Matyti, kad Pu(IV) sorbcija ant geležies oksidų įvyksta per 50 min.



3.3 pav. Pu(IV) sorbcijos kinetika ant titano silikatų ir geležies Fe oksidų (0,1 mol/l NaNO₃ tirpalas, pH 6,08 – 7,02 ±0,06, kietos:skystos fazių santykis 1 : 1000 g/ml).

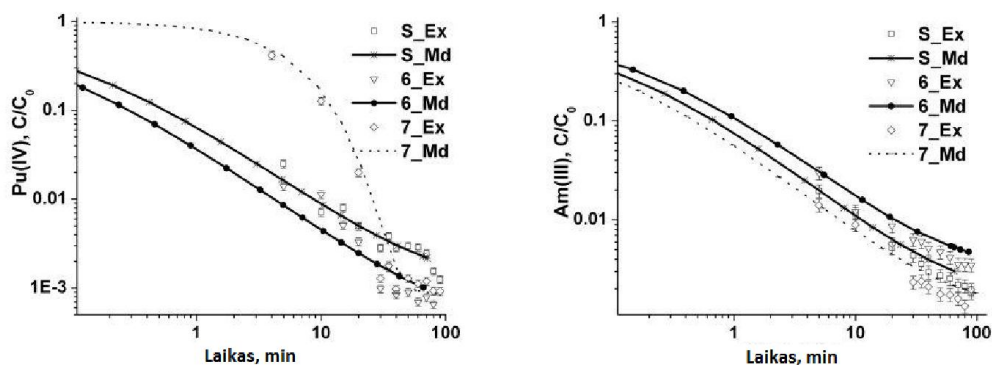
Cs(I) sorbcijos kinetika ant titano silikatų. Cezio sorbcija ant titano silikatų įvyksta per 10 min. (Lujanienė ir kt., 2009 a).

3.2. Radionuklidų sorbcija ant natūralių neorganinių sorbentų

3.2.1. Sorbcijos kinetikos tyrimas ant natūralių molio mėginių

Šiame darbe buvo tyrinėta Pu(IV) ir Am(III) sorbcijos kinetika ant skirtingos cheminės sudėties molio mėginių požeminio vandens aplinkoje: molis S, molis 6 ir molis 7 (2.2 lentelė). Tiriant molio cheminę sudėtį buvo pastebėti skirtumai tarp karbonatų ir geležies mineralų koncentracijos. Molyje 6 ir 7 nebuvo aptiktas mineralas sideritas (FeCO₃). Didžiausia kalcio karbonato (CaCO₃) ir organinių junginių koncentracija buvo aptikta molio 7 sudėtyje. Didžiausia kristalinės geležies oksidų koncentracija buvo nustatyta molyje 6.

Tyrimo duomenys, gauti iš šešių sorbcijos kinetikos eksperimentų, pateikti (3.4) paveiksle.



3.4 pav. Pu(IV) (eksperimentas Pu S, Pu 6, Pu 7) ir Am(III) (eksperimentas Am S, Am 6, Am 7) sorbcijos kinetikos tyrimo duomenys ant trijų natūralių molio mėginių požeminio vandens aplinkoje. (Ex - eksperimentiniai duomenys, Md – apskaičiuoti duomenys. Md = ID visais atvejais, išskyrus Pu 7 eksperimente, kur dominuoja Md = CR).

Duomenys buvo apskaičiuoti naudojant skirtingų tipų kinetinius kontrolės procesus (Beneš ir kt., 1994). Buvo parinkti šeši skirtingi kontrolės procesai: masių pernaša (DM), plėvelės difuzija (FD), difuzija inertiniuose sluoksniuose (ID), difuzija sureagavusiame sluoksnyje (RLD), cheminės reakcijos (CR) ir gelio difuzija (GD). Diferencinės lygtys, aprašančios šiuos kontrolės procesus yra pavaizduotos (3.1) lentelėje. Valdymo procesai naudojami apibūdinti masės perdavimo procesus tarp kietosios ir skystosios fazės, bei apibūdinti, ypač ID, RLD ir CR atveju, Fick difuzijos lygties sąsają su chemine kinetika. Kiti trys modeliai DM, FD ir GD yra grindžiami Fick lygtimi ir geriausiai tinka dviejų fazių sistemoms, tokioms kaip skystis-skystis apibūdinti.

3.1 lentelė. Diferencinės sorbcijos kinetikos lygtys (Beneš ir kt., 1994).

Kontrolės procesas		Diferencinės lygtys
Masės perdavimo	DM	$dq/dt = K_{DM} \times (q^* - q)$
Plėvelės difuzija	FD	$dq/dt = K_{FD} \times (C - C^*)$ $K_{FD} = 3 \times D / (\delta \times R \times h_s)$
Difuzija inertiniuose sluoksniuose	ID	$dq/dt = K_{ID} \times (C - C^0) / \{ [1 - (q/q^*)]^{-1/3} - 1 \}$ $K_{ID} = 3 \times D / (R^2 \times h_s)$
Difuzija į sureagavusį sluoksnį	RLD	$dq/dt = K_{RLD} \times (q^* - q) / \{ [1 - (q/q^*)]^{-1/3} - 1 \}$ $K_{RLD} = 3 \times D / (R^2 \times h_s)$
Cheminė reakcija (pasirenkant vietą reakcijos zonoje)	CR	$dq/dt = K_{CR} \times r_{CR} \times [1 - (q/q^*)]^{2/3}$ $K_{CR} = 3 / (R \times h_s)$ $r_{CR} = k_{CR} \times (C - C^*)$
Gelio difuzija	GD	$dq/dt = K_{GD} \times [(q^* - q_0)^2 - (q - q_0)^2] / (q - q_0)$ $K_{GD} = D \times \pi^2 / (2 \times R^2)$
<p>C - elemento koncentracija tirpale laiko momentu t; C* - elemento pusiausvyrinė koncentracija tirpale, atitinkanti komponento koncentraciją kietoje fazėje laiko momentu t; q - elemento koncentracija kietoje fazėje laiko momentu t; q* - elemento pusiausvyrinė koncentracija tirpale, atitinkanti komponento</p>		

koncentraciją skystoje fazėje laiko momentu t ;
 q_0 - pradinė elemento koncentracija kietoje fazėje (mūsų atveju $q_0 = 0$);
 t - laikas;
 D - elemento difuzijos koeficientas;
 K_{DM} - masės perdavimo koeficientas;
 K_{FD} , K_{RLD} , K_{CR} , K_{GD} - kinetiniai koeficientai;
 K_{CR} - cheminės reakcijos greičio konstanta;
 r_{CR} - cheminės reakcijos greitis;
 R - vidutinis kietųjų dalelių spindulys;
 h_s - specifinė kietos medžiagos masė;
 δ - skysto plėvelės storis kietųjų dalelių paviršiuje.

Pagrindinis visų šių šešių kontrolės procesų trūkumas yra "vieno komponento" charakteristika, nėra atsižvelgiama į galimą „antrojo komponento“ įtaką (pavyzdžiui pakitęs arba sureagavęs produktas). Kontrolės procesų taikymas leidžia mums identifikuoti atitinkamą valdymo procesą, t.y. lėčiausią/greičiausią procesą.

Maišymo ir purtymo greitis yra svarbus tik (FD) plėvelės difuzijos kontrolės procesui, kadangi skystos plėvelės paviršiaus storis yra atvirkščiai proporcingas šiam parametru. Sorbcijos greitis, kontroliuojamas ID, RLD ir GD kontrolės proceso, yra atvirkščiai proporcingas kietosios dalelės vidutinio spindulio kvadratui ir tiesiogiai proporcingas difuzijos koeficientui. Sorbcijos greitis kontroliuojamas cheminės reakcijos (CR) kontrolės proceso yra atvirkščiai proporcingas dalelės vidutiniam spinduliui ir tiesiogiai proporcingas reakcijos greičiui.

Kiekvienas kontrolės procesas susideda iš kinetinių (3.1 lentelė) ir pusiausvyrinių (3.2) (3.3) lygčių:

$$q^* = K_d \cdot C \text{ arba } C^* = \frac{q}{K_d} \quad (3.2)$$

$$q = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C) + q_0 \quad (3.3)$$

(V / m) - skysčio-kietos medžiagos santykis;

C₀ - pradinė elemento koncentracija tirpale;

K_d - pasiskirstymo koeficientas.

Kontrolės proceso tinkamumą pasirinkome įvertinus atitikimą tarp apskaičiuotos ir eksperimentinės vertės, WSOS/DF (*Weighted Sum of Squares divided by the Degrees of Freedom*) masės sumos kvadratas, padalintas iš laisvės laipsnio (Herbelin and Westall, 1996). Kontrolės procesas tinka, jei WSOS/DF reikšmė tenkina šią sąlygą $0,1 < WSOS/DF < 20$. Gautos WSOS/DF reikšmės visiems 6 eksperimentams pateikiamos (3.2) lentelėje.

3.2 lentelė. Eksperimentinių duomenų WSOS/DF vertės.

Eksperi- mentas	Valdymo procesas					
	DM	FD	ID	RLD	CR	GD
Pu 6	52,2	96,2	14,9	38,8	97,5	39,5
Pu 7	10,4	33,0	38,1	36,1	13,8	36,3
Pu S	45,8	52,1	7,4	21,8	52,4	25,6
Am 6	1,4E +4	22,6	3,2	3,6	31,7	8,6
Am 7	41,4	1,2E+5	6,9	9,6	112,0	6,9
Am S	46,3	78,6	1,7	12,7	102,0	9,01

Iš duomenų matyti, kad tinkamiausias kontrolės procesas yra difuzija inertiniuose sluoksniuose ID vyksmas, kuris būdingas visuose sorbcijos eksperimentuose Pu 6, Pu S, Am S, Am 6 ir Am 7, nes geriausiai tenkina WSOS/DF sąlygą. Eksperimento Pu 7 atveju buvo nustatytas pirmos eilės grįžtamos cheminės reakcijos (CR) kontrolės procesas. WSOS/DF reikšmė DM vyksmo atveju buvo mažesnė, bet mūsų manymu, CR cheminės reakcijos

vyksmas labiau atitinka tiriamos natūralios medžiagos sistemos pobūdį (priklauso nuo molio sudėties ir struktūros). Panašus paaiškinimas gali būti taikomas Am 7 eksperimentui, kur ta pati WSOS/DF reikšmė buvo nustatyta ID ir GD kontroliuojamame procese. Ne vienam iš eksperimentų nėra taikomas FD kontrolės procesas. Galima daryti išvadą, kad nagrinėjamai kinetikai nebuvo reikšmingas purtymo ir maišymo greitis. Skaičiavimų rezultatus galima pamatyti (3.4) paveiksle. Mažas eksperimentinių taškų nuokrypis nuo teorinių kreivių, ypač artėjant pusiausvyrai, gali būti paaiškintas netiksliu matavimu.

Sorbcijos kinetikos charakteringi parametrai pristatyti (3.3) lentelėje. Duomenys buvo gauti iš kinetinių kreivių. Panašios kinetinės kreivės ir reikšmės buvo gautos iš visų molio mėginių, išskyrus Pu (IV) sorbcijos atveju molyje 7, eksperimentas Pu 7 buvo lėtesnis. Skirtingas kontrolės procesas gali būti aiškinamas molio 7 chemine sudėtimi. Molio 7 sudėtyje aptiktas didesnis kiekis karbonatų ir bendros organinės anglies bei mažas kiekis geležies oksidų (2.2 lentelė). Sorbcijos pusėjimo laiko reikšmės, pristatytos (3.3) lentelėje, parodo ypač greitą Pu (IV) ir Am (III) sorbcijos greitį duotose sąlygose. Gauti duomenys gali būti naudingi modeliuojant Pu ir Am radionuklidų migraciją per gamtinį molio barjerą atliekyno aplinkoje (*Ignalinos atominės elektrinės uždarymo projektas*).

3.3 lentelė. Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų sorbcijos kinetikos rezultatai ant natūralių molio S, 6 ir 7 mėginių, natūralaus požeminio vandens aplinkoje.

Eksperi mento numeris	C₀ – pradinė tirpalo koncentraci ja [mol/l]	Kont rolės proce sas	Sorbcijos kinetikos koeficientas [min⁻¹]	Ts_{1/2} [min]	K_d [ml/g]	WS OS/ DF
Pu 6	$1,10 \times 10^{-9}$	ID	$(3,30 \pm 0,05) \times 10^{-2}$	<2	$23,5 \times 10^3$	14,9
Pu 7	$1,10 \times 10^{-9}$	CR	2,31±1,41	≈4	$11,4 \times 10^3$	13,8
Pu S	$1,10 \times 10^{-9}$	ID	$(4,80 \pm$	<2	$8,39 \times 10^3$	7,41

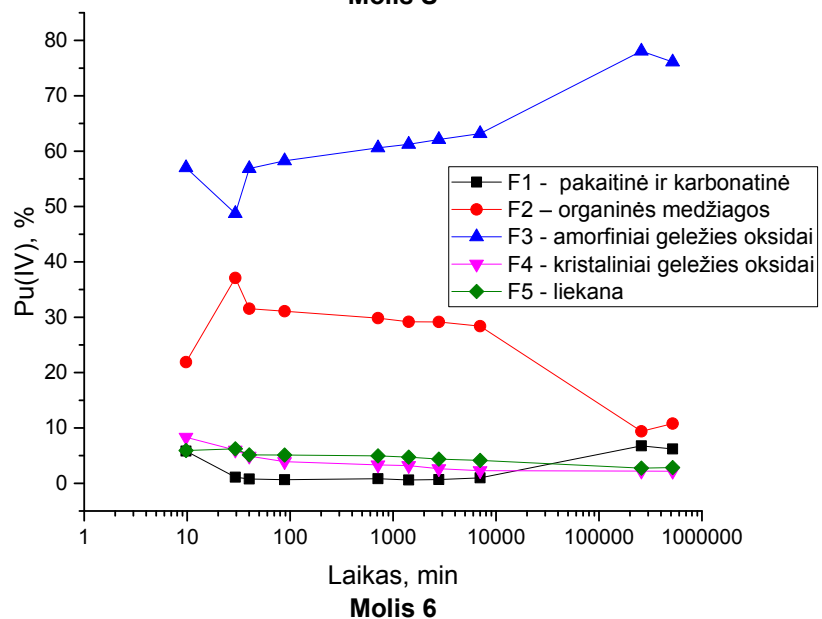
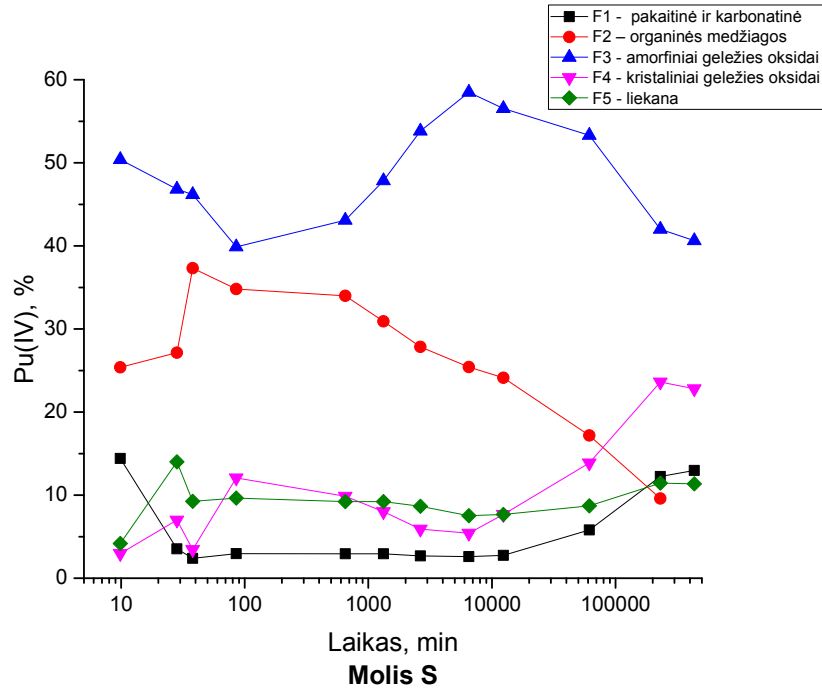
			$0,01 \times 10^{-2}$			
Am 6	$3,20 \times 10^{-11}$	ID	$(6,89 \pm 0,02) \times 10^{-2}$	<2	$3,01 \times 10^3$	3,22
Am 7	$3,20 \times 10^{-11}$	ID	$(6,1 \pm 1,2) \times 10^{-2}$	<2	$7,83 \times 10^3$	6,93
Am S	$3,20 \times 10^{-11}$	ID	$(1,42 \pm 0,53) \times 10^{-2}$	<2	$5,7 \times 10^3$	1,67

Didžiausia K_d plutoniui reikšmė buvo nustatyta molyje 6, kuriame yra didžiausia kristalinių Fe oksidų ir mineralo hematito koncentracija, Pu(IV) K_d reikšmių seka (6 molis > 7 molis > S molis). Am(III) K_d verčių seka (7 molis > S molio > 6 molio) atitinka karbonato kiekį molio mineralo sudėtyje. Am(III) sorbcija ant S molio, kuris turi beveik tokį pat CaCO_3 kiekį kaip 6 molis, gali būti pagerinta esant FeCO_3 . Galima daryti išvadą, kad Pu(IV) sorbcija vyksta įvairiose molio paviršiaus vietose, o Am(III) sorbcija vyksta tik karbonatinėje frakcijoje.

3.2.2. Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų pasiskirstymas ant natūralių molio mėginių geologinių formų ilgalaikio eksperimento metu

Ilgalaikio (361 dienos) eksperimento metu, naudojant nuosekliosios ekstrakcijos metodą (2.4 lentelė), buvo ištirtas Pu(IV) ir Am(III) radionuklidų pasiskirstymas geologinėse molio formose. Iš pavaizduotų rezultatų (3.5) ir (3.6) paveiksle matomas skirtingas Pu(IV) pasiskirstymas molio mėginiuose laiko intervale (361 diena). Šis pokytis gali būti dėl Pu(IV) skirtingo pasiskirstymo geologinėse molio formose.

Eksperimento pradžioje Pu(IV) pasiskirstymas įvairiose geologinėse molio formose yra labai panašus visuose molio mėginiuose (molis S, molis 6 ir molis 7). Didėjant sorbcijos sąlyčio trukmei didėja Pu(IV) koncentracija frakcijoje F3, proporcingai frakcija F2 pasikeičia į visiškai priešingą pusę.



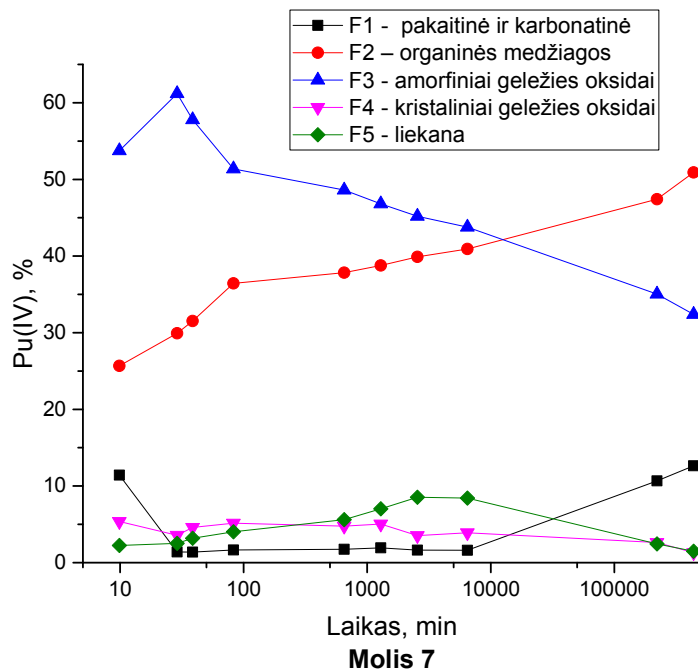
3.5 pav. Pu(IV) sorbcija ant molio S ir 6 požeminio vandens aplinkoje, Pu(IV) aktyvumo pasiskirstymas skirtingose geologinėse formose ilgalaikio eksperimento metu (361 diena). (F1 - pakaitinė ir karbonatinė forma; F2 - organinių medžiagų forma; F3 - amorfinių geležies oksidų forma; F4 – kristalinių geležies oksidų forma; F5 – liekana).

Didžiausias panašumas yra tarp molio 6 ir molio S, ypač amorfinių (F3) ir kristalinių (F4) geležies oksidų kiekio. Galima teigti, kad molyje esantys geležies oksidai gali paveikti mechanizmą ir sorbcijos kinetikos procesą.

Plutonio koncentracijos molyje S padidėjimas kristalinių oksidų frakcijoje (F4) susijęs su sorbcijos laiku. Amorfinių oksidų frakcijoje (F3) molyje S plutonio koncentracijos sumažėjimas gali būti aiškinamas amorfinių oksidų kristalizacija esant ilgesniam kontaktui su tirpalu. Molis S turi didžiausią amorfinių oksidų koncentraciją (2.2 lentelė, oksalatu ekstrahuota Fe). Geležies mineralai lepidokrokitas γ -FeO(OH), sideritas FeCO₃, Fe hidroksidai, ferihidritas, hematitas, getitas ir Fe(II) junginiai buvo nustatyti S molio sudėtyje naudojant Mesbauerio spektroskopiją.

(Stumm ir Morgan, 1996) pastebėjo getito FeO(OH) ir hematito Fe₂O₃ formavimąsi vandeninėje ferihidrito Fe₂O₃×0,5H₂O suspensijoje po trijų metų eksperimento 24°C temperatūroje. Hematito-getito santykio padidėjimas įvyko po 441 dienos, esant pH 7-8. Pagal atliktus (Lujanienė ir kt. 2006 b) ankstesnius tyrimus Pu(IV) kiekis kristalinio oksido frakcijoje (3.5 pav., S molis) atitinka plutonio ryšį su hematitu. Galima teigti, kad mūsų eksperimente laiko pokyčiai plutonio sąryšiui gali būti susiję su geležies atmainos pokyčiais. Labiausiai nestabilus molio S sudėtyje yra sideritas FeCO₃. Dėl ferihidrito termodinaminio stabilumo gali prasidėti amorfinių geležies oksidų transformacija į kristalinę formą (getitą ir hematitą) ilgalaikio eksperimento metu (Stumm ir Morgan, 1996, Cornell ir Schwertmann, 2003).

Nustatytas skirtingas Pu(IV) koncentracijos pasiskirstymas laiko intervale tarp geologinių molio formų molyje 7. Pastebėta, kad Pu(IV) koncentracija amorfinių oksidų frakcijoje palaipsniui mažėja, Pu(IV) koncentracija organinių medžiagų frakcijoje didėja (3.6) paveiksle. Tokį kitimą būtų galima aiškinti skirtinga molio chemine sudėtimi. Galima pažymėti, kad molyje 7 yra didžiausias organinių medžiagų kiekis (2.2 lentelė). Organinės medžiagos (humuso ir fulvo rūgštys) konkuruoja su kitomis geocheminėmis formomis. Pu(IV) koncentracijos kitimas stebimas net nesant geležies junginių molio mineralų sudėtyje.



3.6 pav. Pu(IV) sorbcija ant molio 7 požeminio vandens aplinkoje, Pu(IV) aktyvumo pasiskirstymas skirtingose geologinėse formose ilgalaikio eksperimento metu (361 diena). (F1 - pakaitinė ir karbonatinė forma; F2 - organinių medžiagų forma; F3 - amorfinių geležies oksidų forma; F4 – kristalinių geležies oksidų forma; F5 – liekana).

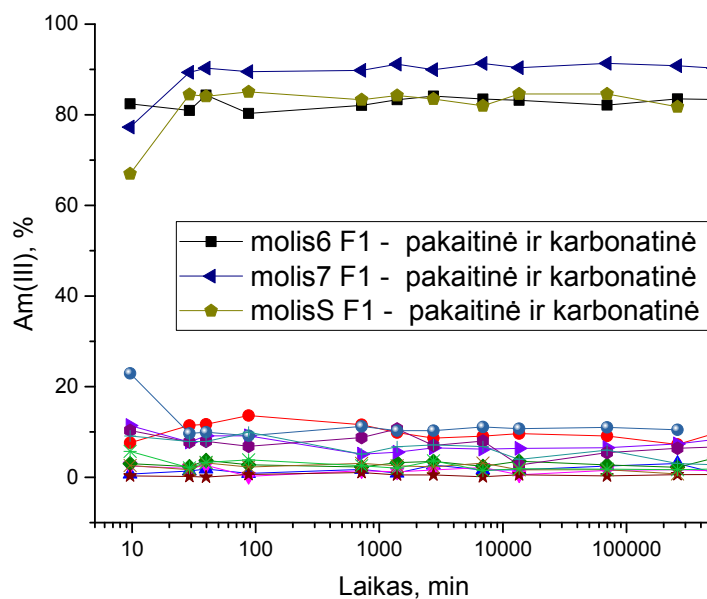
Mineraloginė molio sudėtis ir skirtingas transformacijos mechanizmas ilgalaikio eksperimento metu lėmė struktūrinius pokyčius tarp molio paviršiuje esančių dalelių ir naudojamo tirpalo (požeminis gruntinis vanduo). Organinės medžiagos (humuso ir fulvo rūgštys), aptiktos molio mėginių paviršiuje esant požeminiam vandeniui, gali sudaryti netirpius kalcio humatų kompleksus, galinčius surišti Pu(IV) ir taip padidinti plutonio koncentraciją organinėje frakcijoje.

Nedidelis padidėjimas pakaitinėje karbonatinėje frakcijoje (F1) sorbuojant Pu(IV) buvo stebimas visuose molio mėginiuose ilgalaikio eksperimento metu (3.5 ir 3.6 paveiklė). Šis padidėjimas aiškinamas karbonato sluoksnio formavimusi ant molio paviršiaus ilgalaikio eksperimento metu.

Susidaręs karbonatų sluoksnis konkuruoja su kitomis geologinėmis formomis vykstant plutonio sorbcijai.

(Zavarin ir kt. 2005) nustatė mažas K_d vertes Pu(IV) sorbcijos atveju ant kalcito 0,06-1,1 l/g. Sorbcija ant karbonato sluoksnio gali vykti po Pu(IV) redukcijos į Pu(III) dalyvaujant geležies turintiems mineralams. Tokio pat tipo redukcija buvo pastebėta molyje ir 0,1 mol/l NaNO₃ tirpale vykstant trumpam eksperimentui (Lujanienė ir kt., 2009 b). Pu(III) sorbcija turėtų būti artima Am(III) sorbcijai. Šis paaiškinimas patvirtina nuosekliosios ekstrakcijos rezultatus dugno nuosėdų mėginyje iš „Bornholmo“ Baltijos jūros (Pawlukowska, 2010), kur buvo nustatyta, kad apie 80 % plutonio susiję su karbonatų frakcija. Tai sutampa su mūsų rezultatais. Pu oksidacijos stadijų pasiskirstymas nuosekliosios ekstrakcijos geologinėse formose, didelė dalis plutonio (apie 76 %) karbonatų frakcijoje buvo Pu(III) formoje (Lujanienė ir kt., 2009 a).

Americio pasiskirstymas geologinėse molio formose ilgalaikio (361 dienos) eksperimento metu skiriasi nuo plutonio pasiskirstymo. Nustatyta, kad Am(III) sorbcija vyksta per pirmąsias 50 min. pakaitinėje ir karbonatinėje frakcijoje (3.7) paveiksle. Galima teigti, kad molio sudėtyje esantys geležies oksidai Am(III) sorbcijai įtakos neturi.



3.7 pav. Am(III) sorbcija ant molio S, 6 ir 7 požeminio vandens aplinkoje, Am(III) aktyvumo pasiskirstymas skirtingose geologinėse formose ilgalaikio

eksperimento metu (361 dienos). (F1 - pakaitinė ir karbonatinė forma; F2 - organinių medžiagų forma; F3 - amorfinių geležies oksidų forma; F4 – kristalinių geležies oksidų forma; F5 – liekana).

3.3. Radionuklidų ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am aktyvumų matavimai Baltijos jūroje ir Kuršių mariose

Dugno nuosėdų tyrimai buvo atliekami siekiant suprasti Pu(IV), Am(III) ir Cs(I) radionuklidų sorbcijos ypatumus sedimentacijos procese. Dugno nuosėdų geologinių formų tyrimai, naudojant nuosekliosios ekstrakcijos metodą (2.5 lentelė), padėjo nustatyti molio mineralų, geležies oksidų ir organinių junginių įtaką Pu(IV), Am(III) ir Cs(I) radionuklidų sorbcijai dugno nuosėdose.

3.3.1. ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am aktyvumo reikšmės Baltijos jūroje ir Kuršių marių mėginiuose

Suspenduotų kietųjų dalelių bandiniai buvo renkami Kuršių mariose ir Baltijos jūroje. Duomenys suteikė mums naudingos informacijos apie Baltijos jūros užterštumą. Didžiausia teršalų nešėja yra Nemuno upė. Tyrimai parodė, kad tiriamojoje vietoje būdinga kintama suspenduotų kietųjų dalelių koncentracija: 2,0-304,0 mg/l Kuršių mariose ir 2,0-18,5 mg/l Baltijos jūroje. Koncentracija Kuršių marių teritorijoje yra 3 kartus didesnė lyginant su matavimais Baltijos jūroje (Lujanienė ir kt. 2010). Bendros organinės anglies matavimai dugno nuosėdų mėginiuose svyravo nuo $0,22 \pm 0,04$ % iki $12,6 \pm 0,4$ % (vidutinė vertė $2,7 \pm 0,1$ %, $n = 31$). Tuo tarpu bendros organinės anglies reikšmės suspenduotų kietųjų dalelių mėginiuose svyruoja nuo $8,6 \pm 0,3$ % iki $21,3 \pm 0,6$ % (vidutinė vertė $13,6 \pm 0,1$ %, $n = 10$). Matome, kad didesnės reikšmės buvo aptiktos Kuršių marių mėginiuose. Baltijos jūroje didžiausias bendros organinės anglies kiekis buvo nustatytas dugno nuosėdų mėginiuose, paimtuose iš mėginių ėmimo stočių (R7, 9, 12a) esančių netoli Nemuno upės.

Cezio, plutonio ir americio radionuklidų aktyvumų matavimai 1997-2012 m. yra apibendrinti (3.4) lentelėje. Didelis ^{137}Cs aktyvumo skirtumas atsiranda

dėl sudėtingo radionuklido išskyrimo iš vandens mėginių, skirtingų stočių išsidėstymo. Skirtumui įtakos turi ir sezoniniai svyravimai.

3.4 lentelė. ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am aktyvumai. a-Baltijos jūroje, b-Kuršių mariose.

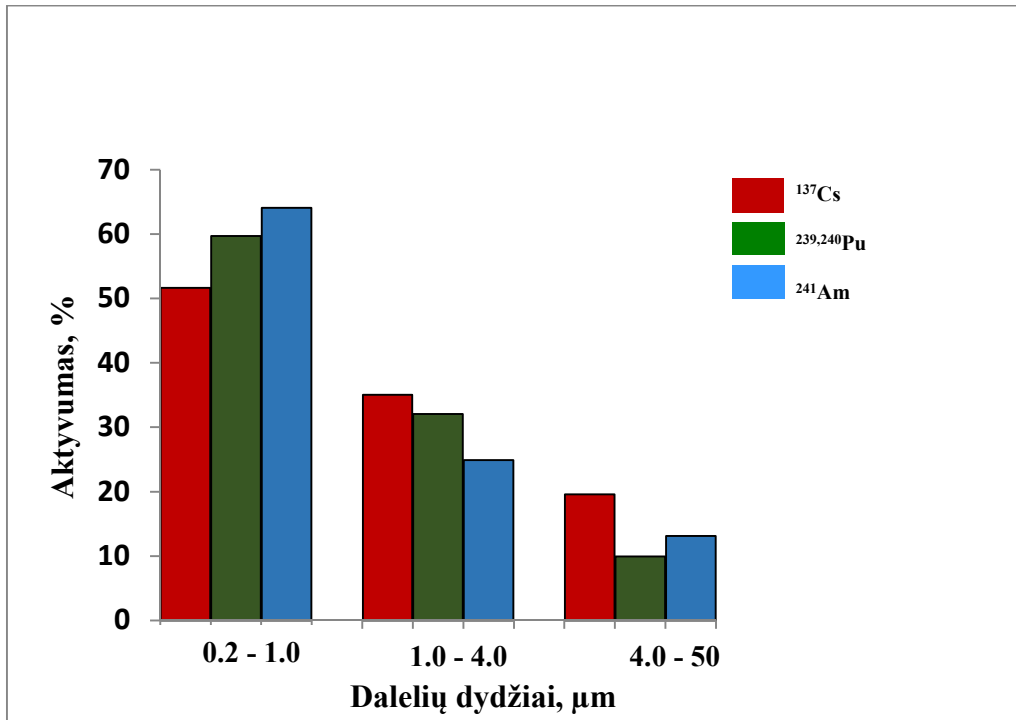
Mėginio tipas	^{137}Cs (Bq/l, Bq/kg)	$^{239,240}\text{Pu}$ (Bq/l, Bq/kg)	^{241}Am, (Bq/l, Bq/kg)
Jūros vanduo ^a	0,014-0,12	2×10^{-5}	-
Suspenduotos kietosios dalelės ^a	50-370	0,16-8	0,13-1,9
Suspenduotos kietosios dalelės ^b	20-250	-	-
Dugno nuosėdos ^a	2-588	0,03-7,5	0,001-2,2

^{137}Cs radionuklido sąveika su suspenduotomis kietomis dalelėmis ir dugno nuosėdų mėginiais buvo aprašyta ankstesnėje publikacijoje (Lujanienė ir kt. 2006 a). Remiantis nuosekios ekstrakcijos metodu nustatyta gera ^{137}Cs aktyvumo koreliacija su bendra organine anglimi ($r = 0,75$) ir molio mineralais ($r = 0,95$). Atlikus mineralų sudėties tyrimus, buvo padaryta išvada, kad suspenduotų kietųjų dalelių ir dugno nuosėdų mėginiuose ^{137}Cs buvo daugiausia adsorbuojama molio dalelių (Lujanienė ir kt. 2010).

Dugno nuosėdų kinetikos tyrimo, įvedant žymeklius, rezultatai parodė skirtingus kinetinius koeficientus nuo $3,11 \times 10^{-2}$ iki $9,9 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ir K_d verčių pasiskirstymą nuo $1,02 \times 10^2$ iki $1,02 \times 10^3 \text{ ml/l}$. Šie duomenys buvo naudojami Cs sorbcijos mechanizmui tyrinėti Baltijos jūroje. Nustatyta, kad duomenys geriausiai atitinka jonų difuzijos inertiniuose sluoksniuose modelį (Lujanienė ir kt. 2010). Gauti ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am aktyvumai Baltijos jūroje dugno nuosėdų ir suspenduotų kietųjų dalelių mėginiuose pateikti (3.4)

lentelėje sutampa su paskelbtais rezultatais Lenkijos ekonominėje zonoje (Struminiska-Parulska ir kt., 2012, Skwarzec ir kt., 2011).

3.3.2. ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am aktyvumų pasiskirstymas pagal dalelių dydį

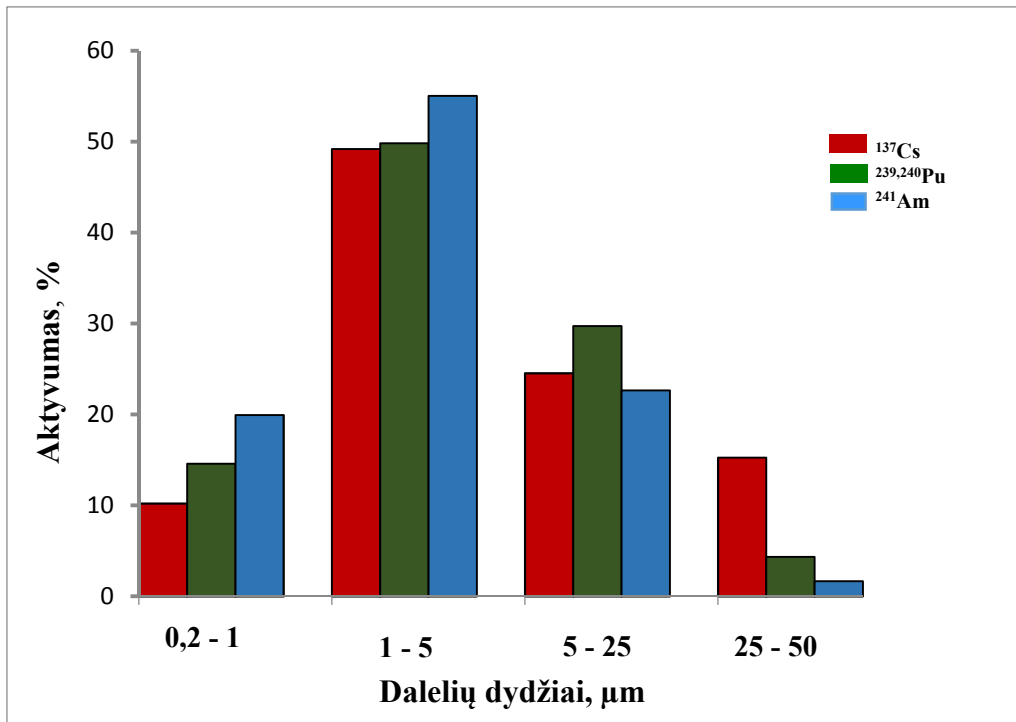


3.8 pav. Radionuklidus nešančių dalelių pasiskirstymas pagal dydį. ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am sąveika su įvairių dydžių dalelėmis dugno nuosėdose (stotis R7).

Radionuklidų ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am sąveika su įvairių dydžių dalelėmis dugno nuosėdose (3.8 pav.) ir suspenduotų kietųjų dalelių (3.9 pav.) mėginiuose. Didžiausias radionuklidų aktyvumas buvo aptiktas dugno nuosėdose paimtose iš stoties R7.

Dugno nuosėdose $^{239,240}\text{Pu}$ ($r = 0,98$, $n = 31$), ir ^{241}Am ($r = 0,96$, $n = 23$) aktyvumas susijęs su bendra organine anglimi. Radionuklidų Pu ir Am koreliacija su bendra organine anglimi suspenduotų kietųjų dalelių mėginiuose buvo nustatyta iš surinktų mėginių Baltijos jūroje. Didelis vandens kiekis buvo filtruojamas per skirtingo dydžio filtrus. Buvo nustatyta, kad $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am pasiskirstymas skiriasi palyginus su ^{137}Cs . Nustatyta silpnesnė aktinoidų

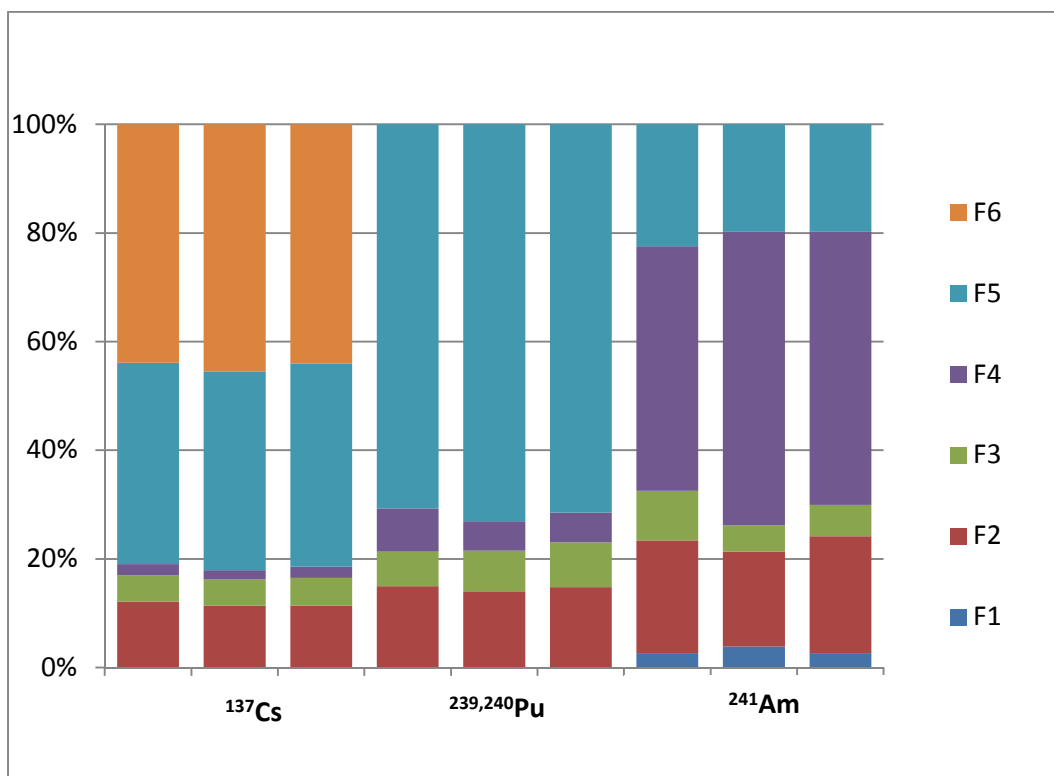
sąveika su suspenduotomis kietosiomis dalelėmis, koreliacija su kietųjų dalelių organine anglimi ($r = 0,53$, $n = 5$) (POC) ir silpna neigiama koreliacija ($r = -0,50$, $n = 5$) su ištirpusia organine anglimi (DOC). Nustatyta, kad geriausiai radionuklidus Pu(IV), Cs(I) ir Am(III) suriša ir perneša dalelės, kurių dydis svyruoja nuo 0,2 iki 5,0 μm .



3.9 pav. Radionuklidus nešančių dalelių pasiskirstymas pagal dydį. ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu ir ²⁴¹Am sąveika su suspenduotomis kietosiomis dalelėmis.

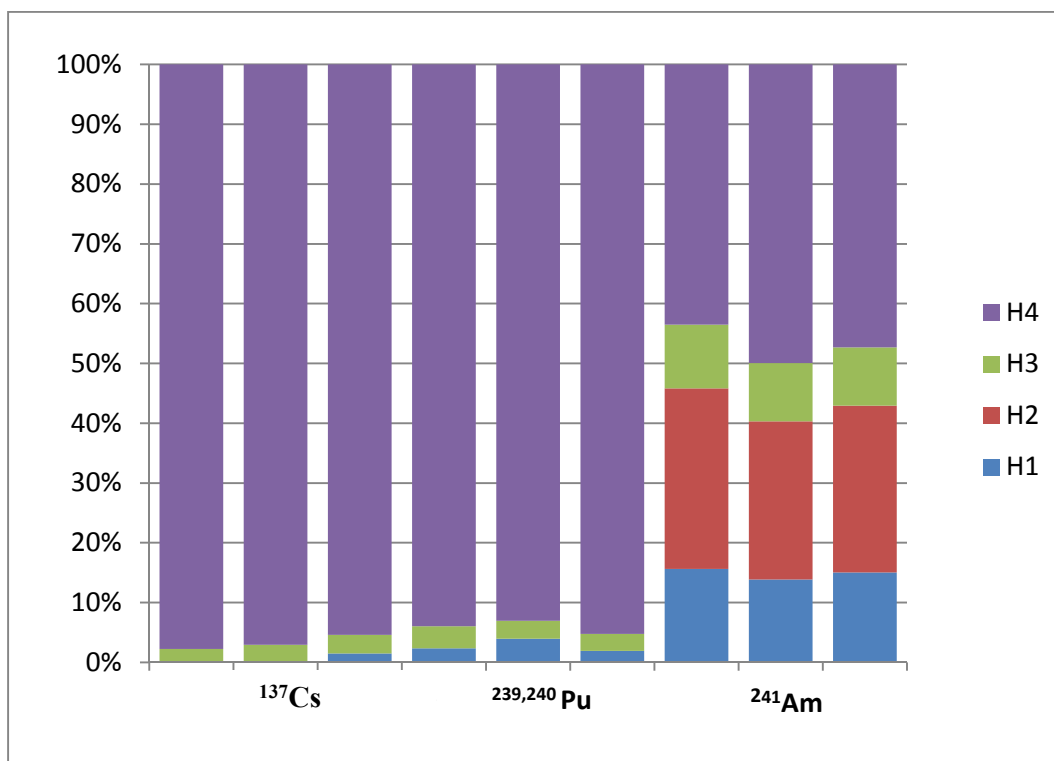
3.3.3. ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu ir ²⁴¹Am pasiskirstymas nuosekliosios ekstrakcijos frakcijose

Dugno nuosėdų ir radionuklidų sąryšiui turi įtakos organinės medžiagos (humuso medžiagos) esančios jūros vandenyje. Siekiant apibūdinti radionuklidų ryšį su dugno nuosėdomis buvo panaudotas nuoseklios ekstrakcijos metodas. Dugno nuosėdos paimtos iš R7 stoties (Lietuvos ekonominė zona 55°36.6'–20°20', gylis 77 m). Dugno nuosėdų cheminė sudėtis (Fe, 1,1 % (įskaitant Fe (II) 21 %), bendros organinės anglies (TOC) kiekis 7,4 %, molio mineralai 12 %, illitas 20 %, kalcitas 15 %). Rezultatai pateikti (3.10) paveiksle rodo, kad 45 ± 4 % ¹³⁷Cs aptinkama liekanoje.



3.10 pav. Radionuklidų pasiskirstymas nuoseklosios ekstrakcijos frakcijose. F1 - pakaitinė frakcija (0,1 mol/l MgCl₂), F2 - karbonatinė frakcija (1 mol/l CH₃COONH₄/25% CH₃COOH), F3 - oksidų frakcija (0,04 mol/l NH₂OH×HCl/ 25% CH₃COOH), F4 – organinė frakcija (30% H₂O₂/HNO₃), F5 – liekana (4 mol/L HNO₃), F6 – liekana.

Mažas ¹³⁷Cs kiekis nustatytas karbonato frakcijoje (11,0 ± 1 %) gali būti aiškinamas Cs desorbicija, procesas gali prasidėti dėl ekstrakcijos tirpale esančių NH₄⁺ jonų. Pastebėta, kad didžiausia ^{239,240}Pu koncentracija taip pat buvo susijusi su liekana. Maža dalis Pu buvo susijusi su oksidų frakcija (8,0 ± 0,7 %), organinių medžiagų frakcija (6,0 ± 0,5 %) ir karbonatų frakcija (14 ± 1 %). Americio pasiskirstymas tarp nuoseklosios ekstrakcijos frakcijų skiriasi lyginant su ¹³⁷Cs ir ^{239,240}Pu (3.10 pav.). Didžiausia americio koncentracija buvo nustatyta organinių medžiagų frakcijoje. Duomenys apie ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu ir ²⁴¹Am pasiskirstymą organinių medžiagų frakcijoje pateikti (3.11) paveiksle.



3.11 pav. Radionuklidų pasiskirstymas humuso medžiagų frakcijoje. H1 - humuso rūgštys (ekstrahuojamos 0,5 mol/l NaOH, nusodinamos HCl (pH=1), H2 - fulvo rūgštys (po nusodinimo ir dializės), H3 - dializuotos fulvo rūgštys, H4 – liekana.

^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ izotopai daugiausia susiję su liekana, kadangi dugno nuosėdų sudėtyje yra molio, humuso rūgščių ir neorganinių junginių. Tuo tarpu $53 \pm 5\%$ ^{241}Am buvo susijęs su humuso ir fulvo rūgštimis. Didelė dalis ^{241}Am buvo surišta su karbonatų frakcija, fulvo rūgščių frakcija ir ypač su dializuotos fulvo rūgšties frakcija. Tai gali įtakoti didesnę americio potencialą migruoti aplinkoje. Taigi ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ sąveika su dugno nuosėdomis gali būti labai stipri, tuo tarpu ^{241}Am sąveika su dugno nuosėdomis yra apibūdinama kaip silpnesnė. Iš to galima teigti, kad ^{241}Am turėtų būti judresnis jūrinėje aplinkoje.

IŠVADOS

1. Gauti rezultatai rodo, kad Cs izotopai geriausiai pašalinami naudojant titano silikatus, susintetintus TiOSO_4 ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pagrindu. Aktinoidų pašalinimui geriausiai tinka geležies oksidai (magnetitas - Fe_3O_4 , getitas - $\alpha\text{-FeOOH}$, hematitas - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Magnetitas parodė geresnį sorbcinį gebėjimą americiui. Plutonis turi 6,8 kartų didesnę sorbcinę gebą magnetito/hematito mišiniui lyginant su grynu magnetitu.
2. Gauti rezultatai parodo, kad Pu ir Am sorbcijos kinetika ant natūralaus molio medžiagų yra kontroliuojama difuzijos kietosios fazės inertiniuose sluoksniuose (ID) vyksmų. Išimtį sudaro tik Pu sorbcijos atvejis molyje 7, kai sorbcija yra kontroliuojama cheminės reakcijos (CR) vyksmo. Skirtumas atsiranda dėl molyje 7 esančios didesnės karbonatinių mineralų koncentracijos. Sorbcijos pusperiodis < 2 min. ID kinetikos vyksmų ir < 4 min. CR kinetikos vyksmų. Pu(IV) ir Am(III) sorbcijos eksperimentas ant molio medžiagų laiko intervale (361 dienos, 5-520000 min.) parodė, kad Am(III) sorbcija vyksta per pirmąsias 50 min. pakaitinėje ir karbonatinėje frakcijoje. Pu(IV) sorbcija vyksta amorfinių oksidų ir organinių junginių frakcijoje.
3. ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am aktyvumai Baltijos jūros dugno nuosėdose kito atitinkamai nuo 2,1 Bq/kg iki 588 Bq/kg, koreliacijos koeficientas su TOC yra $r = 0,75$. Organinių medžiagų buvimą dugno nuosėdose patvirtino FT-IR, ^1H ir ^{13}C BMR spektrai.
4. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ radionuklidų sąveika su dugno nuosėdomis stipri dėl dugno nuosėdų sudėtyje esančių geležies oksidų, organinių junginių ir molio mineralų. Tuo tarpu ^{241}Am sąveika su dugno nuosėdomis yra silpnesnė ir dėl to galima teigti, kad ^{241}Am turėtų būti judresnis jūrinėje aplinkoje.

Summary

In this work the sorption kinetics of Cs(I), Pu(IV) and Am(III) radionuclides on synthetic and natural sorbents have been studied. The aim of the study was investigation of the radionuclide speciation distribution in the clay minerals during the long-term experiments (361 days). The investigation of ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am radionuclide speciation in bottom sediments gives important information about their bioavailability and sorption behavior. The most important components, which are affecting sorption of radionuclides on the natural clay mineral surface, are iron oxides and organic. One of the available techniques for analysis of radionuclide speciation at the low environmental level (in clays and bottom sediments) is a sequential extraction. The results of sequential extraction can provide useful information about environmental behavior of radionuclides. This method estimates association of radionuclides with components of environmental samples such as carbonate minerals, Fe/Mn oxides and organic substances.

The obtained results show that for removal of Cs the best are titanium silicates. For the actinide removal it is better to use iron oxides (magnetite - Fe_3O_4 , goethite - $\alpha\text{-FeOOH}$, hematite - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The obtained results show that Pu and Am sorption kinetics on natural clay substances are controlled by diffusion in the inert layer of the solid phase (ID) control process. The exception is only in the case of the Pu sorption to clay 7 when sorption is controlled by the chemical reaction (CR) control process. The difference is due to the higher concentration of carbonate minerals in clay 7. Data of Pu(IV) and Am(III) sorption on clay materials obtained during the long-term (361 days, 5-520000 min) experiment indicated that exchangeable and carbonate species of Am(III) were formed during the first 50 minutes. Pu(IV) was associated with amorphous oxides and natural organic matter.

Iron oxides, organic compounds and clay minerals are responsible for strong bonding of Cs and Pu radionuclides to bottom sediments. Interaction of Am with bottom sediments is weaker and ^{241}Am should be more mobile in the marine environment.

Padėka

Pirmiausia norėčiau padėkoti darbo vadovei dr. Galinai Lujanienei už kantrybę, skirtą laiką ir patarimus rengiant šią disertaciją. Norėčiau taip pat padėkoti prof. V. Remeikiui, prof. P. Beneš, doc. K. Štamberg, dr. K. Jokšui, dr. K. Mažeikai, dr. A. Stankevičiui, dr. G. Garnagai, dr. J. Šapolaitei ir dr. R. Barisevičiūtei už bendradarbiavimą. Už atliktą humuso medžiagų FT-IR ir BMR analizę esu dėkingas kolegoms Ž. Stankevičiūtei, M. Krenevičienei, A. Karosienei iš Vilniaus universiteto chemijos fakulteto. Ir, žinoma, nuoširdžiai dėkoju kitiems mane palaikiusiems žmonėms.

Literatūros sąrašas:

- Aiken, G.R., Mcknight, D.M., Wershaw, R.L., Maccarthy, P.: *Geoderma*, 39, p. 159–160 1986.
- Akiba, K., Hashimoto, H., Kanno, T.: *Journal of Nuclear Science and Technology*, 26, p. 1130-1135, 1989.
- Ames, L.L., McGarrah, J.E., Walker, B.A., Salter, P.F.: *Chemical Geology*, 35, p. 205–225, 1982.
- Aston, S.R., Billon, G.: *Marine Chemistry*, 8, p. 319-326, 1980.
- Beneš, P., Štamberg, K., Štegmann, R.: *Radiochimica Acta* 66, p. 315-321, 1994.
- Bondiatti, E.A.: *Journal of Environmental Radioactivity*, 12, p. 185-186, 1990.
- Bergaya, F., Lagaly, G.: *Developments in Clay Science*, 1, 1 – 18, 2006.
- Bowen, H.J.M, Page, E., Valente, I., Wade R.J.: *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 48, p. 9-16, 1979.
- Bradbury, M.H., Baeyens B.: *Physico-chemical characterisation data and sorption measurements of Cs, Ni, Eu, Th, U, Cl, I and Se on MX-80 Bentonite, Switzerland*, 2011.
- Brigatti, M.F., Galán, E., Theng, B.K.G: *Handbook of Clay Science*, 1, 19 – 86, 2006.
- Buffle, J.: *Complexation Reactions in Aquatic Systems*, Ellis Norwood, Chichester, 1988.
- Büppelmann, K., Magirius, S., Lierse, Ch., Kim, J.I.: *Journal of the Less Common Metals*, 122, p. 329-336, 1986.
- Carroll, J., Harms, I.H.: *Water Research*, 33, p. 2617-2626, 1999.
- Chastek, T.T., Que, E.L., Shore, J.S., Lowy III, R. J., Macoskob, C., Stein, A.: *Polymer*, 46, p. 4421-4430, 2005.
- Ciffroy, P., Durrieu, G., Garnier, J.M.: *Journal of Environmental Radioactivity*, 100, p. 785-794, 2009.

- Condon, J.B.: *Microporous and Mesoporous Materials*, 38, p. 359-376, 2000.
- Coutrin, N.P., Altenor, S., Cossement, D., Marius, C.J., Gaspard, S.:
Microporous and Mesoporous Materials, 111, p. 517-522, 2008.
- Curti, E.: *Applied Geochemistry*, 14, p. 433-445, 1999.
- Decler, J., Viaene, W.: *Applied Clay Science*, 8, p. 111 – 128, 1993.
- Ecofirma.: *Characterisation of Materials Suitable for Engineering Barriers of
Near Surface Repository of Radioactive Waste (in Lithuanian)*, 2004.
- Edzwald, J.K.: *Water*, 190, p. 54-72, 1978.
- Egorov, V.N., Povinec, P.P., Polikarpov, G.G., Stokozov, N.A., Gulin, S.B.,
Kulebakina, L.G., Osvath, I.: *J. Environ. Radioact.*, 43, p. 137-155, 1999.
- EPA Report.: 402-R-99-004A, USA, 1999.
- Evans, R.: *Nuclear Physics*, 2, p. 109-110, 1956.
- Filius, J.D., Lumsdon, D.G., Meeussen, J.C.L., Hiemstra, T., Riemsdijk,
W.H.V.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, p. 51-60, 2000.
- Gadeikis, S., Dundulis, K., Gadeikytė, S., Urbaitis, D., Gribulis, D.: *Baltica*,
27, p. 55–62, 2014.
- Guary, J.C., Fowler, S.W.: *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 12, p. 193-
203, 1981.
- Hansel, F.A., Aoki, C.T., Maia, C.M., Cunha, J., Dedecek, R.A.: *Geoderma*,
148, 167-172, 2008.
- Haschke, J.M., Allen, T.H., Stakebake, J.L.: *Journal of Alloys and
Compounds*, 243, p. 23-35, 1996.
- Helal, A.A., Mourad, G.A., Khalifa, S.M.: *Radiochemistry*, 47, p. 520-524,
2005.
- Herbelin, A.L., Westall, J.C.: *FITEQL e a Computer Programm for
Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental
Data*, Version 3.2, Report 96-01, Department of Chemistry, Oregon State
University, Cornvallis, Oregon, 1996.
- Hilton, J., Nolan, L., Jarvis, K.E.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, p.
1115-1124, 1997.
- Ikegami, H., Morinobu, S.: *Nuclear Physics*, 189, p. 170–176, 1972.

- Isbin, H.S.: *Chemical Engineering Science*, 31, p. 515, 1976.
- Konishi S., Ohno H.: *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 152, p. 9–13, 1988.
- Krepelova, A.: *Influence of Humic Acid on the Sorption of Uranium(VI) and Americium (III) onto kaolinite*, 2007.
- La Rosa, J., Gastaud, J., Lagan, L., Lee, S.H., Povinec, P.P., Wyse, E.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 263, p. 427-436, 2005.
- Lestaevél, P., Racine, R., Bensoussan, H., Rouas, C., Gueguen, Y., ir kt.: *Médecine Nucléaire*, 34, p. 108-118, 2010.
- Li, D., Kaplan, D.I.: *Journal of Hazardous Materials*, 243, p. 1-18, 2012.
- Lieser, K. H., Gleitsmann, B., Steinkopff, Th.: *Radiochimica Acta*, 40, p. 33-37, 1986.
- Lu, N., Reimus, P.W., Parker, G.R., Conca, J.L., Triay, I. R.: *Radiochimica Acta*, 91, p. 713–720, 2003.
- Lujanienė, G., Plukis, A., Kimtys, E., Remeikis, V., Jankūnaitė, D., Ogorodnikov, B.I.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 251, p. 59-68, 2002.
- Lujanienė, G., Jokšas, K., Šilobritienė, B., Morkūnienė, R.: *Radioactivity in the Environment*, 8, p. 165–179, 2006 (a).
- Lujanienė, G., Mažeika, K., Šapolaitė, J., Amulevičius, A.S., Motiejūnas, S.: *Lithuanian Journal of Physics*, 46, p. 375-382, 2006 (b).
- Lujanienė, G., Mažeika, K., Šapolaitė, J., Amulevičius, A.S., Motiejūnas, S.: *Czechoslovak journal of physics*, 56, p. 103-110, 2006 (c).
- Lujanienė, G., Motiejūnas, S., Šapolaitė, J.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 274, p. 345-353, 2007.
- Lujanienė, G., Meshevych, S., Kanibolotsky, V., Mazeika, K., Strelko, V., Remeikis, V., Kalenchuk, V., Šapolaitė, J.: *Lithuanian Journal of Physics*, 48, p. 107-114, 2008.
- Lujanienė, G., Melesshevych, V., Kanibolotsky, V., Strelko, V., Remeikis, V., Šapolaitė, J., Oleksienko, O., Ribokaitė, K., Ščiglo, T.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 282, p. 787–791, 2009 (a).

- Lujanienė, G., Šapolaitė, J., Radžiūtė, E., Aninkevičius, V.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 282, p. 793-797, 2009 (b).
- Lujanienė, G., Beneš, P., Stamberg, K., Jokšas, K., Vopalka, D., Radžiūtė, E., Šilobritienė, B., Šapolaitė, J.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 286, p. 361–366, 2010.
- Mao, J., Hu, W., Ding, G., Rohr, K., Davies, G., Ghabbour, E., Xing, B.: *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 82, p. 183-196, 2002.
- Marquardt, C.M.: *Influence of Humic Acids on the Migration Behavior of Radioactive and Non-Radioactive Substances under Conditions Close to Nature*, Final Report BMBF Project No. 02E87958 and 02E88150, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, 2000.
- Meissla, K., Smidta, E., Schwanninger, M.: *Talanta*, 72, p. 791–799, 2007.
- Merceron T., Mossmann J.R.: *Project, acquisition and regulation of the water chemistry in a clay formation*, p. 105-117, 1995.
- Miller, W.P., Martens, D.C., Zelazny, L.W., Kornegay, E.T.: *Journal of Environmental Quality*, 15, p. 69-72, 1986.
- Outola, I., Inn, K., Ford, R., Markham, S., Outola, P.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 282, p. 321-327, 2009.
- Pansini, M.: *Mineralium Deposita*, 31, p. 563-575, 1996.
- Pawlukowska, M.: *Plutonium Speciation in the Southern Baltic Sea Sediments*, Doctoral thesis, University of Gdansk, Faculty of Chemistry, Gdansk (in Polish), 2010.
- Povinec, P.P., Livingston, H.D., Shima, S., Aoyama, M., Gastaud, J., Goroncy, I., ir kt.: *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 50, p. 2607-2637, 2003.
- Powell, B.A., Fjeld, R.A., Kaplan, D.I., Coates, J.T., Serkiz, S.M.: *Environmental Science and Technology*, 39, p. 2107–2114, 2005.
- Romanchuk, A.Y., Kalmykova, S.N., Egorova, V.A.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 119, p. 29–40, 2011.

- Rashid, M.A.: *Geochemistry of Marine Humic Compounds*, Springer-verlage, New York, 1985.
- Rudziński, W., Dominko, A., Wojciechowski, B.W.: *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 64, p. 85-98, 1996.
- Sahmsipur, M., Dastjerdi, L.S., Nader, A.: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 69, p. 1265-1270, 2008.
- Sanchez, A.L., Murray, J.W., Sibley, T.H.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, p. 2297-2307, 1985.
- Sanchez, A.L., Gastaud, J., Holm, E., Roos, P.: *Journal of Environmental Radioactivity*, 22, p. 205-217, 1994.
- Schnitzer, M., Khan, S.U.: *Soil Organic Matter*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1978.
- Schnitzer, M.: *Soil Science*, 151, p. 41-58, 1991.
- Senesi, N., E. Loffredo.: *Soil Humic Substances* p. 247 – 299, 2001.
- Sylwester, E.R., Hudson, E.A., Allen, P.G.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, p. 2431-2438, 2000.
- Skwarzec, B., Jahnz-Bielawska, A., Struminska-Parulska, D.: *Journal of Environmental Radioactivity*. 102, p. 728–734, 2011.
- Stevenson, F.J., Goh, K.M.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 35, p. 471-483, 1971.
- Stevenson, F.J.: *Humus chemist: Genesis, Composition and Reactions*, John Wiley and Sons, New York, 1982.
- Stevenson, F.J.: *Humus Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1994.
- Struminiska-Parulska, D., Skwarzec, B., Pawlukowska, M.: *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 48, 526-542, 2012.
- Stumm, W., Morgan, J.J.: *Aquatic Chemistry. A Wiley-Interscience Publication*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1996.
- Stumpf, T., Marques, F.C.: *Journal of Colloid and Interface Science*, 302, p. 240–245, 2006.
- Taylor, J.H.: *Proceedings of clay minerals group*, 1951.

- Tao, Z., Dong, W., Du, J., Guo, Z.: *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, 214, p. 145-157, 1996.
- Ticknor, K. V., Vilks, P., Vandergraaf, T. T.: *Applied Geochemistry*, 11, p. 555-565, 1996
- Vieth, W.R., Howell, J.M., Hsieh, J.H.: *Journal of Membrane Science*, 1, p. 177-220, 1976.
- Vik, E.A., Eikebrokk, B.: *Aquatic Humic Substances: Influence on Fate and Treatment of Pollutants*, American Chemical Society, Washington, 1989.
- Volckaert, G., De Cannière, P., Wibin, J., Marivoet, J.: *Evaluation of the potential influence of organic complexation on the performance of a geological repository in clay, Switzerland*, 1994.
- Wanner, H., Albinsson, Y., Wieland, E.: *Fresenius journal analytical chemistry*, 354, p. 763-769, 1996.
- Willit, J.L., Miller, W.E., Battles, J.E.: *Journal of Nuclear Materials*, 195, p. 229-249, 1992.
- Wilson, M.A.: *NMR Techniques and Applications in Geochemistry and Soil Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1987.
- Zavarin, M., Roberts, S.K., Hakem, N., Sawvel, A.M., Kersting, A.B.: *Radiochimica Acta*, 93, p. 93-102, 2005.