

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZIKOS INSTITUTAS

Justina Šapolaitė

**RADIOAKTYVIŲJŲ NUKLIDŲ DINAMIKA HETEROGENINĖSE
DISPERSINĖSE SISTEMOSE**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius 2009

Disertacija rengta 2005-2009 metais Fizikos institute.

Mokslinis vadovas:

dr. Galina Lujanienė (Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

TURINYS

| | |
|---|----|
| IVADAS | 5 |
| I. LITERATŪROS APŽVALGA | 9 |
| 1.1. Radioaktyviosios atliekos | 13 |
| 1.2. Neorganiniai sorbentai ir geležies oksidai | 14 |
| 1.3. Geocheminiai vyksmai įtakojantys radionuklidų migraciją | 18 |
| 1.4. Ypatingos sąlygos cementinių radioaktyviųjų atliekų saugyklų aplinkoje | 19 |
| 1.5. Koloidų migracija | 20 |
| 1.6. Plutonio charakteristika..... | 21 |
| 1.6.1. Skirtingų oksidacijos laipsnių plutonio nustatymo metodų apžvalga | 25 |
| 1.7. Americio charakteristika | 33 |
| 1.8. Plutonio ir americio geochemija | 34 |
| 1.9. Cezio geochemija..... | 42 |
| 1.10. Nuosekloji ekstrakcija | 43 |
| 1.11. Transuraninių elementų išskyrimo ir atskyrimo metodų apžvalga | 45 |
| II. TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODIKOS | 49 |
| 2.1. Amorfinių titano silikatų sintezė..... | 49 |
| 2.1.1. Titano silikatų $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sintezė | 49 |
| 2.1.2. Titano silikatų $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sintezė | 49 |
| 2.2. Geležies oksidų sintezė | 50 |
| 2.2.1. Getito sintezė..... | 50 |
| 2.2.2. Magnetito sintezė | 50 |
| 2.2.3. Hematito sintezė | 50 |
| 2.2.4. Magnetito/hematito sintezė | 50 |
| 2.3. Neorganinių sorbentų ir geležies oksidų apibūdinimas | 51 |
| 2.4. Geologinės medžiagos apibūdinimas..... | 54 |
| 2.5. Potenciometrinis titravimas..... | 55 |
| 2.6. Šaltiškųjų molio nehomogeniškumas..... | 56 |
| 2.7. Gruntinio vandens apibūdinimas | 59 |
| 2.8. Sorbciniai eksperimentai..... | 60 |
| 2.8.1. Cezio sorbcijos eksperimentai..... | 60 |
| 2.8.2. Plutonio ir americio sorbcijos eksperimentai | 60 |
| 2.8.3. Plutonio sorbcijos kinetikos tyrimas | 61 |
| 2.8.4. Cs sorbcijos priklausomybės nuo pH tyrimas | 61 |
| 2.9. Pasiskirstymo koeficiento K_d verčių nustatymas | 61 |
| 2.9.1. Laboratorinis statinis metodas..... | 61 |
| 2.10. Skirtingų oksidacijos laipsnių plutonio nustatymas..... | 64 |
| 2.10.1. Skysčių-skysčių ekstrakcija..... | 64 |
| 2.11. Pu ir Am išskyrimas ekstrakcinės chromatografijos pagalba | 68 |
| 2.12. Nuosekloji ekstrakcija..... | 69 |
| 2.13. Elektrocheminis nusodinimas | 70 |
| 2.14. α -spektrometriniai matavimai..... | 70 |
| 2.15. Gama spindulių matavimas | 70 |

| | |
|--|-----|
| 2.16. Kokybės laidavimas ir valdymas | 71 |
| 2.17. Nustatomų nuklidų aktyvumų koncentracijų skaičiavimai..... | 71 |
| 2.18. Radiocheminės išeigos skaičiavimas | 72 |
| 2.19. Analizės rezultatų patikimumo įvertinimas | 72 |
| 2.19.1. Neapibrėžties šaltiniai | 72 |
| 2.19.2. Neapibrėžties įvertinimas | 74 |
| 2.19.3. Neapibrėžties skaičiavimas | 74 |
| III. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS | 77 |
| 3.1. Neorganinių sorbentų sorbcinės gebos ilgaamžių radionuklidų Cs, Pu ir Am iš skystų terpių tyrimas | 77 |
| 3.2. Neorganinių sorbentų sorbcinės gebos ir sorbcinės ilgaamžių radionuklidų kinetikos tyrimas..... | 82 |
| 3.3. Molių kaip dirbtinių ir natūralių barjerų parametrų apibūdinimas | 88 |
| 3.3.1. Cs, Pu ir Am K_d verčių kaita | 88 |
| 3.3.2. Pu ir Cs sorbcijos kinetiniai tyrimai | 93 |
| 3.3.3. Cs pasiskirstymas geologinėje medžiagoje | 96 |
| 3.3.4. Plutonio ir americio pasiskirstymas geologinėje medžiagoje | 103 |
| 3.3.5. Plutonio oksidacijos – redukcijos laipsnių kaita skystoje ir kietoje fazėse | 109 |
| IŠVADOS | 117 |
| PADĖKOS | 123 |
| LITERATŪRA | 124 |

ĮVADAS

Lietuvoje, kaip ir kitose valstybėse, susikaupė nemažai radioaktyviųjų atliekų. Jų saugiam utilizavimui bei ilgalaikiam saugojimui reikalingos technologijos, kurios užtikrintų patikimą gyventojų apsaugą nuo pavojingos apšvitos daugelį metų į ateitį. Darbas glaudžiai siejasi su Ignalinos AE uždarymo ir radioaktyviųjų atliekų utilizavimo problemomis bei paieškomis medžiagų, galinčių atlikti technogeninių ir gamtinių barjerų funkcijas. Radioaktyviųjų atliekų pašalinimo iš skystųjų terpių pažangių technologijų ir tam būtinų medžiagų kūrimas šiuo metu ypatingai aktualus. Apie tai liudija gausybė mokslinių publikacijų bei mokslinių forumų šia tema. Tokioms medžiagoms keliami ypatingai dideli reikalavimai tiek šių medžiagų stabilumo, tiek ir jų įvairiems radionuklidams sorbcinės gebos bei pritaikomumo tam tikroms darbinėms terpėms prasme, nes šios medžiagos atlieka pirminio technogeninio barjero funkciją.

Kitas labai svarbus inžinerinis barjeras - tai medžiagos supančios radioaktyviausias atliekas saugykloje. Ir, pagaliau, išorinis - nemažiau svarbus gamtinis barjeras, kuris supa pačią saugyklą. Saugos analizė reikalauja šių barjerų kokybės vertinimo ir patikimos ilgamečių pokyčių prognozės. Saugai užtikrinti reikalingi atitinkami radioaktyviųjų medžiagų sulaikymo parametrai bei gilus fizikinių ir cheminių vyksmų sandūrų zonose supratimas.

Darbo tikslas – įvertinti pusiausvyros ir kinetinius sorbcijos parametrus heterogeninėse sistemose bei ištirti vyksmus, lemiančius radionuklidų pašalinimą iš skystųjų terpių bei sulaikymą dirbtiniais ir gamtiniais barjeriais.

Pagrindiniai darbo uždaviniai

1. Ištirti skirtingos prigimties neorganinių sorbentų (titano silikatų ir geležies oksidų) sorbcinę gebą Cs, Pu ir Am elementams bei įvertinti jų pusiausvyros ir kinetinius sorbcijos parametrus.

2. Ištirti Cs, Pu ir Am sorbcijos natūraliais molio mineralais dinamiką bei kinetiką plačiame pH verčių diapazone ir sąlygomis maksimaliai priartintomis natūralioms saugyklų aplinkoms.

3. Įvertinti Cs ir kitų konkuruojančių jonų koncentracijos įtaką sorbcijos-desorbcijos pobūdžiui heterogeninėse sistemose: natūralus molis – gruntinis vanduo.

4. Nustatyti mineralų, esančių natūralių molių plėvelėse, gebėjimą sorbuoti tirtus radionuklidus.

5. Įvertinti natūralių molių mineralų ir geležies mineralų, esančių plėvelėse, oksidacijos redukcijos gebą plutonio izotopams.

Darbo rezultatų naujumas

1. Įvertinti Cs, Pu, Am sorbcijos neorganiniais sorbentais parametrai (pasiskirstymo koeficientas (K_d), kinetiniai koeficientai). Magnetito/hematito kompozitas pasižymi geresne sorbcine geba plutonio izotopams, lyginant su magnetitu. Jis yra perspektyvus sorbentas radioaktyviųjų atliekų tvarkymui dėl pagerintų sorbcinių parametrų ir galimybės taikyti magnetinius metodus valymo technologijose.

2. Nustatyta, kad heterogeninėse natūraliose sistemose, dėl įvairių faktorių poveikio sorbcinių parametrų kaita yra sudėtinga ir neatitinka supaprastintų laboratorinių eksperimentų. Pvz., didėjant pH, tirtų radionuklidų pasiskirstymo koeficientų (K_d) vertės mažėja.

3. Nustatyti skirtingi sorbcijos mechanizmai Cs sulaikymui Šaltiškių molio mineralais. Esant mažoms koncentracijoms, ilito mineralai, turintys didelį atrankumą Cs, patikimai sorbuoja šį elementą iš įvairių terpių, tačiau, didėjant jo bei konkuruojančių jonų koncentracijai, dėl atrankių sorbcinių vietų stokos, šį vaidmenį perima mažesnio atrankumo, bet didelės sorbcinės talpos montmorilonito mineralai.

4. Geležies ir kalcio mineralai, aptikti natūralių molių plėvelėse, atlieka svarbų vaidmenį sorbuojant Am ir Pu izotopus, tačiau Mn mineralų funkcija sulaikant aktinoidus Šaltiškių moliais yra nereikšminga.

5. Skysčių-skysčių ekstrakcijos metodai buvo pritaikyti ir patikrinti Pu(III) nustatymui kietoje ir skystoje fazėse natūralaus molio ir getito, 0,1 ir 0,01 mol/l NaNO₃ sistemose. Šaltiškių molio ir getito redukciniams savybėms ištirti buvo naudojami Pu izotopai, kaip indikatoriai. Mėginiuose buvo nustatytas Pu(III), o tai yra labai svarbu, prognozuojant jo sorbcijos ir migracijos elgseną.

Praktinė darbo reikšmė

Darbas glaudžiai siejasi su Ignalinos AE uždarymo ir radioaktyviųjų atliekų utilizavimo problemomis. Ištirti neorganiniai sorbentai, susintetinti iš nebrangių, lengvai prieinamų medžiagų, naudojant švelnias sintezės sąlygas.

Nustatyta, kad jų efektyvumas nenusileidžia ir net kai kuriais atvejais yra geresnis nei sorbentų, gautų naudojant brangiai kainuojančias žaliavas ir sudėtingas technologijas.

Lietuvoje rengiamos radioaktyviųjų atliekų saugyklos, kuriose planuojama naudoti Šaltiškių molį kaip dirbtinį barjerą ir, galimas variantas, kad ateityje jis gali tarnauti ir kaip gamtinis barjeras. Kita vertus, natūralūs moliai yra naudojami šalinant radionuklidus iš skystųjų radioaktyviųjų atliekų. Be to, ne tik Lietuvoje, bet ir visame pasaulyje trūksta žinių apie radionuklidų elgseną cementinių bei kito pobūdžio saugyklų aplinkoje. Tačiau, prognozuojant radionuklidų sklaidą, reikalingi sorbcijos parametrai ir informacija apie būdingus fizikinius cheminius vyksmus. Darbe pateikti fizikinis ir cheminis tirtų medžiagų apibūdinimas bei sorbcijos-desorbcijos parametrai, kurie gali būti naudojami, prognozuojant radionuklidų sklaidą tiek technogeniniuose, tiek gamtiniuose barjeruose.

Ginamieji disertacijos teiginiai

1. Cs izotopai geriausiai šalinami naudojant titano silikatus, susintetintus TiOSO₄ (Na₂Ti₂SiO₇·2H₂O) pagrindu. Aktinoidų pašalinimui geriausiai tinka geležies oksidai (magnetitas - Fe₃O₄, getitas - α-FeOOH, hematitas - α-Fe₂O₃).

2. Cementinių saugyklų aplinkoje radionuklidų sorbciją lemia sudėtingos fizikinės ir cheminės sąlygos heterogeninių aplinkų sandūros zonose, cemento-betono degradacija bei gruntinio-cementinio ir lietaus-cementinio vandens evoliucija. Didelę įtaką sorbcijai turi ne tik kintančios pH vertės, bet ir skirtingų jonų koncentracijų gradientai bei kompleksų susidarymas.

3. Skirtingą cezio, plutonio ir americio sorbcijos dinamiką, kinetiką ir atrankumą Šaltiškių molių mineraluose lemia įvairių sorbcinių vietų egzistavimas ir jų koncentracija bei plutonio oksidacijos redukcijos laipsnių kaita, jam sąveikaujant su Šaltiškių molio sandais.

Darbas atliktas, dalyvaujant tarptautiniuose NKS-B SPECIATION (2008-2009), FP7 RECOSY, Nr. 212287 ir Lietuvos - Ukrainos dvišalio bendradarbiavimo V-35/2007, V-19/2009 projektuose.

I. LITERATŪROS APŽVALGA

Dėl ekologinės būklės Vakarų ir Rytų Europos šalyse ir visame pasaulyje pablogėjimo, sukkelto antropogeninių faktorių, ekologinių katastrofų, avarių ir teroristinių aktų, kyla žmonių kokybiško ir saugaus gyvenimo užtikrinimo problema. Dėl energetinių resursų mažėjimo vėl tampa aktualus branduolinių technologijų panaudojimas, tačiau tragiška Černobylio patirtis liudija, kad šios technologijos privalo turėti ypatingai aukštą apsaugos lygį, o didelio aktyvumo radioaktyviosios atliekos turi būti utilizuojamos saugiais ir ekonomiškai efektyviais metodais.

Tokiu būdu aktuali užduotis yra uždaru technologinių ciklą sukūrimas, ypač skystų aplinkų valymui nuo pavojingų neorganinės prigimties toksikantų, sunkiųjų metalų (taip pat ilgaamžių radionuklidų). Ypatingą vietą tarp ilgaamžių radionuklidų užima Cs, Am ir Pu izotopai.

Sorbentų, tokių kaip aktyvuota ir sulfoninė anglis, jonų kaitos dervos, gamtinės medžiagos (ceolilai, moliai) panaudojimas dažnai neužtikrina reikiamo geriamo vandens ir sudėtingų vandens tirpalų išvalymo technologiniuose procesuose. Daug radionuklidų nepašalinama iki reikiamo lygio dėl mažo šių sorbentų atrankumo. Be to, dabartiniu metu plačiausiai naudojami sorbentai neatitinka aukštų šiuolaikinių toksikologinių ir eksploatacinių reikalavimų.

Kaip rodo pasaulinė praktika, neorganiniai jonitai yra perspektyviausi sorbentai plataus spektro katijoninio tipo toksikantų efektyviam pašalinimui iš geriamo vandens ir pramoninių tirpalų. Tačiau tokių sorbentų, taikomų technologiniuose procesuose, praktiškai nėra. Todėl yra problema, kuriant kokybiškus ir pigius neorganinius sorbentus, galinčius veikti sudėtingose dinaminėse sąlygose ir plačiame valomos aplinkos pH intervale.

Cs, Pu ir Am izotopų šalinimui iš geriamo vandens ir pramoninių nuotekų, plačiai naudojami gamtiniai (moliai, ceolilai, aliumosilikatai) ir sintetiniai (metalų ferocianidai, silikagelis ir jo modifikuotos formos ir kt.) sorbentai.

Pradėti tyrimai aktinoidų (Pu, Am, U, ir Np) pašalinimui iš įvairios cheminės sudėties tirpalų, siekiant panaudoti titaną turinčius sorbentus. Šiuo požiūriu perspektyviausios yra vidutinės ir mažos kristalizacijos

farmakosiderito ir alavo nanotitanato įvairios formos. Paskutinių metų tyrimai parodė, kad 10 – 50 % titano pakeitimas niobiu padidina sorbentų atrankamą Pu jonams. Taip pat perspektyvus yra magnetito mineralo arba geležies ferito pagrindu susintetintų nano dydžio sorbentų, kurie efektyviai absorbuoja aktinoidus iš sudėtingų tirpalų ir turi magnetinių savybių, labai tinkamų tolimesniam aktinoidų išskyrimui iš valomo tirpalo, panaudojimas.

Verta pažymėti, kad tokių neorganinių jonitų porėtumą ir atrankumą galima lengvai reguliuoti, chemiškai modifikuojant jų paviršius.

Svarbi sintetinių neorganinių jonitų savybė, titano silikatų atveju, yra ekologiškai saugi utilizacija. Dėl jų artimų stiklui plėtimosi koeficientų, jonitai gali būti sulydyti su neporėtais stiklais.

Ukrainos Sorbcijos ir endoekologijos problemų institutas užsiima daugiakomponenčių nanodispersinių sorbcinių medžiagų naujų zolių-gelių sintezės metodų kūrimu, siekiant gauti aukštos kokybės sorbentus, superrūgštis ir katalizatorius. Tokių sorbentų sintezei pirmą kartą panaudojami paprasti ir lengvai gaunami junginiai, tokie kaip titano pigmentų gamybos atliekos. Tokiu būdu, nėra naudojami sunkiai gaunami ir brangūs metalų organiniai junginiai. Daugiausiai naudojami sferiškai granuliuoti fosfatai ir titano bei cirkonio oksidai, titano silikatai, titansilikofosfatai ir įvairios jų pagrindu sukurtos medžiagos.

Neorganiniai jonitai, tame tarpe ir geležies oksidai, yra perspektyviausi sorbentai efektyviam plataus spektro katijoninio tipo toksinų pašalinimui iš geriamo vandens ir pramoninių tirpalų.

Feritai ir įvairūs geležies oksidai, tokie kaip hematitas, magnetitas ir getitas, buvo panaudoti kaip neorganiniai jonų keitikliai radioaktyviųjų atliekų ir toksiškų metalų apdorojimui.

Kita problema yra nuodingųjų ir radioaktyviųjų medžiagų transporto prognozavimas, sorbcijos ir desorbcijos vyksmai. Todėl didelės pastangos skiriamos sorbcijos duomenų ir mechanizmų nustatymui. Metalų oksidų ir hidroksidų sorbcijos ypatybės buvo daugelio tyrimų tema pastaruosius metus, todėl, kad jie vaidina svarbų vaidmenį nuodingų ir radioaktyviųjų medžiagų

sklaidoje, kataliziniuose procesuose, korozijoje. [1]. Radionuklidų geležies oksiduose sorbcijos parametrų nustatymas ir sorbcijos mechanizmų tyrimai reikalingi dėl kelių priežasčių. Pirmia - jie yra natūralių molių sudedamoji dalis ir atlieka svarbų vaidmenį, sulaikant radionuklidus dirbtiniuose bei gamtiniuose barjeruose radioaktyviųjų saugyklų aplinkoje, antra - jie susidaro kanistrų korozijos metu ir gali įtakoti radionuklidų migraciją.

Tinkamai sutvarkyti atliekas – nauja ir labai aktuali mūsų šaliai problema. Šiuo metu Lietuvoje yra dvi vietos, kur numatytas radioaktyviųjų atliekų ilgalaikis saugojimas ir laidojimas.

Pagrindinis radioaktyviųjų atliekų šaltinis – Ignalinos atominė elektrinė. Radioaktyviosios atliekos kelia ilgalaikį pavojų žmonėms ir aplinkai, o tinkamai jas sutvarkyti – apdoroti, saugoti, laidoti – yra labai brangu. Taikant nepakankamai saugias šių atliekų saugojimo technologijas, galimi radionuklidų nutekėjimai į aplinką [2].

Žemo ir vidutinio lygmens atliekų saugojimo saugumo vertinimui reikalingi sorbcijos parametrai ir radionuklidų sorbcijos – desorbcijos mechanizmo supratimas [3].

Radioaktyviųjų atliekų saugyklos paprastai būna aprūpintos apsauginių barjerų sistemomis, saugančiomis aplinką nuo radioaktyviųjų teršalų patekimo. Radionuklidų migracija saugykloje sulėtinta dėl jų sąveikos su dirbtiniais ir natūraliais barjeriais, tokiais kaip greta esančios cementinės medžiagos ir gamtinės aplinkos gruntas. Radionuklidų sulaikymas šiose matricose yra valdomas cheminių reakcijų, vykstančių skystos ir kietos fazių sąlyčio riboje. Sorbcijos proceso vaidmuo yra lemiamas ir vienas iš pagrindinių veiksnių, kuriais paremtas atliekų saugyklų saugumo įvertinimas.

Radionuklidų koncentracija gruntiniuose vandenyse priklauso nuo jų prigimties, kiekio, patekimo į aplinką spartos ir eilės geocheminių procesų bei sorbcijos ir difuzijos ypatumų.

Radioaktyviosios taršos pernaša ir likimas geosferoje žymia dalimi priklauso nuo radionuklidų sąveikos su mineralų paviršiais. Radionuklido pernašos trikdymas priklauso nuo daugelio veiksnių: mineraloginės aplinkos

prigimties, tirpios fazės (porų, gruntinių vandenų geocheminės sudėties, pH, Eh, temperatūros), oksidacijos–redukcijos ir reakcijų, vykstančių fazių sąlyčio riboje, mineralų bei koloidų nusėdimo ir tirpimo [4-6]. Pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas tokiems geocheminiams procesams, kurie gali įtakoti kai kurių teršalų sklaidą – tai pirmoje vietoje, palengvintas, susietų su koloidais teršalų transportas ir anijonų ekskliuzija [7, 8]. Tačiau minėtų vyksmų kiekybiniai vertinimai sudėtingi ir jų poveikio mastas dar nenustatytas. Tam, kad tiksliai būtų galima prognozuoti teršalų sklaidą, labai svarbu įvardinti pagrindinius geocheminius vyksmus, įtakojančius jų transportą ir, nemažiau svarbus, adekvatus matematinis šių vyksmų aprašymas.

Paprasčiausias ir plačiausiai teršalų sulaikymui vertinti taikomas metodas yra pagrįstas pasiskirstymo koeficientu (K_d). K_d parametras labai svarbus, vertinant sorbcijos gebą dirvožemio arba mineralų, ištirpusių teršalų sąlyčio su jų paviršiais metu. Tai integruotas parametras, atspindintis suvidurkintų vyksmų įvairovę. ($K_d = A_{kiet}/A_{sk}$, kur A_{kiet} – radionuklido aktyvumas kietoje fazėje, A_{sk} – radionuklido aktyvumas skystoje fazėje, esant pusiausvyrai). K_d apima vyksmus, susijusius su jonų kaita, paviršinių kompleksų sudarymu ir oksidacijos-redukcijos reakcijomis, bet K_d parametras blogai atspindi cheminę sąveiką tarp skystos fazės ir mineralų. Yra nemažai K_d duomenų bazių, tačiau jose pateiktos vertės yra bendro pobūdžio ir paprastai, keliomis eilėmis skiriasi nuo realių. Dirvožemininkų ir geochemikų ilgametė patirtis, nagrinėjant sorbcijos procesus, rodo, kad bendrų arba standartinių verčių naudojimas veda į didelių paklaidų susidarymą. Pastaruoju metu daugelyje publikacijų nerekomenduojama radionuklidų sklaidos vertinimui naudoti standartines K_d vertes, paimtas iš įvairiausių žinybų, bet patariama nustatyti vertes, atitinkančias konkrečią vietovę. Todėl K_d vertės dažniausiai nustatomos statinių ir/arba dinaminių laboratorinių eksperimentų metu [9, 10], kiek įmanoma juos priartinant prie realių sąlygų arba atliekant lauko eksperimentus.

Jeigu modeliavimas grindžiamas pasiskirstymo koeficientais K_d , jie nustatomi eksperimentiškai arba apskaičiuojami iš difuzijos koeficientų pagal

formulę: $K_d = 1/\rho (D_e/D_t - \varepsilon)$, kur K_d - pasiskirstymo koeficientas, ρ – supančios atliekas medžiagos tankis, D_e – efektyvusis difuzijos koeficientas, D_t – tariamasis difuzijos koeficientas ir ε – bendras poringumas [11].

1.1. Radioaktyviosios atliekos

Šios atliekos susidaro, eksploatuojant branduolinės energijos objektus ir naudojant radioaktyvias medžiagas pramonėje, medicinoje ar mokymo tikslais. Radioaktyviosios atliekos savo prigimtimi dažniausiai mažai skiriasi nuo kitų pramoninių atliekų. Tai gali būti įrenginiai, išmontuoti prietaisai, apsauginiai drabužiai, filtrai bei skysčiai, užteršti radionuklidais arba turintys jų savo sudėtyje. Tačiau radioaktyviosios atliekos ypatingos tuo, kad jos skleidžia jonizuojančiąją spinduliuotę (t.y. radiaciją), todėl jos pavojingos žmonėms ir aplinkai. Radiacija sklinda tol, kol suskyla atliekose esantys radionuklidai [2].

Ne visos atliekos yra vienodai pavojingos. Radioaktyviųjų atliekų pavojingumą lemia skleidžiamos jonizuojančiosios spinduliuotės intensyvumas, kuris priklauso nuo radionuklidinės sudėties ir kiekio. Kai kurių radionuklidų spinduliuotę sulaiko labai paprasti apsaugos barjerai, o kitiems sulaikyti būtina naudoti betono ar švino barjerus [12].

Atliekos klasifikuojamos pagal pavojingumą. Klasifikuojant galima ne tik lengviau pasirinkti tinkamus apdorojimo būdus ir priemones, bet ir laidojimo būdą. Nors nėra vieningos klasifikavimo sistemos (įvairiose šalyse klasifikavimas šiek tiek skiriasi), tačiau dažniausiai išskiriamos šios atliekų kategorijos:

- Nekontroliuojamos („švarios“) atliekos. Jose esantys radionuklidų aktyvumai yra nežymūs ir jos nekelia pavojaus žmonėms ir aplinkai. Tokios atliekos paprastai tvarkomos ir šalinamos ar pakartotinai naudojamos kaip ir kitos atliekos;
- Labai mažai radioaktyvios trumpaamžės atliekos;
- Mažai radioaktyvios trumpaamžės atliekos;
- Vidutiniškai radioaktyvios trumpaamžės atliekos;

- Labai radioaktyvios ilgaamžės atliekos.

Radioaktyviosios atliekos turi būti tvarkomos taip, kad nuo neigiamo jonizuojančios spinduliuotės poveikio būtų apsaugotas žmogus, aplinka ir visuomenė.

1.2. Neorganiniai sorbentai ir geležies oksidai

Didelis susidomėjimas pavojingais dirbtiniais radionuklidais aplinkoje atsirado po pirmojo atominio ginklo išbandymo 1945 metais, o vėliau, įvykus avarijai Černobylio AE 1986 metais. Dabartiniu metu aktualiausia problema yra radioaktyviųjų atliekų saugus utilizavimas. Vieni iš svarbiausių radionuklidų yra $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{137}Cs ir ^{90}Sr , nes jų ilgas gyvavimo laikas ir jie kelia didžiausią susirūpinimą dėl galimo patekimo į aplinką bei toksinio poveikio gyvajai gamtai. Radionuklidų elgsena aplinkoje, sorbcijos mechanizmai ir jų nustatymo metodai yra skirtingi. ^{137}Cs lengvai nustatomas γ spektrometriniais metodais be jokio cheminio atskyrimo. Tačiau $^{239+240}\text{Pu}$, ^{238}Pu , ^{241}Am ir ^{90}Sr reikalauja atrankių radiocheminių atskyrimo procedūrų [13]. Manoma, kad neorganiniai sorbentai yra vieni iš perspektyviausių, šalinant radionuklidus iš skystųjų terpių ir didžiausias dėmesys sutelktas, kuriant naujus sorbentus, modifikuotus titano silikatų bei geležies oksidų pagrindu.

Šiuo metu daug tyrimų atliekama, siekiant nustatyti naujas radioaktyviųjų atliekų formas ir šalinimo strategijas, nes yra labai daug didelio aktyvumo radioaktyviųjų atliekų, kurias reikia apdoroti iki galutinio laidojimo arba saugojimo. Neorganinių sorbentų, tokių kaip feritai ir kristaliniai titano silikatai, taikymas yra vienas iš alternatyvių technologijų, kurios gali sumažinti išlaidas, susijusias su atliekų šalinimu, sumažinti užterštumo riziką aplinkai radioaktyviųjų atliekų perdirbimo ir šalinimo metu. Viena iš galimybių šalinant kenksmingus radionuklidus iš atliekų gali būti atrankių neorganinių medžiagų naudojimas, nes jos yra aukšto efektyvumo, atsparios jonizuojančiai spinduliuotei, termiškai stabilios ir suderinamos su galutinėmis atliekų

formomis [14]. Šis klausimas yra ypač aktualus šiuo metu Lietuvoje uždarant Ignalinos AE.

Neorganinių sorbentų taikymas sumažins atliekų, kurias reikia pervesti į kietą būseną iki galutinio pašalinimo, taip pat radioaktyviųjų nuotėkų iš saugojimo konteinerių į aplinką, apimtį. Neseniai sukurtos naujos sorbentų rūšys, tokios kaip kristaliniai titano silikatai, tunelinio tipo titano silikatai, pereinamųjų metalų heksacianoferatai ir t.t., pasižymi dideliu atrankumu įvairiems radionuklidams [15]. Kristaliniai titano silikatai labai atrankūs Cs^+ ir Sr^{2+} jonams skystose terpėse su didele Na^+ koncentracija. Kristalo karkase pakeitus Ti atomą į Nb, labai pasikeičia minėtų jonų atrankumas. Nb atomų įterpimas karkase padidina Cs^+ jonų sorbcijos gebą ir sumažina Sr^{2+} jonų atrankumą. Daugelis šių medžiagų yra natrio titanatai ($\text{NaTi}_2\text{O}_5\text{H}$), titano silikatai su farmokoziderito struktūra, natrio nonatitanatai ($\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) ir heteropolimetalai ($\text{M}_{12}[\text{Ti}_2\text{O}_2][\text{SiNb}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$).

Titano junginiai, tokie kaip titano silikatai ir titano dioksidas, kuris taip pat yra žinomas kaip puikus sorbentas daugeliui radionuklidų ir pasižymi kataliziniu aktyvumu, yra puikūs oksidatoriai [16]. Jie gali būti taikomi oksidaciniam atliekų sunaikinimui [17].

Feritai ir įvairios geležies turinčios mineralinės medžiagos, tokios kaip akaganeitas, fero-, ferihidritas, getitas, hematitas, lepidokrocitas, maghemitas ir magnetitas buvo plačiai naudojami kaip neorganiniai jonitai, apdorojant skystąsias atliekas, kuriose yra radioaktyviųjų ir pavojingų metalų [18, 19].

Feritai pasižymi magnetinėmis savybėmis, yra kristaliniai junginiai, kurie tirpsta tik stiprioje rūgštyje ir gali būti naudojami veiksmingam atskyrimui magnetiniais metodais [20, 21]. Pavyzdžiui, natūralus magnetitas ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), dėl savo feromagnetinės ypatybės, gali būti naudojamas ne tik kaip adsorbentas toksinių metalų pašalinimui iš tirpalo, bet taip pat didelio gradiento magnetinio atskyrimo procese, kurio metu pritraukiamos ir išlaikomos paramagnetinės nanodalelės ir tokiu būdu pašalinamos iš tirpalo [17].

Antropogeninės kilmės radionuklidai, tokie kaip ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am , kilę iš branduolinės pramonės, taip pat išleidžiami į aplinką po įvairių

nelaimingų atsitikimų, neseniai buvo tiriami, esant labai mažoms jų koncentracijoms [22-24]. Iš šių tyrimų akivaizdu, kad vienas iš svarbiausių poreikių šiuo metu yra veiksmingų ir pigių vandens valymo metodų sukūrimas, kurio metu galima sumažinti teršalų kiekius iki labai mažų koncentracijų, siekiant apsaugoti aplinką nuo antropogeninių šaltinių bei jų žalingo ekologinio poveikio.

Dažniausiai taikomos apdorojimo technologijos yra nusodinimas, jonų mainai, garinimas ir skysčių-skysčių ekstrakcija. Tačiau pastaruoju metu vis didesnę susirūpinimą kelia tarša aplinkai, radioaktyviais ir neradioaktyviais teršalais, todėl atliekami intensyvūs tyrimai, susiję su naujų technologijų, atskiriančių radionuklidus iš skystų atliekų, kūrimu. Šios naujos technologijos turi būti grindžiamos labai atrankiomis medžiagomis, kurias būtų sunku suardyti plačiame pH intervale, kurios lieka stabilios aukštoje temperatūroje ir atsparios jonizuojančiajai spinduliuotei. Šios medžiagos turi veikti, esant dideliame konkuruojančių jonų, organinių tirpiklių ir oksidantų pertekliui [25-27]. Kristaliniai titano silikatai yra labai atrankūs Cs^+ ir Sr^{2+} jonams skystose didelės joninės jėgos terpėse ir gali funkcionuoti chemiškai šiurkščiomis sąlygomis [25].

Technologijų sudėtingumas bei didelės regeneravimo išlaidos privertė kurti pigesnes ir efektyvias technologijas, gautas naudojant natūralias medžiagas, tokias kaip ceolitai ir molio mineralai [28, 29]. Amorfinių porėtų oksidų taikymas, yra sparčiai besivystanti medžiagų, paruoštų zolių-gelių metodu, klasė, kurios pagrindinis pranašumas yra labai paprasta paruošimo procedūra, naudojant švelnias reakcijos sąlygas aplinkos atmosferoje [30].

Magnetitas tai feromagnetinis mineralas, kurio formulė Fe_3O_4 , o pagal IUPAC nomenklatūrą vadinamas geležies (II, III) oksidu. Jis yra labiausiai magnetinis mineralas iš visų žemėje esančių gamtinių mineralų. Magnetitas reaguoja su deguonimi sudarydamas hematitą. Juodos spalvos magnetito kristalai pasikeičia į rusvus magnetito/hematito kristalus netgi kambario temperatūroje. Esant $T > 300^\circ C$, magnetito kristalai transformuojasi į hematito kristalus [31]. Maži kiekiai šio mineralo yra randami beveik visose vulkaninės

kilmės ir metamorfinėse uolienose. Taip pat magnetito yra daugelyje nuosėdinių uolienu. Jis yra vertingas geležies rūdų išteklius. Magnetito dideliais kiekiais kartais randama paplūdimio smėlyje. Toks mineralinis smėlis, geležies smėlis arba juodasis smėlis yra rastas Kalifornijoje ir vakarinėje Naujosios Zelandijos pakrantėje. Jis atsiranda upių smėlyje, korozijos metu.

Fe_3O_4 yra špinelių grupės narys, kuris turi standartinę formulę $A(B)_2O_4$. A ir B paprastai būna skirtingi metalų jonai, kurie užima specifines vietas kristalinėje struktūroje. Magnetite A metalas yra Fe^{2+} , o B - Fe^{3+} , t.y. du skirtingi metalų jonai dviejose skirtingose specifinėse vietose. Šis išsidėstymas lemia elektronų perėjimą tarp skirtingų geležies jonų struktūrizuotame kelyje ar kryptyje. Šis elektrinis vektorius sukelia magnetinį lauką. Magnetito kristalai paprastai būna taisyklingos oktaedro formos, rečiau dodekaedrai, taip pat gali būti ir šių dviejų formų kombinacija, bet kubiniai kristalai sutinkami retai. Jie dažniausiai yra sluoksniuoti, masyvūs ir nelygūs. Magnetito kietumas pagal Moso skalę yra 5,5, o tankis - 5,18 [31].

Getito cheminė formulė - $FeO(OH)$. Jis priklauso oksidų ir hidroksidų klasei. Getitas yra geltonos, rudos, rudai raudonos ar juodos spalvos. Kristalai yra matiniai, tobulo vieno sluoksnio. Mineralo forma – masyvūs prizminiai adatos formos kristalai. Getito kietumas - 5 – 5,5 pagal Moso skalę, tankis – 4,26 [31].

Pagrindinis getito panaudojimas yra geležies rūda, randama kaip rudoji geležies rūda, taip pat naudojamas kaip žemės molio pigmentas. Geležies prisotintas getitas formuojasi aplink serpentinių uolas tropiniame klimato, kur yra šios geležies rūdos kasyklos. Getitas dažnai formuojasi kitų gausių geležies mineralų erozijos metu, ir todėl yra paplitęs žemės komponentas. Jis taip pat gali būti gruntinio vandens nuosėdose, kitokiose nuosėdose ar formotis kaip pagrindinis hidroterminių telkinių mineralas.

Šis mineralas randamas visoje planetoje, dažniausiai sukietėjusioje masėje, stalaktitų sancaupose, taip pat randamas pelkėtų vietovių paviršiniuose šaltinio vandenyse, olų „grindyse“, ežerų dugne ir upeliuose.

Hematito cheminė formulė yra Fe_2O_3 . Jis priklauso oksidų klasei. Hematitas yra juodos, pilkai – sidabrinės, raudonos spalvos, o kristalai „sugulę“ plonomis plokštelėmis, kaip mažų žemutinių plokštelių gniutulai. Dažniausiai kristalai būna masyvūs, inksto formos. Jie turi tokią pačią kristalinę struktūrą kaip ir ilmenitas. Hematitas pereina į tirpalą, kai temperatūra yra didesnė nei 950°C . Jis yra paramagnetikas. Hematitas yra lengvas ir palyginti kietas oksidas.

Hematitas yra geležies rūda. Dideli jo kiekiai randami ankstyvuosiuose gamybiniuose ištekliuose. Jis daugiausiai buvo naudojamas kaip raudonas ar rudas pigmentas, nors dabar keičiamas pigesniais šaltiniais. Geros formos hematito kristalai yra populiarūs tarp mineralų kolekcionierių. Minerale dažnai būna titano priemaišų. Kietumas pagal Moso skalę – 5,5 – 6,5. Tankis – 4,9 – 5,3 [31]. Hematitas randamas prie karštų versmių, nusėda stovinčiame vandenyje, taip pat gali susidaryti dūlant kitiems mineralams. Be šio mineralo susidaro ir kiti geležies oksidų mineralai tokie kaip getitas, limonitas ir kt.

1.3. Geocheminiai vyksmai įtakojantys radionuklidų migraciją

Radioaktyviųjų teršalų pernaša ir likimas geosferoje žymia dalimi priklauso nuo radionuklidų sąveikos su mineralų paviršiais. Radionuklido pernašos trikdymas priklauso nuo daugelio veiksnių: mineraloginės aplinkos prigimties, tirpios fazės (porų, gruntinių vandenų geocheminės sudėties, pH, Eh, temperatūros), koloidų, oksidacijos–redukcijos reakcijų bei reakcijų, vykstančių mineralų nusėdimo ir tirpimo fazių sąlyčio riboje. Geocheminių sąlygų pokyčiai (mineralo ir tirpalo sudėtis, pH, Eh, temperatūra) gali žymiai įtakoti įvairių radionuklidų elgesį. Norint įvertinti radioaktyviųjų teršalų migraciją saugyklos aplinkoje, būtina nustatyti svarbius geocheminius procesus, įtakojančius teršalų transportą.

1.4. Ypatingos sąlygos cementinių radioaktyviųjų atliekų saugyklų aplinkoje

Cemento pagrindo medžiagos atlieka svarbų vaidmenį daugiabarjerėje sistemoje, naudojamoje saugiam žemo ir tarpinio lygmens radioaktyviųjų atliekų sulaikymui.

Katijonų ir anijonų surišimas cemento medžiagoje gali būti klasifikuojamas pagal tokius mechanizmus: 1) nusėdimas ar paviršinis nusėdimas, pvz., kietos grynos fazės susidarymas ar sudėtingo mišinio be kieto tirpalo susiformavimas; 2) kieto tirpalo susidarymas ir sąsėda, t. y. pašalinių jonų įjungimas į kietos fazės struktūrą vykstant sąsėdai su kieta faze ar difuzija į esančią kietą fazę; 3) specifinis neadsorbcinis mechanizmas, t. y. kovalentinių jungčių susidarymas tarp sorbuojančių junginių ir kieto paviršiaus (vidinės sferos paviršiaus kompleksų susidarymas) ar vieno, pasiruošusio pasikeisti adsorbuoto jono pasikeitimas kitu jonu (jonų mainai, išorinės sferos kompleksų susidarymas). Kalcio aluminatai ir kalcio silikato hidratai yra pirmi kandidatai katijonų ir anijonų mainams cemento matricoje dėl jų perteklinių ir atitinkamų struktūrų.

Cheminės sąlygos saugyklose, kuriose radionuklidų izoliacijai nuo aplinkos naudojamas betonas, kontroliuojamos didelio betono porų vandens šarmingumo. Tyrimai rodo, kad laikui bėgant artimojoje saugyklų aplinkoje vyksta pokyčiai, cementinėms medžiagoms kontaktuojant su aplinkos vandenimis. Išskiriamos trys cemento irimo stadijos su joms būdingomis cheminėmis sąlygomis cementinių saugyklų artimojoje zonoje [32, 33]. Pirmos stadijos degradacijai būdinga porų vandens sudėtis: NaOH, KOH ir pH apie 13,3. Dėl ilgalaikio kontakto su gruntiniais vandenimis NaOH ir KOH pašalinami iš cemento matricos ir pH palaipsniui sumažėja iki 12,5. Antroje cemento degradacijos stadijoje porų vandens sudėtis priklauso nuo Portlando cemento tirpumo, esant pH ~ 12,5. Galutinėje stadijoje Portlando cemento buferinė talpa išsenka ir pH palaipsniui mažėja iki 11 arba dar mažesnių verčių. Tuo metu prasideda kalcio hidrosilikatų ir kitų cemento fazių (pvz., etringito) tirpimas.

1.5. Koloidų migracija

Teršalų, susijungusių su koloidais, transportas yra gerai žinomas reiškinys, kuris pripažintas kaip vienas svarbesnių organinių ir neorganinių medžiagų migracijos kelių. Manoma, kad jis yra vienas iš galimų veiksnių, lemiančių radionuklidų migraciją pro inžinerinių barjerų sistemas ir geologines formacijas radioaktyviųjų saugyklų aplinkoje. Faktiška radionuklidų migracijos su koloidais svarba iki šiol diskutuojama [34]. Svarbų vaidmenį radioaktyviųjų medžiagų sklaidoje vaidina tikrieji koloidai (pvz., koloidinis Pu(IV) ir Pu(V)) ir radioaktyviųjų medžiagų transportas su pseudokoloidais (pvz., gamtoje egzistuojančiais molio koloidais). Šios dalelės gali palengvinti sklaidą ^{239}Pu , ^{237}Np , ^{243}Am ir ^{247}Cm didelio aktyvumo arba ^{137}Cs , ^{90}Sr ir ^{60}Co mažo aktyvumo atliekose [35]. Koloidai apibūdinami kaip bet kokie chemiškai stabilūs ir pakankamai maži neorganiniai objektai, sklindantys Brauno judėjimo dėka. Manoma, kad dalelės nuo 1 iki 1000 nm ir 2 g/cm^3 tankio tenkina tokius reikalavimus. Palengvintas susietų su koloidais radionuklidų transportas gali pagreitinti radionuklidų migraciją tiek artimojoje, tiek ir tolimojoje radioaktyviųjų atliekų saugyklų zonose. Koloidų cheminis elgesys priklauso nuo paviršinių procesų ir gali turėti didelę įtaką sorbcinei teršalų talpai. Radionuklidų sorbcija koloidais priklauso nuo įvairių cheminių vyksmų, jonų kaitos, paviršinių ir organinių kompleksų sudarymo [36]. Koloidai gali būti sulaikyti dėl paviršinės filtracijos, "košimo" filtracijos ir fizikinės–cheminės filtracijos. Koloidų transportas skiriasi nuo tirpinio transporto, nes koloidų dalelių sąveika (pvz. flokuliacijos), mechaninio užakimo efektas, paviršinės reakcijos (pvz., nusėdimas arba prisikabinimas) iš esmės skiriasi nuo tirpinio sklaidos.

Dalelių mikrostruktūros ir cheminių savybių, susiformavusių cementinių saugyklų aplinkoje, tyrimai parodė, kad paprastai koloidų pagrindinė sudedamoji dalis yra kalcio hidrosilikatai, kartu su būdingais duotai sistemai antriniais produktais, tokiais kaip CaCO_3 ir Ca aluminatai [37, 38].

Koloidų susidarymui turi įtakos cementinių medžiagų tirpimas, porų vandens persotinimas ir, pagaliau, nukleacija bei dalelių agregatų augimas.

Manoma, kad kalcio hidrosilikatų susidarymas žymia dalimi priklauso nuo silicio kiekio pagrindinėje medžiagoje. Stebėta koloidų stabilumo ir tuo pačiu koncentracijos priklausomybė ekstraktuose nuo cementinių sistemų kieta fazė/skystis santykio.

Nustatyta, kad paviršinis koloidų krūvis ir kritinė kalcio koaguliacijos koncentracija yra pagrindiniai parametrai, atsakingi už koloidų stabilumą [39]. Be to, buvo pastebėta žymi radionuklidų sąveika su cementiniais koloidais. Šių atradimų pagrindu cementiniai koloidai nagrinėjami kaip reiškinys, potencialiai galintis įtakoti radionuklidų transportą.

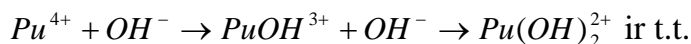
1.6. Plutonio charakteristika

Vienas svarbiausių parametru, įtakančių Pu chemiją, yra jo oksidacinis būvis. Plutonis vandeniniuose tirpaluose egzistuoja penkiuose oksidaciniuose būviuose, t.y., Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) ir Pu(VII) [40]. Jie visi egzistuoja kaip hidratuoti jonai Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} , PuO_4^- . Įrodyta, kad Pu(III), Pu(IV), Pu(V), Pu(VI) gali egzistuoti nelygiais kiekiais vieno oksidacijos-redukcijos potencialo tame pačiame tirpale (t.y. neįskaitant kompleksų susidarymo ir kitų cheminių reakcijų), o tai apsunkina stabilių Pu jonų oksidacinių būvių nustatymą duotame vandenyje. Pavyzdžiui, Pu(V) jonai gali disproporcionuoti (cheminė reakcija, kurioje vienas junginys yra ir oksiduojantis, ir redukuojantis agentas) į Pu(IV) ir Pu(VI) ir įtakoti Pu oksidacinį būvį. Pu(IV) yra stabiliausias ir labiausiai tiriamas oksidacijos laipsnis. Pu(V) ir Pu(VI) turi didelius teigiamus krūvius, todėl tirpaluose iš karto sudaro dioksokationus PuO_2^+ and PuO_2^{2+} , kurie yra priskiriami plutonio jonams. Trivalentis plutonis egzistuoja tik deguonies neturinčiame arba labai rūgštiniame tirpale, tuo tarpu PuO_2 yra dominuojanti tirpi forma natūraliuose, deguonies prisotintuose vandenyse [41, 42]. PuO_2^+ redukcija į Pu(IV) dėl Pu(OH)_4 netirpumo yra pagrindinis veiksnys, lemiantis plutonio elgesį aplinkos vandenyse.

Kiekvienas iš Pu oksidacinių būvių turi savo skiriamąją spalvą tirpale. Šios spalvos yra specifinės ir priklauso nuo ligandų tipo ir jų skaičiaus. Taip

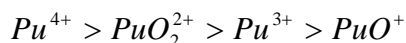
pat yra lyginami Pu įvairių oksidacinių būvių absorbcijos spektrai. Pu(VII) yra pakankamai reta oksidacinis būvis, bet ją galima išgauti šarminėje terpėje.

Kita svarbi reakcija, įtakojanti plutonio naujų junginių susidarymą, yra hidrolizė. Hidrolizės reakcijų metu formuojasi koloidinės hidrolizuotos molekulės - nuo teigiamai įkrautų iki neutralių. Pavyzdžiui:



Seka pasibaigia Pu(OH)₄, kuris netenka vandens ir susidaro PuO₂, nors hidrolizės reakcijų iki PuO₂ kinetika yra nežinoma.

Koloidinio Pu(IV) depolimerizacija yra labai lėtas procesas, kurio „depolimerizacijos“ pusėjimo laikas 320 h, esant 25°C 5 mol/l HNO₃ tirpale. Kompleksus sudarantys junginiai, tokie kaip fluorida ar sulfato jonai, gali paspartinti procesą. Pu polinkį hidrolizuotis parodo efektyvus jono krūvis [43]:



Pu(V) ir Pu(VI) būdingi plutoniui. Faktas, kad PuO₂²⁺ jonų efektyvus krūvis didesnis nei Pu³⁺ jonų, gali būti paaiškintas (O-Pu-O) linijine struktūra, todėl PuO₂⁺ ir PuO₂²⁺ efektyvusis krūvis atitinka +2,3 ± 0,2 ir +3,3 ± 0,1 vertes.

Pu gali sudaryti kompleksus su daugeliu jonų, dažniausiai esančių sedimentų porų tirpale. Šie jonai yra HCO₃⁻/CO₃²⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ ir F⁻. Pu(IV) ir Pu(VI) yra labiau linkę sudaryti kompleksus, nei Pu(III) ir Pu(V). Bendras polinkis visiems oksidaciniams būviams sudaryti kompleksus su šiais anijonais gali būti išreikštas tokia seka [44]:



Plutonio chemija yra sudėtinga dėl disproporcionavimo, kompleksų susidarymo ir hidrolizės reakcijų visumos. Dėl šių vyksmų sudėtingumo apibendrinimai, dažniausiai gauti kitiems elementams, yra tinkami ir plutoniui. Taip pat svarbios reakcijos yra sulfatų kompleksų susidarymas ir disproporcionavimas (ypač esant mažoms pH vertėms).

Kompleksų susidarymas (pvz., karbonatų) įtakoja oksidacijos potencialo pokyčius. Kai pH padidėja, dominuojantys Pu junginiai transformuojasi nuo laisvų jonų (Pu³⁺) link hidrolizės junginių (Pu(OH)₃⁺ ir PuOH²⁺) ir iki

karboksil-hidroksil ($\text{Pu}(\text{OH})_3\text{CO}_3^-$ ir $\text{Pu}(\text{CO}_3)_3^{3-}$) junginių dideliame pH reikšmių intervale. Svarbu, kad Pu(VI) yra nestabilus, išskyrus oksiduotose ir rūgščiose terpėse, tuo tarpu natūralioje aplinkoje paprastai to nėra.

Nuosėdų oksidacijos-redukcijos potencialas (kurį gali reprezentuoti Eh) turi įtakos plutonio polinkiui sorbuotis ant kietos fazės.

Paviršiniame dirvožemio sluoksnyje yra daug natūralių medžiagų, kurios gali pakeisti Pu oksidacinį būvį. Natūralios, ištirpusios organinės medžiagos gali redukuoti Pu(VI) į Pu(IV). Natūralios kilmės geležies oksidai redukuoja Pu nuo V/VI iki IV oksidacinio būvio (tikėtina negrįžtama reakcija). Veikiant $\alpha\text{-FeOOH}$ Pu(V) transformuojasi į Pu(IV) – 49% ir Pu(VI) – 50% [45], o mangano oksidai oksiduoja Pu nuo IV/V iki VI būvio [46].

Pu kompleksų sudarymas su įvairiais ligandais gali žymiai įtakoti jo sorbciją. Didėjant EDTA, acetatų ir oksalatų ligandų koncentracijai, Pu sorbcija ant nuosėdų sumažėja. Didėjant karbonatų ligandų koncentracijai, Pu tirpumas didėja ir mažėja jo sorbcija ant mineralinių paviršių [47].

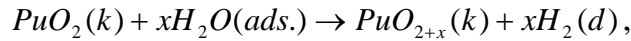
Sorbcijos eksperimentuose nustatytos Pu(IV) pusiausvyros koeficiento (K_d) vertės kito nuo 32 000 iki 320 000 ml/g (priklausomai nuo pH) betonite ar atapulgite. Papildomi eksperimentai, atlikti su Pu(VI) junginiais betonito substrate, parodė K_d verčių kitimą nuo 100 iki 63 100 ml/g, kai pH buvo nuo 3,1 iki 7,52. Palyginus Pu(IV) ir Pu(V) sorbciją ant getito, buvo nustatyta, kad laisvi junginiai (Pu^{4+} ir PuO_2^+) ir įvairūs kompleksiniai Pu junginiai sorbuojasi tiesiogiai ant jonizuotų getito hidroksilo grupių. Sorbcijos izoterma, gauta esant didesnėms (10^{-10} mol/l) koncentracijoms, palyginta su mažesnėmis (10^{-11} mol/l) koncentracijomis bendro tirpaus Pu(IV) ir Pu(V), parodė, kad adsorbcijos ribos (t.y. pH vertė, prie kurios vyksta 50 % sorbcijos) didėja link didesnės pH vertės. Tai rodo, kad K_d vertė labai priklauso nuo Pu(IV) ar Pu(V) kiekio tirpale. Šie tyrimai taip pat parodė, kad Pu(V) sorbcijos kreivė pasislinko per ~2 pH vienetus aukščiau, palyginus su sorbcijos kreive, gauta Pu(IV). Tai rodo, kad Pu(V) turėjo mažesnę polinkį sorbuotis, lyginant su Pu(IV) [47].

Relyea ir Brown tyrimų metu Pu(IV) sorbcijos nustatymui naudojo smėlį [48]. Pradinė Pu(IV) koncentracija buvo $5 \cdot 10^{-8}$ mol/l, o tai rodo, kad šiuose tyrimuose nebuvo homogeninio nusėdimo. K_d vertė buvo 316 ml/g, o pridėjus 10^{-3} mol/l EDTA, K_d vertė sumažėjo iki 120 ml/g. Šis žymus Pu sorbcijos sumažėjimas buvo paaiškintas daline Pu-EDTA komplekso geba sorbuotis ant dirvos mineralų paviršiaus. Didėjant EDTA koncentracijai, mažėjo K_d vertės (K_d buvo 0,12 ml/g). K_d vertės, apskaičiuotos desorbcijos eksperimentų metu, parodė, kad K_d vertės buvo didesnės, nei vertės, apskaičiuotos adsorbcijos eksperimentų metu.

Wilhite atliko detalius tyrimus gruntiniame vandenyje ir dirvožemyje atliekų laidojimo vietose [49]. Jis nustatė, kad apie pusė Pu gruntiniame vandenyje gali būti sulaikyta filtre, kurio porų skersmuo <120 nm, o tai rodo, kad jis buvo koloidiniame būvyje. Tyrimai parodė, kad gruntiniame vandenyje 90% Pu gali būti katijoninės formos, 4% - anijoninės, o likusi dalis - neutralus Pu. 30% Pu egzistavo kaip Pu(III), 25% - Pu(IV), 43% - Pu(VI) ir $<2\%$ - organinis Pu kompleksas. Taip pat buvo apskaičiuotos K_d vertės. Didelės K_d vertės parodo, kad Pu difundavo į dirvožemio struktūras ir ypatingai į Fe ir Al oksidų plėveles. Tai gali būti paaiškinama tuo, kad Pu transformavosi iš Pu(VI) į Pu(IV). Didelė dalis Pu gruntiniame vandenyje egzistavo oksidaciniuose būviuose, kurie gali stipriai sorbuotis (+3 ir +4).

Kaplan ir kiti padarė išvadą, kad Pu sklindantis iš šaltinio (F-Area Seepage Basin) egzistavo pirmiausiai +4 oksidaciniame būvyje. Ši išvada padaryta remiantis tuo, kad gruntinio vandens pavyzdžiuose Pu sorbavosi ant judrių koloidų, panašiai, kaip toris (+4) ir kitaip nei kiuris (+3) ar uranas (+6) [50].

Pastarojo meto tyrimai, priešingai nei buvo manyta, parodė, kad PuO_2 nėra termodinamiškai stabili forma [51]. Yra žinoma, kad, esant vandeninei aplinkai, dalis plutonio dioksido paviršiaus yra oksiduota į Pu(VI). Šis procesas lydymas vandenilio evoliucijos ir PuO_{2+x} susidarymo, kur x gali kisti iki 0,27 (t.y., apie 27% Pu yra oksiduota iki +6). Reakcijos metu susidaro labiau judri Pu(VI) forma:



kur (k) – kieta fazė; (ads.) – adsorbuota ant kietos fazės; (d) – dujinė fazė.

Minėta cheminė reakcija PuO_{2+x} yra lėta, o tam, kad susidarytų apčiuopiami Pu(VI) kiekiai, reikėtų kelerių metų (pvz., 10 metų 5% Pu(VI) susidarymui iš 20 m²/g paviršiaus ploto).

Šios reakcijos metu vandenilio išsiskyrimas yra labai mažas palyginus su tuo, kuris vyksta radiolizės metu. Pu(VI) junginiai, lyginant su Pu(IV), yra labiau tirpūs ir judresni aplinkoje, todėl Pu(VI) patekimas į aplinką dabartiniu metu kelia didžiausią susirūpinimą plutonio migracijai radioaktyviųjų saugyklų aplinkoje (pvz., labai žemo aktyvumo radioaktyviųjų atliekų saugykloje LLW, SRS WIPP, Yucca Mountain). Iki minėtos reakcijos aptikimo buvo manoma, kad saugyklų aplinkoje dominuoja Pu(IV), taip pat manoma, kad cemento medžiagos, esančios saugyklų aplinkoje, turi sumažinti plutonio tirpumą ir šarminėmis/redukciniėmis sąlygomis turėtų dominuoti Pu(IV) oksidacinis būvis. Tačiau Lietuvos paviršinės saugyklos sąlygomis didelę įtaką radionuklidų migracijai gali turėti rūgštūs krituliai (pH ~ 4-5).

1.6.1. Skirtingų oksidacijos laipsnių plutonio nustatymo metodų apžvalga

Pastaruoju metu didelę praktinę svarbą įgyja aktinoidų pernašos geosferose mechanizmų tyrimai. Jų pagrindą sudaro aktinoidų junginių vandenyje chemija. Šiuo aspektu ypatingai svarbi oksidacijai - redukcijai jautrių radionuklidų, tokių kaip plutonis, elgsenos radioaktyviųjų saugyklų aplinkoje analizė. Plutonis radioaktyviosiose atliekose sudaro mažą dalį (net panaudotame branduoliniame kure jo yra tik vienas procentas), tačiau po trumpaamžių dalijimosi produktų suskilimo atliekose tūkstančius metų dominuoja ²³⁹Pu.

Vertinant aktinoidų migraciją, svarbiausios yra oksidacijos-redukcijos reakcijos. Pu oksidacijos-redukcijos virsmai taip pat yra sudėtingi ir dažnai lemia jo elgseną aplinkoje. Pastaruoju metu atlikti tyrimai parodė, kad Pu oksidacijos laipsnis kinta jo sąveikos su paviršiniu mineralų sluoksniu metu. Pu(IV) oksidacija mangano dioksidu buvo tirta Morgenstern ir Choppin mokslininkų [52], be to Pu(IV) oksidacija mangano dioksidu Mn(IV) buvo

stebima daugelyje eksperimentų. Nustatyta, kad po pradinės oksidacijos fazės redukcija vyksta į Pu(IV) ir tampa dominuojančiu kietos fazės Pu. Pu(V)O₂⁺ redukcija susintetintu magnetitu, getitu, hematitu buvo tiriama Powel ir kt. Pu redukcija getito ir hematito sistemose buvo paaiškinta puslaidininkinėmis geležies oksidų savybėmis [53, 54].

Dabartinės publikacijos rodo, kad Pu oksidacijos laipsnio pokyčiai gali būti nulemti natūralių organinių junginių, taip pat biotinių procesų. Pu sąveika su aerobinėmis ir anaerobinėmis bakterijomis buvo tiriama, norint geriau suprasti Pu oksidacijos-redukcijos vyksmus bei biokaupimą. Bakterijos aerobinėmis ir anaerobinėmis sąlygomis gali redukuoti Pu iš didesnio oksidacinio laipsnio į mažesnį.

Dabartiniai tyrimai parodė sudėtingą Pu elgseną aplinkoje, kuri gali būti įtakojama biotinių ir abiotinių vyksmų. Dėl mažo Pu(III) oksidacijos laipsnio stabilumo dažniausiai sunku įrodyti jo buvimą ir sunku nustatyti jo sorbcijos bei mobilumo parametrus.

Šiuo metu aktinoidų oksidacijos laipsniui nustatyti naudojamus metodus galima suskirstyti į tris skirtingas grupes - tai cheminiai/radiocheminiai atskyrimo, spektroskopiniai ir elektrocheminiai metodai.

Tokie metodai, kaip tirpumo vertinimas, skysčių – skysčių ekstrakcija, dializė, chromatografija ir optinė spektroskopija, kuri laiką buvo naudojami ir priskiriami klasikiniams metodams. Visai neseniai pradėti naudoti naujesni spektroskopiniai metodai, tokie kaip fotoakustinio ir terminio lęšio, lazerio indukuota fluorescencinė, magnetinio rezonanso ir Rentgeno absorbcijos. Kiekvienas metodas turi tam tikrą jautrumą, tikslumą, kainą ir naudą. Vieni metodai gali būti naudojami tik kietiems pavyzdžiams, o kiti - kietoms ir skystoms sistemoms. Branduolio magnetinio rezonanso ir Rentgeno absorbcijos spektroskopiniams metodams, kurių pagalba gaunama molekulių struktūrinė informacija, reikalingos didelės nustatomų junginių koncentracijos (10⁻³ mol/l), o metodais, kurių pagalba gaunama tik elementų sudėtis, galima nustatyti mažas tiriamų junginių koncentracijas (10⁻¹² mol/l) [55].

Elektrocheminiai metodai tinka oksidacijos laipsniui nustatyti, tačiau jų jautrumas nepakankamas tirti aplinkos bandinius.

Cheminis/radiocheminis atskyrimas - tai vienintelis metodas, leidžiantis nustatyti oksidacines-redukcinės elementų formas ypatingai žemose koncentracijų ribose. Cheminis/radiocheminis atskyrimas pagrįstas įvairių oksidacinių elemento būvių skirtinga chemine elgsena. Cheminiais atskyrimo metodais yra nustatomi elemento oksidacijos-redukcijos laipsniai iš keleto oksidacijos laipsnių, egzistuojančių toje pačioje sistemoje, naudojant metodus, kurie nekeičia elemento oksidacijos laipsnio matavimo eigoje. Cheminio atskyrimo metodu nustatomi cheminių savybių skirtumai tarp daugybės oksidacijos laipsnių, todėl metodas gali būti taikomas U, Np, Pu ir Am oksidaciniams laipsniams nustatyti. Dažnai naudojami šie metodai: skysčių-skysčių ekstrakcija [56, 57], nusodinimas [58, 59], adsorbicija [60, 61], jonų mainai [62], elektroforezė ir atrankioji ekstrakcinė chromatografija [63]. Be to, pastaruoju metu sukurtos atrankios ekstrakcijos medžiagos, skirtos chromatografiniam atskyrimui [64, 65]. Esant esminiams redokso potencialų skirtumams tarp redokso porų, pagrindiniai metodai turi būti koreguojami kiekvienam elementui.

Pagrindiniai cheminio/radiocheminio atskyrimo privalumai yra šie: oksidacinio laipsnio nustatymui naudojant cheminį atskyrimą galima pritaikyti bet kokiam oksidaciniam būviui; metodai gali būti taikomi plačiame koncentracijų intervale; radionuklidų nustatymas pagal radioaktyvumą teikia galimybę aptikti labai mažus nuklido kiekius; metodą galima derinti su kitais analiziniais metodais; galima naudoti eilę skirtingų technologijų; technologijos yra paprastos ir metodų principai gerai išnagrinėti. Pagrindiniai šio metodo trūkumai: procedūros gali pakeisti oksidacinę - redukcinę pusiausvyrą; reikalinga patirtis ir kvalifikacija.

Žinoma daug spektroskopinių metodų, kuriais galima nustatyti oksidacijos laipsnius. Dažniausiai naudojamos metodikos yra elektroninė absorbcinė, fluorescencinė, lazerinė fototerminė, vibracinė (Ramano), Rentgeno absorbcinė ir branduolio magnetinio rezonanso (BMR)

spektroskopijos. Elektroninės absorbcinės, lazerinės fototerminės, Rentgeno absorbcinės spektroskopijų pagalba galima vienu metu nustatyti skirtingus oksidacijos laipsnius, o fluorescencinė, Ramano ir BMR spektroskopijos tinka tik vienam oksidacijos laipsnio nustatymui.

Elektrocheminiai metodai taikomi pagal oksidacijos laipsnių elektrocheminių savybių skirtumus. Kulonometrija, naudojant daugiapakopinę kolonėlių-elektrodų sistemą, yra tinkama U, Np ir Pu jonų oksidacijos laipsnių nustatymui [66] ir šis metodas net pritaikytas [67] oksidacijos laipsnių analizei kietame mėginyje, pvz., U nustatomas kietame mišinyje $UO_2 + UO_3$.

Pagrindiniai elektrocheminių metodų privalumai yra šie: metodai yra neardantys mėginio, greiti, leidžiantys atlikti matavimus mėginio paėmimo vietoje, dažnai pasiekiamas aukštas tikslumas, pvz., naudojant potenciostatinę kulonometriją. Elektrocheminiai metodai turi trūkumų: nepakankamas jautrumas gamtiniams mėginiams, nustatymo riba įprastai volumetriškai yra apie 10^{-6} M, pašalinių jonų trukdžiai.

1.1 lentelėje pateiktos oksidaciniam laipsniui nustatyti naudojamų metodų aptikimo ribos [52].

1.1 lentelė. Aktinoidų oksidacinio būvio aptikimo riba.

| Metodai | Aptikimo ribos, mol/l |
|--|---------------------------------------|
| Branduolio magnetinis rezonansas (BMR) | $10^{-1}-10^{-4}$ |
| Rentgeno sugerties spektroskopija | $10^{-1}-10^{-4}$ |
| Matomos sugerties spektroskopija | $\geq 10^{-5}$ |
| Lazeriu indukuota fotoakustinė spektroskopija | $10^{-5}-10^{-9}$ |
| Lazeriu indukuota šiluminio lęšio spektroskopija | $10^{-5}-10^{-9}$ |
| Laikinė lazerio fluorescencinė spektroskopija | $10^{-5}-10^{-9}$ |
| Chemiliuminescencija | $>10^{-10}$ |
| Poliarografija | $>10^{-9}$ |
| Elektroninis sukininis rezonansas (ESR) | $10^{-5}-10^{-12}$ |
| Fototerminė spektroskopija (PAS, TLS) | $10^{-5}-10^{-9}$ |
| Elektroninė spektroskopija (UV-Vis-NIR) | $10^{-3}-10^{-6}$ |
| Rentgeno fotoelektroninė spektroskopija (XPS) | 10^{-3} |
| Vibracinė spektroskopija (Raman, FT-IR) | $10^{-1}-10^{-3}$ |
| Difuzinė atspindžio spektroskopija | $10^{-1}-10^{-3}$ |
| Mesbauerio spektroskopija | 10^0 |
| Cheminis/radiocheminis atskyrimas | $10^{-11}-10^{-16}$ |

Aktinoidų elgesys paviršiniuose ir gruntiniuose vandenyse labai priklauso nuo oksidacijos laipsnio. Aplinkos sąlygomis dauguma aktinoidų egzistuoja vieno dominuojančio oksidacijos laipsnio [65], pvz., Am(III), Cm(III), Th(IV)), bet kiti (pvz., U, Np, Pu) gali jų turėti keletą. Skirtingų aktinoidų oksidacinių formų koncentracija priklauso nuo pH, Eh ir suspenduotų dalelių buvimo. Plutonio oksidacijos – redukcijos potencialai esant pH 0; 8 ir 14 yra pateikti 1.1 paveiksle [68].

| | | | | | | | |
|------------------|---|-----------------|---|----------------|---|-----------------|----|
| Pu(III) | $\frac{+0.982\text{v}}{-0.39 \pm 0.15}$ | Pu(IV) | $\frac{+1.170\text{v}}{+0.70 \pm 0.12}$ | Pu(V) | $\frac{-0.916\text{v}}{+0.60 \pm 0.04}$ | Pu(VI) | 0 |
| | -1.04 ± 0.24 | | $+0.52 \pm 0.24$ | | $+0.18 \pm 0.24$ | | 8 |
| | | | | | | | 14 |
| | | | $+1.043\text{v}$ | | | | 0 |
| | | | | | | | 8 |
| | | | | | | | 14 |

1.1 pav. Plutonio oksidacijos - redukcijos potencialai (V).

Pu(V)/Pu(III), Pu(VI)/Pu(III), Pu(V)/Pu(IV), ir Pu(VI)/Pu(IV) redoks poros yra pusiaugrįžtamos ar negrįžtamos, nes jos sudaro ar suardo Pu-O jungtis. Poros, Pu(IV)/Pu(III), Pu(VI)/Pu(V) ir Pu(VII)/Pu(VI), kurios nesudaro ir nesuardo Pu-O jungčių yra grįžtamos [69].

1.2 lentelė. Pu jonų redoks porų elektrocheminiai potencialai (V) rūgštiniuose, neutraliuose ir šarminiuose tirpaluose, palyginus su standartiniu vandenilio elektrodu [70].

| Pora | Rūgštinis tirpalas | Neutralus tirpalas | Šarminis tirpalas |
|----------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| Pu(IV)/Pu(III) | +0.982 | -0.39 | -0.96 |
| Pu(V)/Pu(IV) | +1.170 | +0.70 | -0.67 |
| Pu(VI)/Pu(V) | +0.913 | +0.60 | +0.12 |
| Pu(VI)/Pu(IV) | +1.043 | +0.65 | +0.34 |
| Pu(V)/Pu(III) | – | +1.076 | – |
| Pu(VII)/Pu(VI) | – | – | +0.85 |

Tokie Pu junginiai, turintys oksidacijos laipsnius +5 ir +6, yra linę redukuotis, kadangi ^{239}Pu yra stiprus alfa spinduliuojantis (1 mg ^{239}Pu išskiria daugiau kaip milijoną alfa dalelių per sekundę), suskaidantis vandens molekules į $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$ ir $\cdot\text{O}$ radikalus, kurie dalyvauja oksidacijos – redukcijos

reakcijose. Rūgštiniuose tirpaluose galimas tirpiklio irimas į H_2O_2 ir rūgštį [71].

Žinoma keletas plutonio oksidacijos laipsnio kitimo mechanizmų. Ištirpęs plutonis gali būti oksiduotas ištirpusių oksidatorių ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-) arba redukuotas ištirpusių reduktorių (Fe^{2+} , natūralios organinės medžiagos) [53]. Mineralai, turintys savyje geležies, tokie kaip hematitas ar getitas, skatina Pu(V) redukciją [72, 45, 73, 74].

Plutonio oksidacijos laipsniai tirpale gali būti nustatyti spektrofotometriškai, bet šis metodas yra efektyvus tada, kai yra didelės Pu koncentracijos. Ekstrakcijos metodas gali būti naudojamas plutonio oksidacijos laipsnio nustatymui visuose tirpaluose, kuriuose yra mažos plutonio koncentracijos [75]. Pagrindinis bet kokio oksidacijos laipsnių atskyrimo metodo reikalavimas - kad nesikeistų oksidacijos laipsnis tirpaluose.

Foti ir Freiling [76] sukūrė vieną iš pirmųjų skysčių-skysčių ekstrahavimo procedūrų, naudojant tenoiltrifluoroacetoną (TTA), siekiant išskirti Pu(IV), esant pH 0 bei Pu(III), Pu(IV) ir Pu(VI), esant pH 3,4. Bertrand ir Choppin, pasiremdami Foti ir Freiling darbais, publikavo ekstrakcijos metodą, kuriame atskiriami (IV), (V) ir (VI) aktinoidai. Šis ekstrakcijos metodas pagrįstas aktinoidų oksidacijos laipsnių priklausomybe nuo pH. Naudojamas tirpiklis 0,5 mol/l TTA ksilene. Saito ir Choppin [77] paskelbė, kad TTA ekstrakcijos metodika tinkama tik oksidacijos laipsnio nustatymui tirpaluose, kuriuose $\text{pH} < 4$, bet ji netinkama sąlygoms, artimoms neutralioms, kokios yra aplinkoje. Jie publikavo ekstrakcijos metodą, kuriame naudojo dibenzoilmetaną (DBM). Šio metodo metu sėkmingai atskyrė aktinoidus, kurių oksidacijos laipsniai (III), (IV), (V) ir (VI) vandeniniuose tirpaluose, neutraliame pH. Neu ir kiti [57] pristatė ekstrahavimo procedūrą, naudojant bis (2-etilheksil) vandenilio fosfatą (HDEHP). Naudojant šį metodą, įveikti kai kurie TTA išskyrimo procedūros apribojimai. Choppin ir kiti [44] atkreipė dėmesį į Pu redoks formų cheminių atskyrimo metodų privalumus ir trūkumus bei įvertino metodų tinkamumą aplinkos mėginiams. Mokslininkai Schramke ir kiti [78] išsamiau

pagrindė DBM ekstrahavimo metodo veiksmingumą, lyginant su spektrofotometriniais metodais.

Žinoma, kad jonų chromatografija yra potencialus metodas aktinoidų oksidacijos laipsnių išskyrimui, esant mažoms koncentracijoms ir beveik neutraliam pH. Coates ir kiti [65] aprašė metodą, kuriame oksidacijos laipsniai atskirti, naudojant jonų chromatografiją (IC), aktyvumai matuoti srauto scintiliaciniu detektoriumi (flow cell scintillation detector). Šioje metodikoje naudojama analizės sistema, sukurta Bradbury ir kt. [79] skilimo ir aktyvacijos produktų matavimui vandeniniuose pavyzdžiuose, be to šį metodą patobulino Reboul [80]. Tyrimai buvo atlikti, siekiant nustatyti Am(III) (IV) (V) ir (VI) išplovimo laiką vandeniniuose tirpaluose, esant mažam pH bei požeminių vandenų modeliniuose tirpaluose, kurių pH 8, taip pat sukurti metodiką Pu(IV), Pu(V) ir Pu(VI) mišiniui.

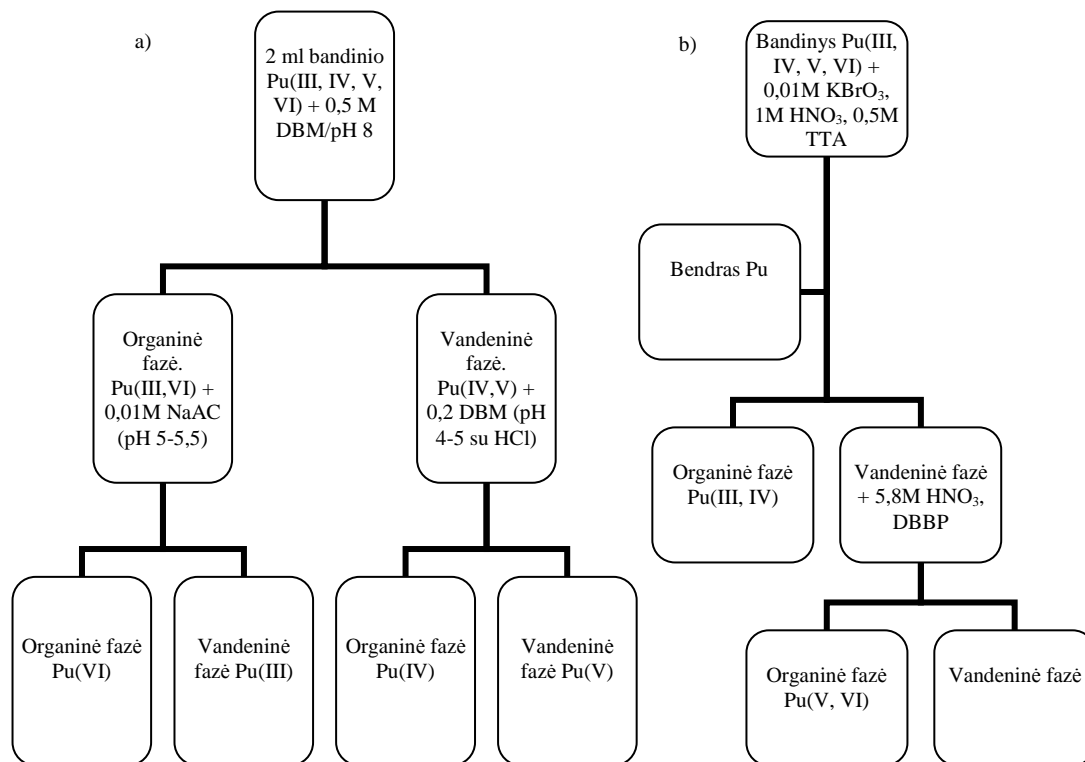
Taigi Coates ir kiti padarė išvadas, kad jonų chromatografija ir srauto scintiliacinis skaitiklis yra puiki alternatyva ekstrahavimo metodams, esant mažoms aktinoidų koncentracijoms paviršiaus ir požeminiuose vandenyse. Šia metodika galima pakankamai gerai įvertinti Pu(IV) sintetiniame požeminiame vandenyje, kurio pH (≈ 8), tačiau naudojant šią metodiką, nebuvo įmanoma atskirti Pu(V) ir Pu(VI) dėl akivaizdžios Pu(VI) redukcijos į Pu(V). Nepaisant to, ši metodika gali būti naudinga Pu(IV) ir Pu(V) atskyrimui paviršiniuose ir požeminiuose vandenyse. Ši metodika patvirtina DBM ekstrahavimo procedūrą [65].

Kita ekstrakcijos metodika aprašyta Rai [75]. Ji gali būti panaudota atskirti (III) ir (IV) aktinoidus. Pu(IV) ekstrahuojamas su TTA, o Pu(VI), likęs vandeninėje fazėje, ekstrahuojamas su di-n-butil-n-butilfostanatu (DBBP) [81].

Plutonio oksidacijos laipsnio nustatymui vandeniniuose tirpaluose buvo sukurtas kapiliarinės elektroforezės (CE) ir indukuotos plazmos masių spektroskopijos (ICP-MS) metodas [82]. Plutonio III, IV, V ir VI oksidacijos laipsniai atskiriami naudojant CE pagal skirtingus migracijos laikus per kapiliarą ir išmatuoti aktyvumai naudojant ICP-MS. Aptikimo riba yra 20 ppb,

t.y. 10^9 - 10^{10} atomų (10^{-12} - 10^{-13} g) vienam oksidacijos laipsniui, neapibrėžtis – 1 - 5% smailės plotui. Buvo tirta Pu oksidacijos laipsnių kinetika, esant humuso medžiagoms (humuso ir fulvo rūgštys). Stebėta pakankamai greita Pu(VI) redukcija (nuo 10 iki 1000 h) priklausomai nuo tirpalo pH kontaktų su Gorleben fulvo ar Aldrich humuso rūgštimis metu. Be to, esant pH 1, naudojant Gorleben fulvo rūgštį, po mėnesio buvo pastebėta visų keturių Pu oksidacijos laipsnių mišinio redukcija į Pu(III) ir Pu(IV).

Norėdami geriau išsiaiškinti Pu elgseną, Xia ir kiti [83] naudojo dvi skysčių-skysčių ekstrakcijos schemas (1.2 pav.). 1 schema naudojama Pu oksidacijos laipsnių atskyrimui. Skirtingų oksidacijos laipsnių priklausomybė nuo pH buvo svarbiausias veiksnys juos atskiriant. 2 schema buvo naudojama mažesnių (III ir IV) ir didesnių (V ir VI) oksidacijos laipsnių atskyrimui. Naudojant šią ekstrakcijų schemą Pu analizuoti, tirpalai buvo parūgštinami ir pridedama KBrO_3 , kad Pu(III) arba Pu(V) būtų oksiduojami į Pu(IV) arba Pu(VI), atitinkamai. Pridėjus KBrO_3 , tirpaluose turėtų būti tik Pu(IV) ir Pu(VI), nes tolesnė oksidacija (IV į VI) buvo gerokai lėtesnė.



1.2 pav. Skysčių-skysčių ekstrakcijos schemas: a) naudojant DBM, b) naudojant TTA/DBBP.

Straipsnio autoriai teigia, kad šios dvi skysčių-skysčių ekstrakcijos sistemos turi privalumų ir trūkumų. Pavyzdžiui, naudojant 1 schemą, buvo galima atskirti visus keturis Pu galimus oksidacijos laipsnius (III, IV, V ir VI), o 2 schemą - atskirti tik mažesnius oksidacijos laipsnius (III ir IV) nuo didesnių (V ir VI). Naudojant 1 schemą galima atlikti ekstrakcijas iš vandeninių tirpalų, esant ir dideliame pH (apie 8), be to, dėl sorbcijos ant indo sienelių nebuvo išlaikytas masės balansas, net kai indai buvo silanizuoti. Naudojant 2 schemą, mėginiai buvo parūgštinti, todėl buvo prarasta mažiau medžiagos ir išlaikytas masės balansas.

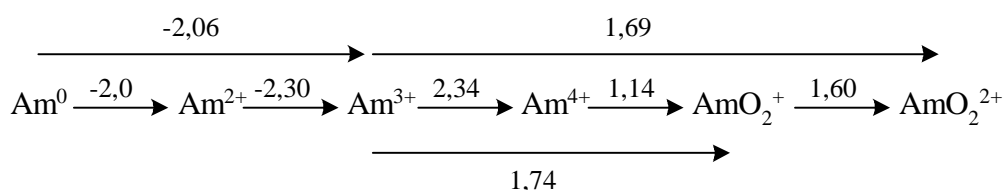
McMahon ir kiti [84] Pu kiekį nustatė naudodami standartinį metodą - nusodinimą su $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [85], arba redukuotą ir oksiduotą Pu nustatė naudodami taip vadinamą apribotą geležies metodiką [86]. Pastaroji grindžiama nuosekliu nusodinimu, be to reikia labai mažo geležies (Fe^{3+}) kiekio kiekybiškai nusodinti redukuotas Pu formas - Pu(III, IV), bet ne oksiduotas formas - Pu(V, VI) [87]. Naudojant apribotą geležies metodiką, negalima atskirti Pu(III) ir Pu(IV), taip pat Pu(V) ir Pu(VI). Įdėjus du skirtingus izotopus (pvz., $^{236}\text{Pu}(\text{VI})$ oksiduotoje formoje ir $^{242}\text{Pu}(\text{IV})$ redukuotoje formoje), galima pasiekti tam tikrų oksidacijos laipsnių pakitimų pataisymus nusodinimo ir atskyrimo metu, nustatant $^{236}\text{Pu}(\text{VI})$ ir $^{242}\text{Pu}(\text{IV})$ perėjimą į redukuotą ir oksiduotą formas.

1.7. Americio charakteristika

Šis elementas neturi nė vieno stabilaus izotopo, tai yra radioaktyvus elementas. Am yra grynai dirbtinis elementas, nes gamtoje nesusidaro dėl jokių natūralių branduolinių ar nuklidų skilimo reakcijų. Yra žinoma 14 jo izotopų, daugumos skilimo pusamžiai yra valandų, mėnesių eilės. Americis yra ketvirtos cheminės aktinoidų šeimos, apjungiančios visus aktinoidus esančius po jo, narys. Jo chemija nėra taip gerai išnagrinėta kaip plutonio, kadangi jis nebuvo naudotas kariniams tikslams, jo taikymo sritys yra taikios. Americis yra chemiškai aktyvus, tačiau savaime nesioksiduojantis ore, sidabrinės

spalvos, šviečiantis tamsoje dėl savo α -spinduliavimo, metalas (Čerenkovo efektas).

Pagal savo chemines savybes Am labai panašus į daugelį lantanoidų. Jo elektroneigiamumas pagal Polingą yra 1,0 - 1,2. Žinoma daug jo junginių, kuriuose oksidacijos laipsnis kinta nuo +2 iki +7. Stabiliausi junginiai yra +3 oksidacijos laipsnio (Am^{3+} jonas). Formalūs oksidaciniai potencialai yra (1 mol/l HClO_4):



Tirpaluose egzistuojanti stabiliausia forma yra Am^{3+} . Am(V) ir Am(VI) tirpaluose egzistuojantys AmO^{2+} ir AmO_2^{2+} jonų pavidalu, susidaro, veikiant Am^{3+} tirpalą stipriais oksidatoriais šarminėje terpėje. Be to, AmO^{2+} lengvai disproporcionuoja į Am^{3+} ir AmO_2^{2+} . AmO_2^{2+} savaime redukuojasi vandens radiolizės produktais (kai americio koncentracijos yra pakankamos, kad sukeltų vandens radiolizę). Am^{4+} yra visai nepatvarus rūgščių tirpaluose, kurie nesudaro su juo kompleksų. Šios formos kompleksų chemija nėra plati, lyginant su Am^{3+} . Patvariausia americio forma Am^{3+} sudaro pakankamai daug kompleksinių junginių, tačiau jie nėra tokie stabilūs, kaip Pu^{4+} ar Pu^{3+} . Dažniausiai susidarantys kompleksai yra patvaresni už atitinkamus lantanoidų kompleksus, todėl Am kompleksų susidarymas naudojamas, atskiriant americių jonų mainų chromatografijos metodu.

1.8. Plutonio ir americio geochemija

Plutonis sudaro tik nedidelę bendro aktyvumo dalį net ir panaudotame branduoliniame kure, tačiau ^{239}Pu (pusamžis 24400 metų) toksinis poveikis yra dominuojantis tūkstančius metų po trumpaamžių skilimo produktų suirimo. Natūralios aplinkos sąlygomis plutonis gali egzistuoti 4 oksidaciniuose būviuose. Plutonio oksidacinė-redukcinė elgsena yra sudėtinga, nes Pu būdinga

oksidacinio laipsnio kaita. Esant oksidacinėms sąlygoms egzistuoja Pu(IV), Pu(V) ir Pu(VI), o, tuo tarpu, esant redukcinioms sąlygoms, egzistuoja Pu(III) ir Pu(IV) [88]. Americis, kuris natūraliomis sąlygomis egzistuoja kaip Am(III), yra puikus Pu(III) analogas. Am(III) oksidacinė būseną stabili, o rezultatai, gauti sorbciniuose eksperimentuose, patikimi. Be to, tokie eksperimentai lengviau įvykdomi, nes nereikalauja tiriamo nuklido oksidacinio laipsnio stabilizavimo bei kontrolės. Americio savybės ir elgsena aplinkoje atitinka Pu(III). Am gruntiniuose vandenyse egzistuoja tik kaip trivalentis Am^{3+} jonas. Am^{3+} jonai sudaro teigiamai įkrautus ar neutralius hidroksido kompleksus AmOH^{+2} , $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$, ir $\text{Am}(\text{OH})_3$; esant CO_3^{2-} Am sudaro charakteringus AmCO_3^+ , $\text{Am}(\text{CO}_3)^{2-}$ ir $\text{Am}(\text{CO}_3)_3^{3-}$ kompleksus [89]. Netirpus $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 2-3\text{H}_2\text{O}$ kompleksas, didėjant karbonatų koncentracijai, esant mažiems pH gali iškristi į nuosėdas ir sumažinti Am(III) koncentraciją tirpale. Natūraliuose vandenyse karbonatai gali konkuruoti su hidrolizės reakcijomis, o mišrūs hidroksokarbonatai $\text{Am}(\text{III})(\text{OH})(\text{CO}_3)$ ir $\text{Am}(\text{IV})(\text{OH})_2\text{m}(\text{CO}_3)_n$ gali riboti aktinoidų tirpumą. Giluminių saugyklų sąlygomis, kai naudojamos cementinės medžiagos, kalcitas yra dominuojantis cheminių reakcijų su gruntiniais vandenimis produktas. Karbonatų ir hidroksikarbonatų ($\text{PuO}_2\text{CO}_3^-$, $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_2^{3-}$, $\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3^{5-}$, $\text{Pu}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Pu}(\text{OH})_4(\text{CO}_3)_2^{4-}$) formavimasis gali įtakoti plutonio adsorbciją. Esant mažoms pH vertėms ir didelėms ištirpusios organinės anglies koncentracijoms, plutonio organiniai kompleksai gali kontroliuoti plutonio adsorbciją ir judrumą aplinkoje. Pu gali adsorbuotis ant įvairių geologinių medžiagų (nuo mažos iki didelės gebos) su K_d vertėmis, kintančiomis 4 eilėmis (nuo 11 iki 330 000 ml/g) [90]. Plutonio oksidacinių būvių pokyčiai žymiai įtakoja jo judrumą aplinkoje. Pu(IV) judrumas aplinkoje yra 2-3 eilėmis mažesnis nei Pu(V) ir Pu(VI) judrumas. Pu(III) dėl jo neigiamo potencialo, esant didesniems pH, gali būti lengvai oksiduotas vandenyje [44, 91]. Todėl spėjama, kad natūralioje aplinkoje, esant neutraliems pH, plutonis egzistuoja +4, +5 ir +6 oksidaciniuose būviuose. Disproporcionavimo reakcijos mažai įtakoja plutonio oksidacines būsenas natūraliose sistemose, esant mažoms jo koncentracijoms, tačiau, esant didelėms Pu koncentracijoms,

disproporcionavimo reakcijos yra svarbios. Pu sąveika su įvairiais mineralais (pvz., getitas, magnetitas, hematitas) su įvairiais redoks potencialais gali pakeisti jo sorbcijos charakteristikas [52, 92, 93]. Be to, sąveika su bakterijomis gali lemti plutonio oksidacijos laipsnio kitimus [94, 95].

Paskelbta medžiaga teikia daug naudingos informacijos apie plutonio mobilumą, bet kai kurios publikacijos yra prieštaringos, ypač dėl oksidacijos laipsnio, cheminių formų, sąsėdos ir aktinoidų sorbcijos ant geležies ir mangano oksidų bei kalcito mineralų, esant dideliems pH. Skirtingai nuo kitų sunkiųjų metalų, Fe hidroksidai nesorbuoja cezio. Tačiau organinių junginių, geležies oksidų ir kalcito plėvelės, esančios natūralioje aplinkoje, gali sumažinti cezio sorbciją molio mineraluose, bet šių sąveikų mechanizmai nėra gerai ištirti.

Aktinoidų tirpumas priklauso ne tik nuo tokių parametrų kaip pH ar Eh, bet ir nuo reakcijų su kompleksadariais (pvz., karbonatais, fosfatais ir kt.) bei sorbcijos ant mineralų ir/ar koloidų paviršiaus vandenyje [96, 97]. Katijonų hidratacija priklauso nuo efektyvaus aktinoido katijono krūvio ir laisvų koordinacijos vietų (neužimtų ligandų).

Pu ir Am aplinkoje gali migruoti dėl ištirpusių jų junginių ir/arba koloidų transporto. Dažnai didelė dalis viso Pu ir Am tam tikroje sistemoje išlieka stipriai prisijungusi prie dirvos dalelių (nemobili), todėl dirvožemio dalelės yra labai svarbi saugykla plutoniui, americiui bei kitiems aktinoidams. Tokie parametrai kaip dirvožemio dalelių dydis, organinės medžiagos ir pH gali turėti įtakos šių izotopų pasiskirstymui dirvožemyje.

Humusiniai junginiai - koloidinės organinės medžiagos yra žinomi kaip mikroelementams svarbūs kompleksus sudarantys ligandai vandeninėje aplinkoje. Am kompleksų sudarymo savybės su humuso rūgštimis priklauso nuo jų makromolekulių savybių, pavyzdžiui, molekulės dydžio ir funkcinių grupių konformacijos. Humusinės medžiagos yra ištirpusių organinių medžiagų makromolekuliniai komponentai ir yra polimerinės, rudos arba juodos spalvos kompleksinės organinės rūgštys, turinčios didelį molekulinės masės diapozoną [98]. Šios medžiagos yra didžiausia ištirpusių organinių

rūgščių frakcija natūraliuose vandenyse [99, 100] ir pasižymi geru kompleksiniu giminingumu aktinoidų jonams [101, 102].

Aktinoidų mobilumą lemia sudėtingos fizikocheminės sąveikos, kurios daugiausia priklauso nuo aktinoidų savybių ir charakteristikų, vandeningojo sluoksnio ir suspenduotų dalelių vandeninėje terpėje. Submikroninio dydžio organiniai koloidai taip pat vaidina svarbų vaidmenį, pernešant mažai tirpius mikroelementus, pvz., aktinoidus [103, 104], nes pastarųjų sorbcija ant koloidų gali stabilizuoti juos gamtiniuose vandenyse [105, 106]. Matsunaga ir kiti [107] nustatė, kad 76% Am buvo pasiskirstę Černobylio upės koloiduose (> 10 kDa), tai parodo susijungimą su anijoninėmis koloidinėmis organinėmis medžiagomis, ypač humuso rūgštimis. Iš tiesų Am užterštame požeminiame vandenyje buvo aptiktas koloidinio dydžio ir hidrofobinėje frakcijoje [108]. Artinger ir kiti [109] nustatė, kad didėjant humuso rūgščių koncentracijai, sumažėjo Am sorbcija ant smėlio dalelių ir padidėjo koloidinių Am junginių transportas.

Humusinių medžiagų kompleksų susidarymas su aktinoidų jonais nėra gerai išaiškintas, nes šios medžiagos yra sudėtingi polielektrolitai ir pasižymi įvairiomis savybėmis priklausomai nuo aplinkos sąlygų. Keletas tyrėjų nustatė kai kurias priklausomybes tarp molekulių dydžių ir cheminių parametru, tokių kaip cheminė sudėtis ir funkcinių grupių kiekis dirvožemio humuso rūgštyse [110-112] bei vandens humusinėse medžiagose [113]. Todėl aktinoidų susijungusių su humuso dydžio frakcijomis charakteristikos gali duoti informacijos, susijusios su šių natūralių organinių junginių įtaka aktinoidų migracijai [114].

Sokolik ir kiti [115] tyrė Pu ir Am ryšius su įvairiais organiniais junginiais, esančiais smėlyje ir durpėse. Iš dirvožemių buvo išskirtos kelios humusinių medžiagų frakcijos: FA_I ir HA_I – laisvos fulvo ir humuso rūgštys, susijungusios su mobiliais ir amorfiniais Fe bei Al hidroksidais; FA_{II} ir HA_{II} – fulvo ir humuso rūgštys, susijungusios su kalcio junginiais; FA_{III} ir HA_{III} – susijungusios su molio mineralais ir stabiliais kristaliniais Fe bei Al hidroksidais. Dirvožemiai skiriasi humuso junginių kiekiu – smėlyje yra

daugiau fulvo rūgščių, o tuo tarpu durpėse – daugiau humuso rūgščių. Transuraninių elementų pasiskirstymo dirvožemio frakcijose modelis rodo, kad radionuklidai beveik visiškai susikaupę dirvožemio kietoje fazėje. Didžioji dalis $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am yra susiję su humuso medžiagų mažiausiai tirpiomis frakcijomis. Šios organinio dirvožemio frakcijos sukaupia žymiai daugiau radionuklidų nei mineralinio dirvožemio tos pačios frakcijos. $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am kiekiai mobiliusioje smėlio frakcijoje FA_I (6,5 ir 17,8% atitinkamai) yra žymiai didesni nei šių radionuklidų tos pačios frakcijos durpėse (1,1 ir 2,8% atitinkamai). Autoriai mano, kad šį skirtumą lėmė padidėjęs šios mobiliosios frakcijos kiekis smėlyje. Dėl mažos humusinių medžiagų koncentracijos ir pastebimo Pu ir Am kiekio mobiliuose mineralinio dirvožemio frakcijose, šių radionuklidų mobilumas mineraliniuose dirvožemiuose didesnis nei jų mobilumas organiniuose dirvožemiuose [116, 117]. Daugeliu atvejų [118] Am yra labiau mobilus nei Pu, o tai gali būti aiškinama tuo, kad didesnis Pu kiekis yra susijęs su nemobiliomis humuso medžiagų frakcijomis palyginus su Am [119, 120]. Visuose dirvožemio tirpaluose, filtruotuose per 0,05- μm membraninius filtrus, santykinis Am anijoninių formų kiekis yra didesnis nei Pu, o tuo tarpu neutralių formų frakcijoje Pu kiekis yra didesnis. Dirvožemio tirpaluose yra koreliacija tarp santykinio kiekio anijoninių $^{239,240}\text{Pu}$ formų ir geležies. Palyginus su Pu, Am sudaro kompleksus su blogai tirpstančiais organiniais-mineraliniais kompleksais mažesniu mastu nei su mobiliais anijoniniais kompleksais dirvožemio tirpaluose. Šis skirtumas gali būti dėl didesnio Am mobilumo.

Sokolik ir kiti, suskirstę humuso medžiagas į frakcijas, padarė išvadą, kad Pu ir Am migracija yra didesnė mineraliniame dirvožemyje nei organiniame. Pu ir Am mažas mobilumas organiniame dirvožemyje gali būti aiškinamas didesniu humuso medžiagų kiekiu, kurios fiksuoja radionuklidus kietoje dirvožemio fazėje.

Sokolik ir kiti [121] taip pat publikavo straipsnį, kuriame teigia, kad nustatė linijinę koreliaciją tarp radionuklidų ir humuso medžiagų vandeninėje fazėje. Jie tyrė smėlį ir priemolį užterštus Černobyliniais radionuklidais.

Rezultatai rodo, kad sistema su priemoliu, kai sudėtyje nėra humuso medžiagų, nėra gerai iširta ir trūksta rezultatų. Tokie rezultatai turėtų parodyti, kad transuraniniai elementai (TUE) gali pereiti į skystą fazę, tik sudarydami kompleksus su humuso junginiais, kurie perėjo į tirpalą. Apatinė kritinė organinių junginių koncentracija Pu (0,04 g/l) palyginti su Am (0,36 g/l) rodo, kad Pu geriau sudaro kompleksus su humuso junginiais. Į sistemą su smėliu, net ir nesant organinių junginių vandeninėje fazėje, $^{239, 240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am kiekiai yra $3,6 \times 10^{-12}$ (2,8 Bq/l) ir $5,9 \times 10^{-14}$ mol/l (1,7 Bq/l), atitinkamai, o tai gali būti paaiškinama jų formų susidarymu vandeninėje fazėje. Dėl mažo humuso medžiagų kiekio smėlio mėginyje, jų koncentracija tirpale yra nežymi, todėl dominuoja ne kompleksų susidarymas, o Pu ir Am hidrolizė [122]. Dėl to tirpale kartu su organiniais kompleksais gali atsirasti hidrolizuoti transuraninių elementų junginiai, tačiau tokių junginių yra mažai sistemoje su priemoliu, kuriame yra daugiau humuso medžiagų. Labiausiai tikėtina, kad, esant labai mažoms humuso medžiagų koncentracijoms tirpaluose, Pu ir Am egzistuoja kaip hidrolizuoti junginiai. Vandeninėje fazėje, $^{239, 240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am yra randami humuso rūgščių frakcijoje. Sistemoje su smėliu, kuriame yra daugiau ištirpusių humuso rūgščių, santykinis Pu kiekis frakcijoje yra 86%, o sistemoje su priemoliu - 76% bendro kiekio skystoje fazėje. Am atveju, atitinkamas kiekis yra 68 ir 70%, t.y., jie yra beveik lygūs, bet gerokai mažesni, palyginus su Pu. Autoriai teigia, kad tokie Pu ir Am elgsenos skirtumai yra greičiausiai dėl jų skirtingų formų susidarymo tirpaluose.

Liu ir kiti [123] tyrė aeracijos zonos dirvožemį, kuris buvo paimtas iš numatytos ^{241}Am atliekų laidojimo vietos ir nustatė, kad šis dirvožemis gerai sorbuoja ^{241}Am ir gali sumažinti jo migraciją. pH ar rūgštingumas yra svarbūs faktoriai, įtakojantys radionuklidų adsorbciją ant adsorbentų. ^{241}Am adsorbcija ant dirvožemio buvo tirta pH intervale 1–9. Optimali pH sritis yra 4–9, čia adsorbcijos greitis buvo daugiau nei 98%. Kai $\text{pH} < 4$, adsorbcijos greitis sparčiai didėjo, didėjant pH, kai $\text{pH} > 4$, $^{241}\text{Am(III)}$ adsorbcijos greitis ant dirvožemio keitėsi kas minutę. Taigi Am^{3+} egzistuoja esant mažesniai pH, o esant didesniai pH, susidaro kompleksiniai Am jonai. Kai $\text{pH} \sim 8$, sorbcija

vyksta susidarant paviršiaus kompleksams, o tuo tarpu mažesnių pH srityje daugiau stebimi jonų mainai. ^{241}Am adsorbcija taip pat priklauso nuo sąveikos (^{241}Am ir dirvožemio) laiko. Didžiausias adsorbcijos greitis stebėtas 24 h bėgyje. Atlikdami tyrimus autoriai pastebėjo, kad ^{241}Am sorbcijos greitis palaipsniui mažėja, didėjant geležies koloidų kiekiui. Taip pat ^{241}Am adsorbciją ant dirvožemio gali stabdyti humuso rūgštys ir kai kurie anijonai, pavyzdžiui, citrinų rūgšties anijonas, sotus EDTA tirpalas, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ir CO_3^{2-} arba tirpalai, kuriuose yra Eu^{3+} arba Nd^{3+} . Eu^{3+} ir Nd^{3+} yra panašūs į ^{241}Am , todėl Eu gali būti naudojamas kaip analogas Am šiuose eksperimentuose. Pastebėta, kad Eu ir Nb jonai labai įtakoja Am sorbciją ant dirvožemio, net kai jų koncentracijos yra tik 0,5 karto didesnės nei Am. Didėjant Eu ir Nb jonų koncentracijoms, Am sorbcija mažėja. Autoriai tai aiškina konkurencine adsorbcija. Kitų jonų įtaka Am sorbcijai taip pat aiškinama konkurencinėmis reakcijomis.

Pavlotskaya ir kiti [124] tyrė Jenisėjaus upės salpos dirvožemį ir dugno nuosėdas. Norėdami charakterizuoti radionuklidų geocheminį mobilumą salpos dirvožemyje ir dugno nuosėdose, jie nustatė radionuklidų kiekius įvairiose frakcijose: I - tirpi vandenyje frakcija (ekstrakcija atlikta naudojant distiliuotą vandenį), II - pakaitinė ir lengvai tirpi frakcija (1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 4,8), III – mobili frakcija (1 mol/l HCl), IV - tirpi rūgštyje frakcija (6 mol/l HCl), V - mažai tirpi frakcija (8 mol/l HNO_3 + 0,2 mol/l KBrO_3). Am ir Pu formos salpos dirvožemyje Atamanovskii saloje šiose frakcijose yra panašios, tačiau atitinkamų Pu ir Am formų kiekiai frakcijose žymiai skiriasi. Pirmose trijose labiausiai mobiliuose frakcijose Am vidutinis procentinis kiekis (35%) yra didesnis nei Pu (21%). Šių verčių santykis ($^{241}\text{Am}/^{239,240}\text{Pu}$) svyruoja nuo 1,5 iki 3,9. Tuo tarpu rūgštyje tirpioje ir mažai tirpioje frakcijose vidutinis bendras procentinis Pu kiekis (79%) yra žymiai didesnis nei Am (65%). Dugno nuosėdose Pu kiekis vandenyje tirpioje (I) ir mažai tirpioje frakcijose (V) yra mažesnis nei hidromorfiniame salpos dirvožemyje. Be to, dugno nuosėdose Pu kiekis pakaitinėje ir lengvai tirpioje frakcijose (II) yra didesnis nei salpos dirvožemyje. Tuo tarpu Am, kaip ir Pu kiekis vandenyje tirpioje (I) ir mažai

tirpioje (V) frakcijose dugno nuosėdose yra mažesnis, palyginti su salpos dirvožemiu. Am kiekis III frakcijoje dugno nuosėdose yra didesnis, palyginti su salpos dirvožemiu. Pastebėta, kad Pu ir Am kiekiai labiausiai mobilioje vandenyje tirpioje frakcijoje (I) yra gerokai mažesni dugno nuosėdose nei salpos dirvožemyje, o tai paaiškinama nuolatiniu šių Am ir Pu formų išplovimu iš dugno nuosėdų į vandeninę fazę. Jenisėjaus upės salpos dirvožemyje ir dugno nuosėdose buvo aptikta Am ir Pu visose organinių medžiagų grupėse ir frakcijose. Pu ir Am yra nevienodai paskirstę tarp organinių medžiagų grupių ir frakcijų. Pavyzdžiui, Am kiekis fulvo rūgščių frakcijoje (dekalcinatas, gautas ekstrakcijos su praskiesta sieros rūgštimi metu) yra didesnis negu Pu 7,1 karto salpos dirvožemyje ir 5,4 dugno nuosėdose. Salpos dirvožemio ir dugno nuosėdų Pu, susijusio su humuso rūgštimis, kiekis yra didesnis, palyginti su Am. Salpos dirvožemio ir dugno nuosėdų liekanoje, Pu kiekis yra didesnis negu Am 5,5 ir 4,7 karto.

Autoriai padarė išvadas, kad Jenisėjaus upės salpos dirvožemyje ir dugno nuosėdose Pu ir Am yra susiję su visų organinių ir mineralinių medžiagų frakcijomis. Am kiekis mobilioje frakcijoje yra didesnis, palyginti su Pu. Am ir Pu migracijos elgseną salpos dirvožemyje ir dugno nuosėdose lemia šių radionuklidų cheminė prigimtis ir fizikocheminės savybės. Reikėtų atsižvelgti į tai, kad transuraninių elementų, neturinčių stabilių izotopų, randama ekosistemose tokiais kiekiais, kurie yra nepakankami suformuoti atskirus junginius, todėl migruodami jie įeina į neizotopinių nešėjų įvairių junginių sudėtį. Galima sakyti, kad radionuklidų migracijos elgseną lemia jų makroskopinių nešėjų mobilumas.

Daugelis autorių tyrė Pu ir Am priklausomybę nuo humuso medžiagų molekulių dydžių. Nagao ir kiti [114] humuso medžiagas ekstrahavo iš entisol, andisol, ir buried andisol dirvožemių ir suskirstė į didesnių ir mažesnių molekulių frakcijas. Be to, naudodami ultrafiltraciją, humuso rūgštis suskirstė į šešias frakcijas pagal molekulių dydžius: >450 nm, 450 nm-100 kDa, 100-30 kDa, 30-10 kDa, 10-5 kDa, <5 kDa. Autoriai nustatė, kad dominuojančios Am dydžio frakcijos yra 450 nm-100 kDa entisol ir antisol dirvožemių humuso

rūgščių ir jų didesnių molekulių frakcijų atveju, būried andisol dirvožemio atveju dominuojanti frakcija didesnių molekulių frakcijoje yra 100–30 kDa, o mažesnių molekulių frakcijoje visų humuso rūgščių atveju dominuoja 30–10 kDa. Taip pat nustatė teigiamą koreliaciją tarp procentinio Am kiekio ir visų humuso rūgščių bei didesnių ir mažesnių molekulių frakcijų, kai molekulių dydžiai >10 kDa, nors mažesnių molekulių frakcijos turi nedidelius skirtumus Am kompleksų susidaryme. Mažesnių molekulių frakcijos pasižymi mažesne kompleksų sudarymo galimybe ir/arba vyksta mažiau konkurencinių reakcijų nei didelių molekulių frakcijose. Kiekvienoje molekulių dydžio frakcijoje kompleksų sudarymo galimybė priklauso nuo procentinio humuso rūgščių molekulių dydžių frakcijų kiekio. Todėl humuso rūgščių molekulinio dydžio paskirstymo mechanizmas yra paprastas makromolekulinis parametras įskaitant chemines savybes. Tai yra vienas iš veiksnių, kontroliuojantis Am kompleksų sudarymo su humuso rūgštimis savybes.

1.9. Cezio geochemija

Cezio sulaikymas ir geologinė ekstrakcija yra sudėtingi vyksmai. Radionuklidų, tokių kaip Cs, sorbcijai reikia daug laiko, kol pasiekiamos pusiausvyros sąlygos ir jų sorbcija-desorbcija molio mineraluose yra sudėtinga [11, 125].

¹³⁷Cs skilimo pusamžis yra 30,2 metų, todėl akivaizdu, kad jo migracija į žmogui prieinamą aplinką turi būti ribojama tik kelis šimtmečius. Cezio žalingas poveikis gyvajai gamtai yra akivaizdus dėl tokių jo savybių: neriboto tirpumo, judrumo ir didelio biologinio imlumo jam. Aplinkoje Cs egzistuoja +1 oksidaciniame būvyje, organinių ir neorganinių kompleksų formavimasis beveik neturi įtakos Cs cheminėms formoms ir dominuojančios vandeninės formos gruntiniame vandenyje yra laisvi Cs⁺ jonai. Radiocezio sorbcijos-desorbcijos vyksmai įvairiuose mineraluose buvo daugelio tyrimų tema [126, 127]. Atranki Cs adsorbcija žėručio mineraluose (tokiuose kaip ilitas $\{(K,H_3O)(Al,Mg,Fe)_2(Si,Al)_4O_{10}[(OH)_2,H_2O]\}$) gali būti aiškinama jo dideliu spinduliu, nekompleksine prigimtimi ir, svarbiausia, maža hidratacijos

energija, nors manoma, kad panašaus krūvio ir spindulio katijonai gali konkuruoti su ceziu. Šarminių elementų sorbcinės gebos seka $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ gerai atitinka šarminių elementų efektinio jono spindulio ir pavienio jono hidratacijos entalpijos sekas [128]. Molio mineralo muskovito struktūroje vienas iš keturių tetraedrinių Si^{4+} atomų pakeistas į Al^{3+} . Muskovitų sudėtis labai artima ilitams, kuriems būdinga ideali dioktaedrinė struktūra, bet, kai kuriuos Al^{3+} atomus oktaedruose pakeitus Fe^{2+} ir Mg^{2+} jonais, atsiranda stiprus neigiamas oktaedrinis krūvis, sustiprinantis Cs–siloksano paviršinių kompleksą bei skatinantis sorbuoto Cs katijono dehidrataciją. Sluoksniuoto tipo silikatai suriša Cs silpna elektrostatische sąveika arba stipresniu ryšiu, dalinai pasiskirstant elektronams tarp Cs ir molio mineralo sorbcinės vietos ligando. Stipriai sorbuotas Cs^+ ant atspurusių briaunų (ABV), išorinių bazalto vietų ar fazių sąlyčio riboje egzistuoja kaip vidinės sferos dehidratuotas paviršiaus kompleksas, kuris dažniausiai yra stabilesnis nei išorinės sferos kompleksai [129]. Cezis, sorbuotas išorinės sferos kompleksuose, gali būti lengvai desorbuotas ir mobilus aplinkoje, tuo tarpu vidinės sferos kompleksai gali apriboti Cs mobilumą bei biologinį jo imlumą. Smektituose izomorfinė pakaita tetraedriniame ir oktaedriniame sluoksniuose sukuria silpnus neigiamus krūvius, tokiu būdu formuojasi struktūriniai ypatumai, kurių dėka vanduo ir katijonai (H^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) gali lengvai prasiskverbti į smektito tarpsluokanį ir dalyvauti pakaitos reakcijose, ir, pavyzdžiui beidelito minerale, sorbuotas katijonas gali būti lengvai pakeistas kitu katijonu. Tačiau montmorilonite buvo nustatyta, kad egzistuoja elektrostatiškai stabilios sorbcijos vietos katijonui, kuris yra pakankamai mažas, kad prasiskverbtų į tarpsluoksnį [130].

1.10. Nuoseklioji ekstrakcija

Norint įvertinti radionuklidų poveikį aplinkai, reikia išsamių žinių apie jų sąveikas su dirvožemio matrica, todėl plačiausiai naudojamas metodas, skirstant dirvožemius į frakcijas, yra nuoseklioji ekstrakcija, kuri sukūrė Thessier ir kiti [131]. Šis elementų ir radionuklidų fizikinių cheminių formų operatyvaus nustatymo metodas šiuo metu yra vienintelis, leidžiantis įvertinti

radionuklidų asocijavimą su aplinkos objektų sandais mažo aktyvumo bandiniuose ir teikiantis galimybę gauti vertingus rezultatus apie radionuklidų elgesį aplinkoje.

Nuosekliosios ekstrakcijos metodai yra naudojami radionuklidų mobilumo ir biologinio imlumo tyrimui dirvožemyje ir dugno nuosėdose, taip pat radionuklido susijungimo su įvairiomis dirvožemio medžiagomis įvertinimui. Po to kai Thessier ir kiti pasiūlė šį metodą, atsirado pačių įvairiausių nuosekliosios ekstrakcijos schemų [132-134], išskiriančių šias frakcijas: a) pakaitinė, kurioje elementas yra lengvai ekstrahuojamas, naudojant tirpalus, turinčius elektrolitų arba lengvai rūgštiniais tirpalais; b) susijusi su karbonatais, kurie yra tirpūs, esant rūgštinėms sąlygoms; c) susijusi su Fe ir Mn oksidais, kurie yra nestabilūs termodinaminiu požiūriu, esant anoksinėms sąlygoms, geležį įmanoma ekstrahuoti su redukuojančiu tirpalu, po kurio seka rūgštis arba kompleksus sudarantis reagentas, norint išvengti metalo nusėdimo tirpale; d) susijusi su organinėmis medžiagomis, kurios turi didelę kompleksų sudarymo talpą. Pėdsakiniai elementai yra surišami į funkcinės humusinių ar fulvo rūgščių grupes, elementų išlaisvinimui į tirpalą, šios rūgštys gali būti suardomos oksidacinėmis sąlygomis kaitinant kelias valandas, tai paprastai atliekama, naudojant vandenilio peroksidą; e) liekana, apimanti silikatus ir kitus mineralus, kurie sulaiko elementus savo kristalinėje struktūroje, šie elementai negali būti išlaisvinti į aplinką, esant natūralioms sąlygoms; liekana gali būti suardyta floro, azoto arba chloro rūgštimis. Nuosekliosios ekstrakcijos trijų frakcijų schema sunkiesiems metalams buvo standartizuota BCR (Community Bureau of Reference, at present Standards Measurements and Testing Programs to the Commission of European Community) [135, 136]. Tačiau tai negali būti universalus metodas visiems elementams ir Nacionalinis standartų ir technologijos institutas, JAV (NIST), sukūrė standartinį protokolą nuosekliajai ekstrakcijai [137] dirvožemyje ir dugno nuosėdose.

Skirstant dirvožemius į frakcijas, labai svarbu parinkti tinkamą reagentą, jo koncentraciją ir eksperimento sąlygas. Norint įvertinti radionuklidų formas

ir sąveikas su dirvožemio junginiais, buvo naudojami įvairūs elektrolitai (CaCl_2 ar MgCl_2), silpnos rūgštys (acto arba oksalo rūgštis), chelatiniai junginiai (EDTA ar DTPA), reduktoriai (NH_2OH), stiprios rūgštys (HCl , HNO_3 , HClO_4 , HF) arba pagrindiniai reagentai (NaOH , Na_2CO_3) [138].

Nuosekliosios ekstrakcijos metodas buvo taikomas plutonio geocheminėms formoms tirti ežero nuosėdose [139], jūros nuosėdose [140], ganyklos dirvožemyje [141]. Taip pat buvo tiriami pavyzdžiai, kuriuose nustatyti dideli Pu kiekiai: Sellafield nuosėdos [142], Palomares [143], Rocky Flat [144], Dounreay [145] ir Černobylio [146] dirvožemiai. Buvo nustatyta, kad Japonijos ežero nuosėdose plutonis buvo susietas daugiausia su organinėmis medžiagomis, sulfido frakcija (ekstrahuojama naudojant karštą vandenilio peroksidą su amonio acetatu) ir liekanoje. Plutonio kiekis susijęs su organinėmis medžiagomis mažėja, didėjant nuosėdų gyliui. Vandenyno nuosėdose viena trečioji visų plutonio radionuklidų buvo susiję su organinėmis medžiagomis ir vienas trečdalis su Fe ir Mn oksidais. Ganyklos dirvožemio tyrimai dėl geocheminių Pu formų parodė, kad didžioji dalis šio izotopo susijungusi su organinėmis medžiagomis (priklausomai nuo gylio), mažesnė su Fe ir Mn oksidais. Sellafield nuosėdose apie 40% Pu buvo ekstrahuojama su acto buferiu, kurio pH 4 (susijusi su karbonatais frakcija) ir apie 25% Pu buvo susijungęs su organinėmis medžiagomis. Didžioji Pu dalis Rocky Flat dirvožemyje buvo susijusi su organinėmis medžiagomis. Panašūs rezultatai buvo gauti, tiriant Dounreay dirvožemį. Šiuo atveju taip pat didžioji dalis Pu buvo susijusi su organinėmis medžiagomis.

1.11. Transuraninių elementų išskyrimo ir atskyrimo metodų apžvalga

Kiekviename aktinoidų nustatymo metode galima išskirti kelis pagrindinius etapus: bandinio paėmimas ir paruošimas, žymeklio įnešimas, aktinoidų išplovimas iš bandinio, sukonzentravimas ir atskyrimas nuo išplauto bandinio matricos, atskyrimas vienas nuo kito, jau išskirto elemento papildomas radiocheminis valymas, tiriamojo bandinio paruošimas matavimui.

Radionuklidų nusodinimas tai seniausias ir geriausiai iširtas metodas. Labai mažoms radionuklido koncentracijoms tirti naudojami „nešikliai“. Jų makroskopinis kiekis turi užtikrinti radioaktyvių formų dalyvavimą kinetinėje ir termodinaminėje pusiausvyrinėje sistemoje. Nešiklio regeneracija taip pat yra atskyrimo išeigos matas. Svarbi sąlyga – tarp nešiklio ir radionuklido turi būti izotopiniai mainai. Giminingas reiškinys yra pakartotinas nusodinimas, kuriame radionuklidas susijungęs arba adsorbavęsis ant nuosėdų paviršiaus. Tokio elgesio pavyzdys – sorbcija ant $\text{Fe}(\text{OH})_3$ arba dvigubas nusodinimas su LaF_3 .

Radionuklidų atskyrimas skysčių-skysčių ekstrakcija yra vienas svarbiausių radiocheminiame atskyrimo. Urano ekstrakcija eteriu buvo taikoma ankstyvajame ginklų kūrime, vėliau (1946 metais) atrastas ekstrahentas uranui ir plutoniui – tributilfosfatas (TBP), kuris vėliau naudotas panaudotam branduoliniam kurui perdirbti. Pastaraisiais metais atrasti būdai išskirti transuraninius elementus iš pavojingų rūgštinių atliekų tirpalų.

Skysčių-skysčių ekstrakcijos metu formos atskiriamos tarp dviejų netirpių viena kitoje fazių, polinio ir nepolinio tirpiklio, pvz. vandens ir organinio tirpiklio. Norint pasiekti tinkamą tirpumą organinėje fazėje, junginiai turi būti neutralioje, nehidratuotoje formoje. Pereinant jonams iš vienos fazės į kitą, susidaro kompleksiniai junginiai, tokiu būdu mažėja tirpumas vandeninėje fazėje, o didėja organinėje.

Ekstrahavimo agentai skirstomi į tris grupes: polidentantinius organinius anijonus A^- ; neutralias organines molekules B; stambius organinius katijonus RB^+ . Polidentantiniai organiniai anijonai suformuoja chelatus. Šiam tikslui gali būti naudojami – acetylacetonatas, pyrazolonai, benzilacetonatas ir tenoiltrifluoracetatas (TTA). Taip pat dažnai naudojami organofosforiniai junginiai kaip puikūs ekstrahentai dėl jų kompleksų gero tirpumo organiniuose tirpikliuose. Svarbiausi jų – dietilheksilfosforinė rūgštis (HDEHP) ir dibutilfosforinė rūgštis (HDBP). Šie reagentai efektyviausiai ekstrahuoja keturvalenčius aktinoidų jonus. Taip pat naudojami neutralūs ekstrahentai, tokie kaip alkoholiai, eteriai ir ketonai.

Atliekant aplinkos objektų analizę, didesnis dėmesys skiriamas transuraninių elementų koncentravimui ir atskyrimui nuo matricos elementų. Aktinoidai atskiriami naudojant ekstrakcinę chromatografiją. Šis metodas yra greitas, patogus, nereikalaujantis daug reagentų ir sudarantis mažai atliekų. Tačiau jis yra jautrus mėginio matricos kiekiui, todėl taikomas tik tų aplinkos ir pramonės objektų analizėje, kur bandinys yra nedidelis (2 – 3 g): augalų [147], žuvies [148], dugno nuosėdų [149], reaktorinio vandens [150] ir branduolinių atliekų [151] analizėje.

Ekstrakcinė chromatografija yra analitinis atskyrimo metodas, glaudžiai susijęs su skysčių-skysčių ekstrakcija. Tai šio metodo atšaka, kai viena iš skystų fazių yra nejudri – adsorbavusi ant kieto paviršiaus, o kita - skysta fazė yra judri. Metodas dažniausiai naudojamas eksperimentams atliekamiems laboratorijose. Ekstrakcinėje chromatografijoje gali būti naudojami tie patys ekstrahentai kaip ir skysčių-skysčių ekstrakcijoje. Ypatingai svarbus ekstrakcinės chromatografijos taikymas yra selektyvi aktinoidų sorbcija ant TRU dervų. TRU dervos ekstrakcinė sistema sudaryta iš oktilfenil-N,N-diizobutylkarbamofosforo oksido, tirpinto tributilfosfate. Naudojant TRU dervą galima ekstrahuoti keturvalenčius aktinoidus, trivalenčiai sulaikomi menkai, o plaunant druskos rūgštimi, jie tampa nesulaikomi ir išsiplauna iš kolonėlės. UTEVA dervoje, kaip skysta nejudri fazė, naudojama diamil-amilfosfonatas. Ši nejudri fazė gerai atskiria uraną ir keturvalenčius aktinoidus, tačiau neekstrahuoja trivalenčių aktinoidų, o tam tikrais rūgštiniais tirpalais gerai atskiria iš tirpalo torį ir uraną.

Skyriaus išvados

Pastaruoju metu didelis dėmesys skiriamas itin mažų antropogeninės kilmės radionuklidų, tokių kaip ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{241}Am (išleidžiamų į aplinką po įvairių nelaimingų atsitikimų ir iš branduolinės pramonės įmonių), koncentracijų nustatymui bei saugiam branduolinės pramonės darbui užtikrinti. Todėl šiuo metu vienas iš svarbiausių poreikių yra veiksmingų ir pigių vandens valymo metodų sukūrimas, kurių metu galima sumažinti teršalų kiekius iki

labai mažų koncentracijų, siekiant apsaugoti aplinką nuo antropogeninių šaltinių bei jų žalingo ekologinio poveikio. Neorganiniai sorbentai yra vieni iš perspektyviausių, šalinant radionuklidus iš skystųjų terpių ir didžiausias dėmesys sutelktas, kuriant naujus sorbentus, modifikuotus titano silikatų bei geležies oksidų pagrindu.

Radionuklidų geležies oksiduose sorbcijos parametrų nustatymas ir sorbcijos mechanizmų tyrimai reikalingi dėl kelių priežasčių. Pirma – jie yra natūralių molių sudedamoji dalis ir atlieka svarbų vaidmenį sulaikant radionuklidus dirbtiniuose bei gamtiniuose barjeruose radioaktyviųjų saugyklų aplinkoje, antra - jie susidaro kanistrų korozijos metu ir gali įtakoti radionuklidų migraciją.

Problema yra nuodingųjų ir radioaktyvių medžiagų transporto prognozavimas, sorbcijos ir desorbcijos vyksmai. Todėl didelės pastangos skiriamos sorbcijos duomenų ir mechanizmų nustatymui.

Pastaruoju metu daugelyje publikacijų nerekomenduojama radionuklidų sklaidos vertinimui naudoti standartines K_d vertes iš įvairiausių žinytų, bet patariama nustatyti vertes, atitinkančias konkrečiai vietai. Todėl K_d vertės dažniausiai nustatomos statinių ir/arba dinaminė laboratorinių eksperimentų metu, kiek galima juos priartinant prie realių sąlygų arba atliekant lauko eksperimentus.

Norint geriau suprasti radionuklidų sorbcijos ant geologinių medžiagų mechanizmus, reikia atlikti detalius tyrimus. Pastaraisiais metais atlikti tyrimai parodė nuosekliosios ekstrakcijos metodų, leidžiančių įvertinti radionuklidų susijungimą su aplinkos objektų sandais mažo aktyvumo bandiniuose, trūkumus ir privalumus bei apibrėžė jų taikymo ribas daugeliui elementų.

II. TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODIKOS

2.1. Amorfinių titano silikatų sintezė

Amorfiniai titano silikatai buvo susintetinti Ukrainos Sorbcijos ir endoekologijos problemų institute.

2.1.1. Titano silikatų $Na_2Ti_2SiO_7 \cdot 2H_2O$ sintezė

Titano silikato paruošimo metodika (Ti:Si= 2:1) paremta jo hidroterminiu (HT) nusodinimu iš TiO_2 - SiO_2 - Me_2O šarminio tirpalo. Lyginant su kitais gerai žinomais metodais [152], sintezė buvo vykdoma švelniomis sąlygomis (esant oro slėgiui nuo 3-5 iki 0,3-0,4 mPa bei kaitinant 130-200 °C temperatūroje 12-24 valandas). Mūsų tyrimuose buvo naudojami titano silikatai, susintetinti iš pigių ir paprastų medžiagų – šarminių silikatų (Na_2SiO_3), kalio/natrio metilsilikatų $CH_3Si(OH)_2ONa/K$, titano tetrachlorido ($TiCl_4$), ir titanilo sulfato ($TiOSO_4$). Vandenilio peroksidas buvo naudojamas kaip kompleksus sudaranti medžiaga [153, 154]. Tokiu metodu buvo susintetinti šie sorbentai: TiSi-17(SO_4), TiSi-20(Cl), TiSi-30(SO_4), TiSi-32(SO_4), TiSi-55(Cl), TiSi-(57+58)(Cl), TiSi-59(Cl).

2.1.2. Titano silikatų $Na_2TiSiO_5 \cdot nH_2O$ sintezė

Titano silikatai (Ti:Si = 1:1) pvz. TiSi-40, TiSi-82-1, TiSi-82'-1, TiSi-82-3, TiSi-84-3, TiSi-84-4, TiSi-86-1, TiSi-86-4 buvo susintetinti, naudojant zolių - gelių metodą Ukrainoje. Kaip žaliava sintezei buvo naudojami techninis titano sulfatas ir organiniai kompleksai. Pradinės reakcijos mišinys susideda iš tokių techninių tirpalų: 3,2 mol/l $TiOSO_4$, 3,6 mol/l Na_2SiO_3 ir 4,5-5,0 mol/l NaOH arba KOH (pH sureguliuoti). Gelis buvo ruošiamas greitai ir intensyviai maišant tirpalą. Praėjus parai, gelis subrandinamas hidrotermiškai autoklavuose, sudarant skirtingas sąlygas. Hidrotermiškai modifikuotos medžiagos gerai nuplaunamos vandeniu, o paskui etanoliu, norint pašalinti Na_2SO_4 ir K_2SO_4 , nes jie gali sukelti specifinę sorbciją. Nuplaunant sorbentus, buvo palaikomas pastovus pH, medžiagos džiovinamos 4 valandas 120° C temperatūroje [14]. Titano silikatų, susintetintų nusodinimo ir zolių-gelių metodais, amorfinės struktūros nustatytos Rentgeno spindulių difrakcijos metodu. Titano silikatų sorbentai buvo tirti automatiniu difraktometru (DRON-

4-07), naudojant Ni-filtruotą Cu K_{α} spinduliuotę, o jų paviršius buvo nustatomas chromatografiniais argono terminiais desorbcijos metodais. Savo sudėtyje titaną turinčių medžiagų porų tūris V_s nustatytas standartiniu desikatoriaus metodu (benzeno sorbcija vandens garais).

2.2. Geležies oksidų sintezė

Geležies oksidai buvo susintetinti branduolinių ir aplinkos radioaktyvumo tyrimų laboratorijoje teršalų dinamikos žymekliniais metodais tyrimo grupėje.

2.2.1. Getito sintezė

Getitas (α – FeOOH) buvo sintetinamas į 5 mol/l NaOH tirpalą lašinant 0,1 mol/l Fe(NO₃)₃ tirpalo kol pasiekiamas pH 12. Tirpalas nepertraukiamai maišomas dvi dienas 60°C temperatūroje, po to nuosėdos plaunamos dejonizuotu vandeniu bei atliekama dializė tol, kol tirpalo laidumas pasiekia 10 μScm^{-1} . Dalelės buvo atskiriamos centrifuguojant ir gauta masė džiovinama šaldant [155].

2.2.2. Magnetito sintezė

Magnetitas (Fe₃O₄) buvo gaminamas, lašinant 1 mol/l amoniako tirpalą (NH₄OH) į 2 mol/l FeCl₂ ir 1 mol/l FeCl₃ (1:4) mišinį 90°C temperatūroje, sintetinant N₂ atmosferoje. Dalelės atskirtos magnetu ir išdžiovintos N₂ atmosferoje [155].

2.2.3. Hematito sintezė

Hematito (α – Fe₂O₃) sintezė buvo vykdoma N₂ atmosferoje, intensyviai maišant 0,5 mol/l FeCl₂ tirpalą su 2,1 mol/l NaHCO₃ tirpalu, kol spalva pasikeičia į tamsiai žalią. Po to į reakcijos sistemą leidžiamas deguonis. Gautos nuosėdos plaunamos distiliuotu vandeniu. Chloras tirpale nustatomas naudojant AgNO₃, gauta masė džiovinama keletą dienų 90°C temperatūroje, po to 5 valandas kaitinama 500°C temperatūroje [155].

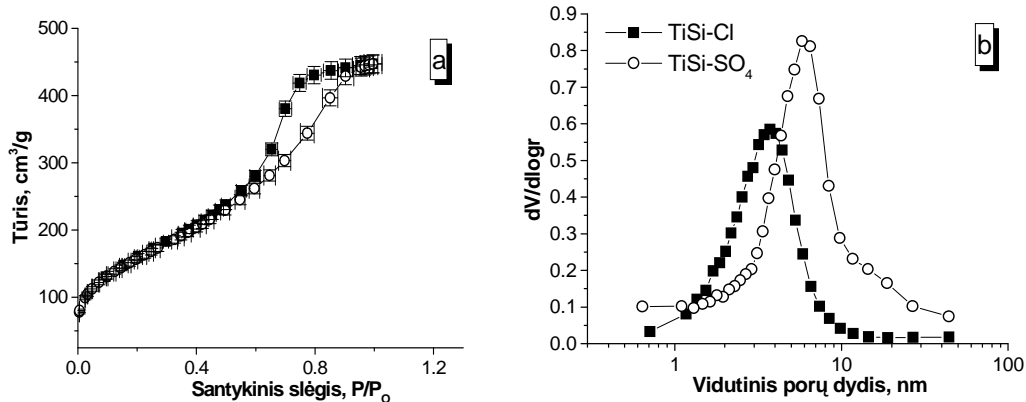
2.2.4. Magnetito/hematito sintezė

Magnetito/hematito mišinys (Fe₃O₄ – α – Fe₂O₃) sintetinamas šiuo būdu: 2 mol/l FeCl₂ ir FeCl₃ (1:2) mišinys pilamas į 1 mol/l NH₄OH tirpalą. Mišinys

intensyviai maišomas 40 min. N₂ atmosferoje ir 50°C temperatūroje. Dalelės atskiriamos centrifuguojant ir džiovinamos 90 min. vakuume [155].

2.3. Neorganinių sorbentų ir geležies oksidų apibūdinimas

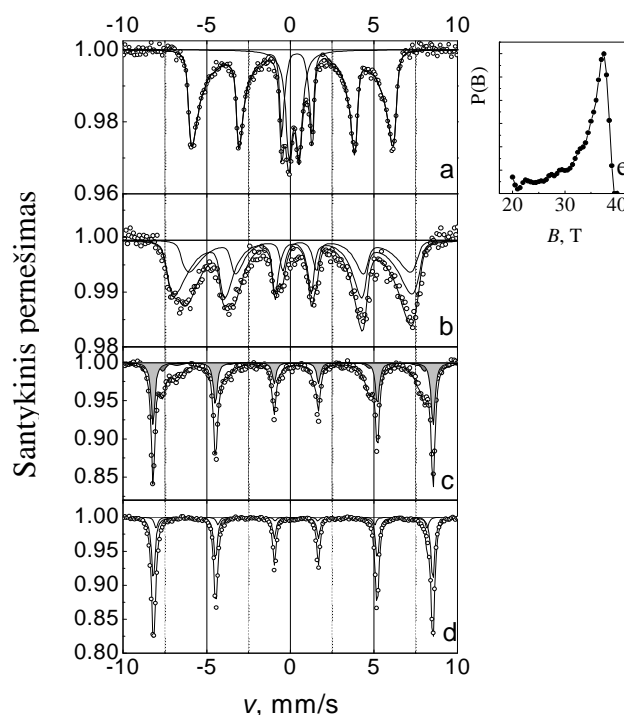
Būdinga tirtų titano silikatų sorbentų adsorbcijos izoterma ir efektyvus šių sorbentų, susintetintų esant chlorido ir sulfato jonams, porų spindulys pateikti 2.1 paveiksle. Azoto adsorbcijos-desorbcijos izoterma priklauso IV tipui pagal IUPAC klasifikaciją. Kreivės S-formos pobūdis parodo susintetintų pavyzdžių mezoporinę struktūrą. Savitasis paviršiaus plotas apskaičiuotas taikant BET metodą, kito nuo 120 iki 726 m²/g, bendras porų tūris - nuo 0,20 iki 0,90 cm³/g, priklausomai nuo sintezės sąlygų, o mikroporų tūris - nuo 0,02 iki 0,09 m³/g, efektyvus porų spindulys - nuo 2,5 iki 15,5 nm. Matyti, kad vidutinis porų spindulys, esant SO₄ jonams, išaugo nuo 5,7 iki 7,8 nm. Rentgeno tyrimų metu nustatyta titano silikatų, susintetintų skirtingais metodais (nusodinimo ir zolių-gelių metodai), amorfinė struktūra.



2.1 pav. Būdinga titano silikatų sorbentų N₂ adsorbcijos ir desorbcijos izoterma ir porų dydis [156].

Susintetinti geležies oksidai buvo apibūdinami, naudojant Mesbauerio spektroskopiją. Bandiniai buvo paruošti taip: ~50 mg susintetintos medžiagos sumaišyta su mažu kiekiu MgO miltelių. Bandinių storis - ~17 mg/cm² [156].

2.2 paveiksle yra pateikiami Mesbauerio spektrai susintetintiems geležies oksidams [156].



2.2 pav. Getito α -FeOOH (a), nanokristalinio magnetito Fe_3O_4 (b), hematito α - Fe_2O_3 ir magnetito Fe_3O_4 mišinio (c) bei hematito α - Fe_2O_3 (d) Mesbauerio spektrai. Antiferomagnetinė α -FeOOH dalis išreikšta, naudojant hipersmulkaus lauko pasiskirstymą (e).

Visų bandinių Mesbauerio spektrai išmatuoti prašvietimo geometrijoje pastovaus pagreičio metodu. Naudotas ^{57}Co Rh matricoje šaltinis. Matematiškai apdorojant Mesbauerio spektrus, jie buvo išreikiami atskirais pospektriais (dubletais ir šeštukais) ir hipersmulkiojo magnetinio lauko B pasiskirstymais.

Pirmojo bandinio (getito) Mesbauerio spektro (2.2 pav. a) paramagnetinė dalis išreikšta dubletu, o antiferomagnetinė dalis hipersmulkiojo magnetinio lauko B pasiskirstymu $P(B)$. Šiuo atveju ši spektro dalis išreiškiama šeštukų suma:

$$f(v) = \sum_i P(B_i) f_s(B_i, v),$$

kai hipersmulkūs laukas B kinta žingsniu $\Delta B = 0.5$ T.

Mesbauerio spektro linijų išplitimas (hipersmulkiųjų laukų sumažėjimas, lyginant su statiniu goetito hipersmulkiuoju lauku $B \approx 38$ T) rodo superparamagnetinės relaksacijos įtaką, atsirandančią dėl mažų kristalitų dydžių. Paramagnetinė dalis (dubletas) taip pat yra superparamagnetinės relaksacijos pasekmė, esant didesniems relaksacijos greičiams, t.y. esant dar mažesnėms dalelėms. Šio bandinio Mesbauerio spektras yra būdingas gaunamiems, tiriant nanokristalinį getitą [157]. Getito dalelių dydžio nustatymas remiantis Mesbauerio spektroskopijos duomenimis dėl tiksliai nežinomos jo magnetinės anizotropijos vertės gali būti tik labai apytikslis. Šiuo atveju vertinant dalelių vidutinį dydį, remtasi analogija su [156] darbe pateiktais rezultatais.

Nanokristalinis magnetitas (2.2 pav. b) turi dvi skirtingas pogardeles, kurias atitinka atskiri Mesbauerio spektro pospektriai. Masyvaus magnetito pospektriai pasižymi skirtingais statiniais hipersmulkais laukais B ir izomeriniais poslinkiais δ . Dėl kristalitų mažumo nanokristaliniame magnetite pasireiškia superparamagnetinė nanodalelių magnetinių momentų relaksacija ir dėl to spektro linijos labai išplinta, kadangi ši relaksacija sąlygoja hipersmulkiųjų laukų sumažėjimą. Nanokristalinio magnetito Mesbauerio spektras išreikštas, panaudojant du atskirus, kiekvienai pogardeliai, hipersmulkiuojo lauko pasiskirstymus ir dalelių dydžio D sąryšį su hipersmulkiuoju lauku. Ši metodika detaliai aprašyta [158].

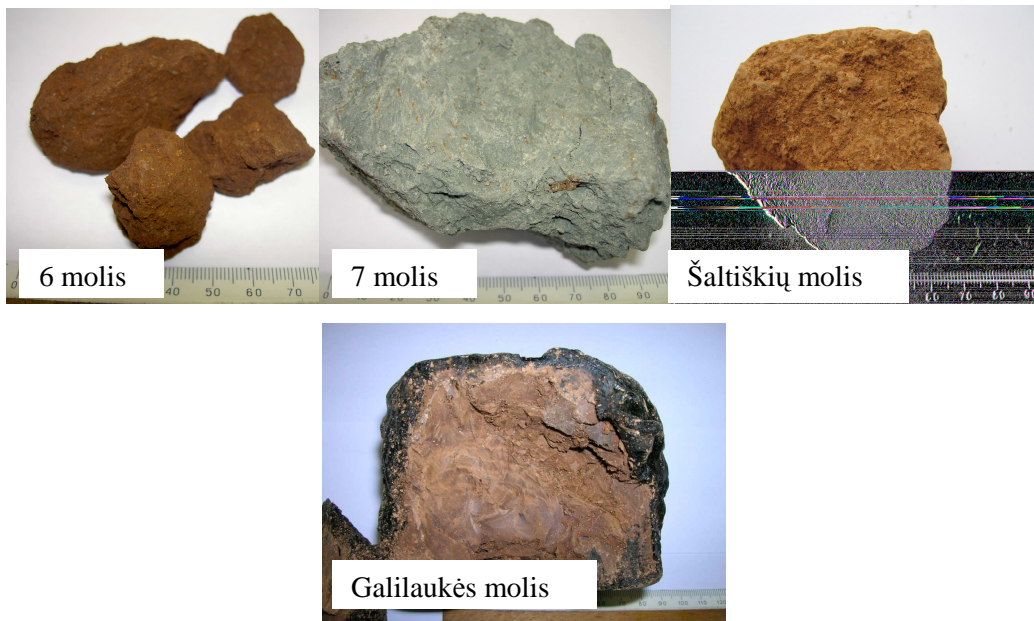
Trečio bandinio Mesbauerio spektras (2.2 pav. c) išreikštas trimis šeštukais. Intensyviausias iš kurių (≈ 58 % viso ploto) atitinka hematitą, kiti du yra magnetito charakteringi pospektriai. Šiek tiek mažesnis antro ir trečio pospektrių hipersmulkusis laukas B , lyginant su statiniais laukais, rodo kristalitų mažų dydžių įtaką.

Ketvirto bandinio (2.2 pav. d) Mesbauerio spektras išreiškiamas dviem šeštukais su hematitui būdingais parametrais. Antrasis šeštukas turi tik šiek tiek mažesnę hipersmulkiųjų lauką ir reikalingas tik pagerinti spektro matematinio apdorojimo tikslumą, Jis taip pat liudija mažų dalelių superparamagnetizmo įtaką hipersmulkiajam laukui.

2.4. Geologinės medžiagos apibūdinimas

Laboratoriniai tyrimai buvo atlikti naudojant bandinius, paimtus iš Galilaukės aikštelės ir Šaltiškių molį, kuris planuojamas kaip inžinerinis barjeras. Šaltiškių molio bendra mineraloginė sudėtis yra tokia: SiO_2 – 45,51%, Al_2O_3 – 13,49%, Fe_2O_3 – 5,17%, MgO – 2,99%, CaO – 12,88%, Na_2O – 0,28%, K_2O – 5,02%, TiO_2 – 0,43%, bendra S – 0,16%, praradimas degant – 13,95% [159]. Galilaukės molį sudaro: 0,46 % montmorilonito, 61 % ilito, 6 % smektito, 10 % chlorito, 19 % kaolinito mineralų. Šaltiškių molį sudaro: 14 % montmorilonito, 20 % ilito, 64 % smektito, 5 % chlorito mineralų.

Analizei pateikti mėginiai buvo nehomogeniški (2.3 pav.). Paviršinių plėvelių mineraloginei sudėčiai nustatyti buvo naudojama: Rentgenostruktūrinė analizė, nuoseklosios ekstrakcijos, atominė absorbcinė spektroskopijos, Mesbauerio spektroskopijos metodai.



2.3 pav. Molių mėginiai pateikti analizei.

2.1 lentelė. Šaltiškių molio fizikinės, cheminės savybės [160].

| Parametras | Vertė |
|---|------------------|
| pH | 7,98 |
| Bendra organinė anglis, % | 0,034 |
| CaCO ₃ , % | 19,8 |
| Geležies junginiai, % FeCO ₃ / α -Fe ₂ O ₃ / α -FeOOH | 18 / 17 / 4 |
| Paviršiaus plotas, m ² /g | 64,2 |
| Nulinio krūvio taško pH | 5,5-5,8 |
| Molio mineralogija, % smektitas (montmorilonitas) / ilitas / chloritas | 56-71(14)/20/1-9 |
| Bendra Fe, % | 6,1 |
| Fe ekstrahuojama su ditionitu, mg/kg | 6536 |
| Fe ekstrahuojama su oksalatais, mg/kg | 3440 |
| Mn ekstrahuojamas su ditionitu, mg/kg | 45,4 |
| Mn ekstrahuojamas su oksalatais, mg/kg | 40,2 |

2.5. Potenciometrinis titravimas

Paviršinės kieto kūno savybės yra apibrėžiamos keletu parametru, kurių skaičius priklauso nuo panaudoto modelio: paviršinių vietų tankis, apibrėžtas kaip maksimalus paviršinis tankis, nusakomas protonizacijos ar deprotonizacijos, rūgštingumo konstantomis ar elektrostatiniais parametrais. Visi šie parametrai yra nustatomi titruojant suspensiją, norint nustatyti rūgšties ar bazės kiekį, reikalingą, kad paviršiaus vietos protonizuotųsi ar deprotonizuotųsi. Vadinasi, rūgščių – bazių parametru nustatymo tikslumas priklauso nuo titravimo tikslumo. Titravimo duomenų kokybė gali būti įtakota kelių faktorių. Daugelis paklaidų yra susietos su instrumentiniais ar matavimo metodais: blogas kalibravimas ir elektrodų driftas, potencialų susijungimas, neįvertinami veiklos koeficientai [161]. Kiti šaltiniai yra būdingi kietajam kūnui: tirpumas, priemaišų buvimas, kinetinių procesų sandūra ir kietojo kūno vystymasis. Kitos priežastys yra tiesiogiai susijusios su kietu kūnu: tirpumu, priemaišų buvimu, kinetiniais vyksmais ant sąlyčio paviršiaus, kieto kūno paviršiaus virsmais. Oksilhidroksidai paprastai tiriami rūgščių – bazių titravimu (α -Fe₂O₃ [162], α -FeOOH [163], Al(OH)₃ [164], SiO₂ [165], ZnO [166]), jų tirpumas priklauso nuo pH, kuris apima pH sritį, kur tirpimo metu

labai mažas kiekis protonų pereina į tirpalą, lyginant su rūgščių – bazių reakcijomis [167].

Oksidų titravime protonų sorbcija yra dažnai apibūdinama kaip dviejų pakopų procesas: greitas pradinis sunaudojimas ir po jo vykstantis lėtesnis procesas [168]. Pradžioje vyksta greita protonų reakcija su paviršiaus hidroksilo grupėmis ir dažnai manoma, kad laikas, kuris būtinas pasiekti pusiausvyrai, yra mažesnis nei kelios minutės. Lėtesnis procesas yra sunkiai suprantamas. Buvo publikuota daug prielaidų, tokių kaip protonų perstatymas paviršiuje, jų išsisklaidymas į mikroporas [169] ir makroporas [170], oksido grotelėse [171], ar hidratuotame sluoksnyje.

Protonų ir hidroksilų jonų sąveika su sorbentų paviršiumi buvo tiriama, naudojant alkalimetrinius ir acidimetrinius metodus, kurių metu iš sistemos pašalinamas CO₂.

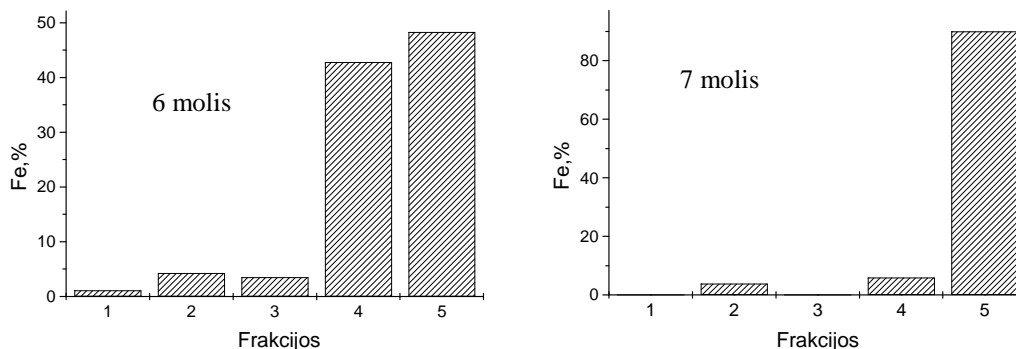
Paviršiaus protonų koncentracija apskaičiuota, naudojant išraišką [172]:

$$\Delta[H^+] = \frac{1}{a} \left([H^+]_t - [H^+]_l + \frac{K_w^c}{[H^+]} - C \right)$$

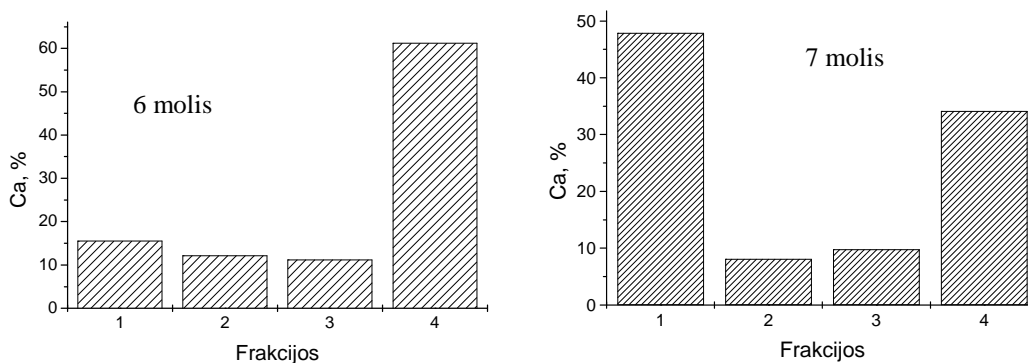
čia $\Delta[H^+]$ yra paviršiaus protonų krūvis (mol/kg), a yra medžiagos kiekis tirpale (kg/l), $[H^+]_t$ - bendra vandenilio jonų koncentracija sistemoje (mol/l), $[H^+]_l$ - laisvų vandenilio jonų koncentracija tirpale (mol/l), K_w^c - vandens disociacijos konstanta, priklausanti nuo temperatūros ir joninės jėgos, C – pataisa, naudojama atsižvelgti į reakcijas, tokias kaip medžiagos ištirpimas.

2.6. Šaltiškių molio nehomogeniškumas

Triaso molio ėminiuose, pateiktuose analizei, buvo nustatytas nehomogeniškumas (2.4 pav.). Mūsų preliminariniai tyrimai parodė paviršinių plėvelių, dengiančių molio daleles, skirtingą cheminę sudėtį.

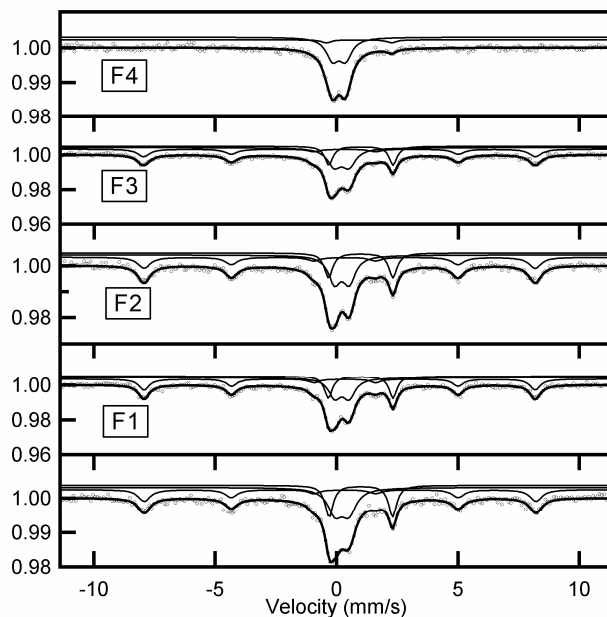


2.4 pav. Fe pasiskirstymas molių Nr. 6 ir Nr. 7 paviršinėse plėvelėse, F1 – pakaitinė, F2 - susijusi su organika, F3 - susijusi su amorfiniais oksidais, F4 - susijusi su kristaliniais oksidais, F5 - liekana (ekstrakcijos schema (2)).

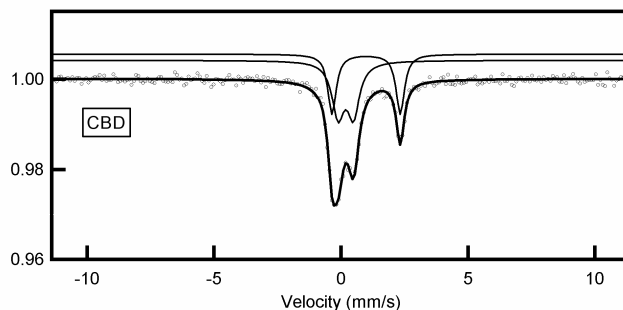


2.5 pav. Ca pasiskirstymas molių Nr. 6 ir Nr. 7 paviršinėse plėvelėse, F1 - pakaitinė ir susijusi karbonatais frakcija, F2 - redukuota (susijusi su Fe/Mn oksidais), F3 - oksiduota (susijusi su organika), F4 - liekana (ekstrakcijos schema (1)).

Rezultatai gauti naudojant selektyvią ekstrakciją parodė, kad paviršinėse molio mineralo plėvelėse yra amorfinės (F2) ir kristalinės (F4) geležies oksidų, ekstrahuotų (apie 40%) ditionito tirpalu (2.4 pav.), struktūros, be to, didesni kiekiai kalcio karbonatų aptikti molio Nr.7 paviršinėse plėvelėse (2.5 pav.).



2.6 pav. Molio Nr. 6 Mesbauerio spektrai prieš ekstrakciją ir po nuosekliosios ekstrakcijos procedūrų, F1 - pakaitinė ir susijusi karbonatais, F2 - redukuota (susijusi su Fe/Mn oksidais), F3 - oksiduota (susijusi su organika), F4 - liekana, (ekstrakcijos schema (1)).



2.7 pav. Mesbauerio spektras (molis Nr. 6) po ditionito ekstrakcijos, nuosekliosios ekstrakcijos procedūros frakcija F4 susijusi su kristaliniais oksidais, (ekstrakcijos schema (2)).

Mesbauerio spektroskopijos metodas patvirtino molyje Nr. 6 esant gana didelius kiekius hematito (Fe_2O_3). Rentgeno struktūrinė analizė parodė didesnių CaCO_3 kiekių molyje Nr. 7 buvimą lyginant su moliu Nr. 6. Molis Nr. 6 turi nemažus kiekius hematito (Fe_2O_3), tačiau molyje Nr. 7 minėto mineralo

nebuvo aptikta, tačiau jame nustatyti didesni CaCO_3 kiekiai. Cheminės sudėties skirtumai gali įtakoti radionuklidų sorbcijos vyksmus.

2.7. Gruntinio vandens apibūdinimas

Gruntinio ir cementinio vandens cheminei sudėčiai nustatyti naudojami atominės absorbcijos spektroskopijos ir jonų chromatografijos metodai. Natūralus gruntinis vanduo (GV), filtruotas per 0,45 μm membraną, buvo sumaišomas su sukietintu, susmulkintu Portlando cementu (iš „Akmenės cemento“), norint gauti gruntinio vandens – cementinio vandens (GVCV) ekstraktus. Palyginimui buvo naudojamas silpnas elektrolitas – sintetinis lietaus vanduo (SLV) ir sintetinio vandens – cementinio vandens ekstraktai (SLVCV). Ekstraktų cheminė sudėtis nustatyta, naudojant AAS ir jonų chromatografijos metodus (2.2 lentelė).

2.2 lentelė. Eksperimentuose naudotų tirpalų cheminė sudėtis ir fizikiniai parametrai.

| | SO_4^{2-} , mg/l | Cl, mg/l | Na^+ , mg/l | K^+ , mg/l | Ca^{2+} , mg/l | Mg^{2+} , mg/l | HCO_3^- , mg/l | pH | Eh, mV | χ , mS/cm |
|---|------------------------------|-------------|-------------------------|------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|------|-----------|-------------------|
| Gruntinis vanduo, GV1 | 94,8 | 8,29 | 59,0 | 6,90 | 25,0 | 40,4 | 473 | 7,81 | -60,1 | 1,09 |
| Gruntinis-cementinis vanduo, GVCV | 109 | 206 | 49,0 | 370 | 183 | 0,01 | 45,3 | 12,6 | -335 | 8,04 |
| Gruntinis vanduo, GV4 | 40,3 | 22,4 | 10,4 | 1,90 | 139 | 39,7 | 517 | 7,16 | -71,7 | 0,86 |
| Gruntinis vanduo, GV6 | 22,8 | 5,20 | 5,20 | 1,60 | 89,6 | 24,9 | 367 | 7,47 | -69,8 | 0,54 |
| Sintetinis lietaus vanduo, SLV | 1,22 | 0,75 | 0,58 | 0,14 | 0,42 | - | 90,0 | 4,89 | 108 | 0,23 |
| Sintetinis lietaus-cementinis vanduo, SLVCV | 2,90 | 345 | 22,6 | 545 | 96,8 | 0,03 | 53,6 | 11,6 | -283 | 2,15 |

χ - tirpalo laidumas; Eh – oksidacijos-redukcijos potencialas

2.8. Sorbciniai eksperimentai

Pasiskirstymo koeficiento K_d nustatymui naudojamas laboratorinis statinis metodas.

2.8.1. Cezio sorbcijos eksperimentai

Neorganinių sorbentų mėginiai sveriami ir dedami į 50 ml polipropileninius centrifuginius mėgintuvėlius. Bendra Cs koncentracija eksperimentuose buvo $2,3 \cdot 10^{-10}$ mol/l ir $6,8 \cdot 10^{-5}$ mol/l, o žymeklis buvo ^{137}Cs izotopas. Kietos : skystos fazių santykis - 1:1000 ir foninis elektrolitas 0,1 mol/l NaNO_3 pH = 7, kontakto laikas 1 val., pastoviai maišant (apsisukimų amplitudė 150 aps./min.). Kieta fazė atskiriama centrifuguojant 20 min. 5000 aps./min. greičiu. Labai atsargiai automatine pipete paimama po 40 ml tirpalo, paženklinto radioceziu ir supilama į paruoštas stiklinėles, ir paruošti bandiniai matuojami γ spektrometru.

2.8.2. Plutonio ir americio sorbcijos eksperimentai

Neorganinių sorbentų mėginiai sveriami polipropileniniuose centrifuginiuose mėgintuvėliuose. Bendra Pu koncentracija eksperimentuose buvo $1,1 \cdot 10^{-9}$ mol/l, Am - $3,2 \cdot 10^{-11}$ mol/l. Kietos : skystos fazių santykis 1:1000 ir foninis elektrolitas 0,1 mol/l NaNO_3 pH = 7, kontakto laikas 1 val., pastoviai maišant (apsisukimų amplitudė 150 aps./min.). Kieta fazė atskiriama, centrifuguojant 20 min. 5000 - 8000 aps./min. greičiu ir tirpalas pilamas į polipropileninius mėgintuvėlius, pridedant į mėginius vidinio standarto - ^{242}Pu 1,06 Bq/ml izotopo po 10 μl (0,01Bq/ml), ^{243}Am 1,00 Bq/ml izotopo po 10 μl (0,01Bq/ml).

Be to, į mėginius pilama 1 ml nusodiklio (2,0 mg Nd_2O_3 , 213 ml 1 mol/l HNO_3 , 38 ml 25,5 mol/l HF) bei 1,6 ml 25,5 mol/l HF. Tirpalai gerai išmaišomi ir paliekami 30 min. stovėti, kad susidarytų koloidiniai tirpalai, po to mėginiai filtruojami, naudojant Millipore membraninius filtravimo popierėlius (porų dydis yra 0,1 μm). Į surinktą filtravimo aparatūrą pilama 5 ml substrato (N_2O_3 + 1 mol/l HNO_3 + 25,5 mol/l HF), mėginys ir 5 ml distiliuoto vandens. Tirpalą nufiltravus, membraninis filtras priklijuojamas ant nušlifuoto nerūdijančio plieno diskelio, paruošti mėginiai matuojami α

spektrometru.

2.8.3. Plutonio sorbcijos kinetikos tyrimas

Eksperimentai atliekami analogiškai, kaip aprašyta Pu sorbcijai, tik kinta skystos - kietos fazių kontakto laikai nuo 40 iki 140 min. Bandiniai centrifuguojami 10 min. (14000 aps./min.).

2.8.4. Cs sorbcijos priklausomybės nuo pH tyrimas

Natūralūs moliai (Nr. 6, Nr. 7 ir Šaltiškių) užpilami 0,1 mol/l NaNO₃ tirpalu, pH sureguliuojamas iki reikiamo pastovaus (2-10). Kietos skystos fazės santykis - 1:1000, bendra cezio koncentracija – 6,8·10⁻⁵ mol/l, ¹³⁴Cs naudojamas kaip žymeklis. Kontakto laikas – 7 paros, pastoviai maišant. pH kontroliuojamas prieš ir po sorbcijos eksperimento. Cs koncentracija nustatoma naudojant γ spektrometriją.

2.9. Pasiskirstymo koeficiento K_d verčių nustatymas

2.9.1. Laboratorinis statinis metodas

Statiniai tyrimai leidžia įprastu būdu laboratorinėmis sąlygomis nustatyti K_d vertes [173, 174]. Gerai apibūdinto, žinomos masės (M_{sed}) grunto, žinomo tūrio (V_w) ir koncentracijos (C₀) vandeninio teršalo tirpalo pridedama į stiklinę. Stiklinė uždaroma ir mišinys maišomas iki sorbcijos pabaigos (paprastai tai 1 - 7 dienos). Atliekant eksperimentą, būtina nustatyti tikslų sorbcijos pusiausvyros nusistovėjimo laiką. Tirpalai centrifuguojami ar filtruojami, ir matuojama likusi filtrate teršalo koncentracija (C_i). Adsorbato, sorbuoto ant kietos fazės, koncentracija (A_i ar q_i) yra apskaičiuojama iš lygties:

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

Ši lygtis taip pat naudojama K_d išraiškos skaitiklio ir K_d vardiklio - C_i, pamatuoto tiesiogiai laboratorijoje, skaičiavimui:

$$K_d = \frac{V_w(C_0 - C_i)}{M_{sed} C_i}$$

K_d nustatymo metodų tikslumas buvo patikrintas palyginamuose matavimuose, kuriuose dalyvavo 9 laboratorijos [175]. Detalus K_d metodo aprašymas pateiktas publikacijoje [176].

K_d verčių nustatymui buvo naudojamas laboratorinio metodo (Pacific Northwest National Laboratory) K_d vertėms matuoti standartinis protokolas [90].

Sulaikymo faktorius (R_f) yra porų vandens greičio (v_p , cm/hr) ir teršalo greičio (v_c , cm/hr) santykis:

$$R_f = \frac{v_p}{v_c}$$

Porų vandens greitis yra apibūdinamas kaip nesorbujamo žymeklio greitis. K_d vertė gali būti apskaičiuota tiesiogiai iš sulaikymo faktoriaus (R_f) ir grunto savybių. Sulaikymo faktorius yra empirinis parametras ir dažniausiai naudojamas transporto modeliuose, cheminių sąveikų tarp radionuklido ir geologinių medžiagų paaiškinimui. Priklausomai nuo sąlygų, kurioms esant radionuklidas juda ir sąveikauja su geologine medžiaga, sulaikymo faktorius koreliuoja su pasiskirstymo koeficientu, taip pat apima porų dydį, grunto tankį.

Sulaikymo faktoriaus įvertinimui yra naudojamos įvairios formulės [177, 178].

$$R_f = \frac{n}{n_e} + \frac{K_d \rho_b}{n_e}$$

$$R_f = 1 + \frac{K_d \rho_b}{n_e}$$

$$R_f = 1 + \frac{K_d \rho_b}{n}$$

$$R_f = 1 + \frac{K_d \rho_b}{\theta}$$

Čia n - bendras poringumas (cm^3 porų/ cm^3 bendro tūrio), n_e - efektyvus poringumas (cm^3 porų/ cm^3 bendro tūrio), θ - tūrinis vandens kiekis surinkimo

zonoje (cm^3 vandens/ cm^3 bendro tūrio) ir ρ_b - tuščias tankis (g grunto/ cm^3 bendro tūrio).

Mūsų tyrimai buvo atlikti 25°C temperatūroje, mėginys suardomas ultragarsiniu metodu. Bendra cezio koncentracija tirpaluose - $2,30 \cdot 10^{-10}$ mol/l ir $6,80 \cdot 10^{-5}$ mol/l (tirpalai ženklini ^{134}Cs).

Plutonis žymekliniams eksperimentams paruoštas, išskiriant plutonio izotopus iš Černobylio dirvožemio, jo valymui naudoti trys jonų kaitos ciklai ir ekstrakcinės chromatografijos metodai. Paruoštas plutonio žymeklis standartizuojamas, naudojant ICP-MS ir alfa spektrometriją.

Pu(IV) naudojamas sorbcijos eksperimentuose, oksidacinio laipsnio grynumas nustatomas, vykdant ekstrakciją su 0,5 mol/l TTA, esant pH 0,5. Paprastai 96 ± 3 % bendro plutonio randama keturvalentiniame būvyje [57, 179, 180].

K_d vertėms nustatyti kiekvienas molio mėginys paruošiamas 1,0 g tiriamo molio talpinant į pasvertus, praplautus rūgštinti polipropileno centrifuginius indelius. Įvairių praskiedimų GV ir GVCV bei SLV ir SLVCV tirpalai, kurių pH kito nuo 5 iki 13, buvo filtruojami per $0,45 \mu\text{m}$ membranas. Į atitinkamus indelius pridedama po 10 ml šių tirpalų. Po to mėginiai maišomi ir tirpalai keičiami kiekvieną dieną, kol pH lieka pastovus pageidaujame verčių intervale. Nuo 1 iki 12 % plutonio ir nuo 5 iki 15 % americio adsorbavosi ant indų sienelių bandiniuose su geologinėmis medžiagomis. Pradinės Pu(IV) ir Am koncentracijos buvo pakoreguotos pagal šias frakcijas.

Po to, kai pH išlieka stabilus 48 val. ($\pm 0,1$ pH vieneto), pridedama Pu(IV) ir ^{241}Am žymeklių, kurių koncentracijos – $C(\sum\text{Pu}) = 1,11 \cdot 10^{-9}$ mol/l ir $C(\text{Am}) = 3,20 \cdot 10^{-11}$ mol/l. Skystis atskiriamas nuo kietos fazės centrifuguojant 20 minučių, esant skirtingam kontaktiniam laikui. Cs, Pu ir Am K_d vertės buvo nustatomos iš trijų bandinių serijų [181].

Plutonis tirpale ir geologinėje medžiagoje nustatomas po radiocheminio atskyrimo, naudojant ekstrakcinę chromatografiją.

2.10. Skirtingų oksidacijos laipsnių plutonio nustatymas

Šaltiškių molio (S), getito, magnetito ir hematito bandiniai buvo užpilti 0,1 ir 0,01 mol/l NaNO₃ tirpalais, nuplauti iki tam tikro pH (3,5-10). Po to mėginiai maišomi ir tirpalai keičiami kiekvieną dieną, kol pH lieka pastovus pageidaujamame pH verčių intervale (kietos ir skystos fazių tūrių santykis yra 1:1000). Tyrimai atlikti Ar atmosferoje, kontroliuojant deguonies kiekius sistemose ir nežymiai modifikuojant metodus, siekiant išvengti oksidacijos atliekamų procedūrų metu. Įdėti Pu/Am žymekliai: C(ΣPu)=1,10·10⁻¹⁰ mol/l; C(Am)=3,20·10⁻¹¹ mol/l. Praėjus 7 d. atskirta skysta fazė nuo kietos (4 ml skysčių-skysčių ekstrakcijai, 1 ml tirpalo pH matavimui ir 4 ml tirpalo bendram Pu kiekiui nustatyti). Pu oksidacijos laipsnio tyrimai buvo atlikti skystoje ir kietoje fazėje. Kietoje fazėje po desorbcijos (naudojant 3 mol/l HCl) tiriami Pu(III, IV), Pu(V) ir Pu(VI), o taip pat Pu(IV) buvo tiriamas lygiagrečiai atliekant skysčių-skysčių ekstrakciją.

Bandinio mineralizacijos metu į tirpalą pereina daug stabilių ir įvairių radioaktyvių cheminių elementų. Plutonio ir americio izotopus nuo matricos elementų ir kitų radionuklidų reikia atskirti radiochemiškai, taip pat atskirti juos vieną nuo kito, kadangi α – spektrometro skiriamoji geba yra apie 16 KeV ir jų spektrai persikloja.

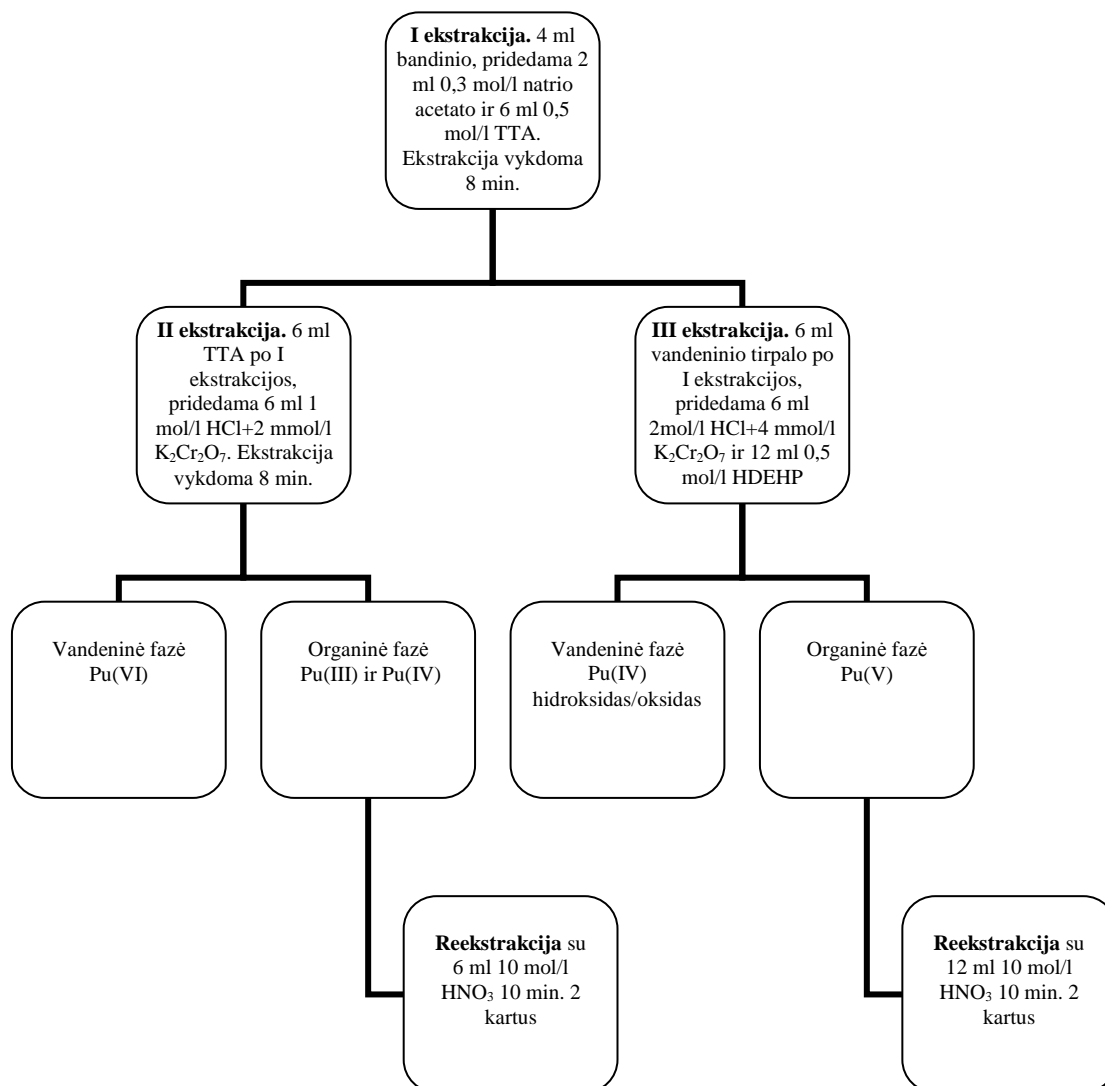
2.10.1. Skysčių-skysčių ekstrakcija

Pu ir Am oksidacijos laipsniai, naudojant Šaltiškių molį, getitą, magnetitą ir hematitą, atskiriami, naudojant 2 skysčių-skysčių ekstrakcijos schemas (2.8 ir 2.9 pav.).

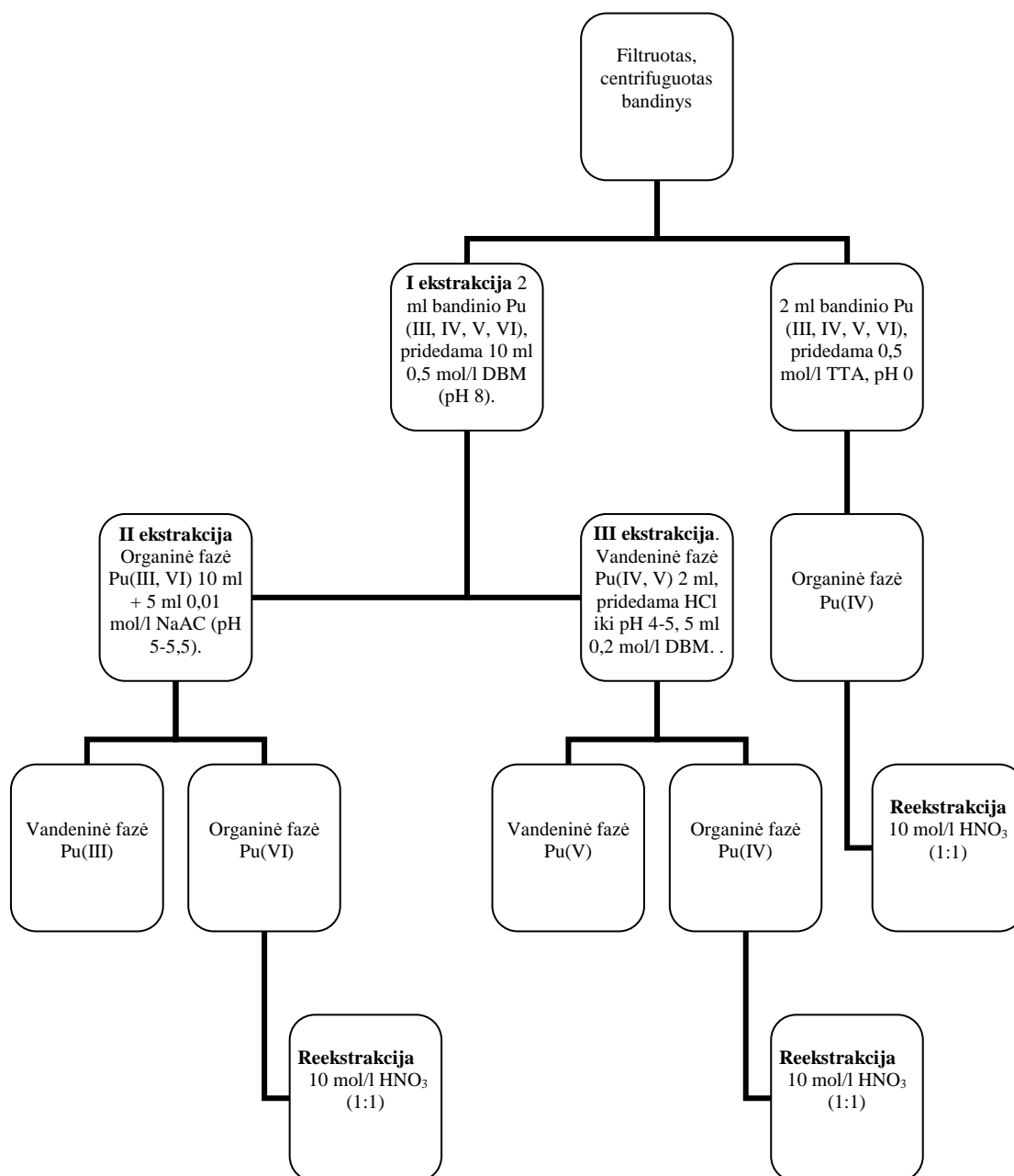
I schemeje (2.8 pav.) ekstrakcijai naudojamas 0,5 mol/l TTA (tenoyltrifluoracetonas) toluene, pridedant į mėginį 2 ml 0,3 mol/l natrio acetato, kurio pH 4,7, mėgintuvėlis intensyviai maišomas 8 min. ir atskiriamos dvi fazės. Po pirmojo etapo Pu(V) ir Pu(IV) hidroksidas/oksidai liko vandeniniame tirpale, o Pu(III), Pu(IV) ir Pu(VI) ekstrahavosi į organinę fazę. Antrai ekstrakcijai naudojama organinė fazė iš TTA ekstrakcijos, esant dichromatui. Įprastai 6 ml organinio tirpalo po pirmos ekstrakcijos maišoma su 6 ml tirpalo su 1 mol/l HCl + 2 mmol/l K₂Cr₂O₇. Mėgintuvėlis intensyviai

maišomas 8 min. ir atskiriamos fazės. Tokiomis sąlygomis, Pu(VI) ekstrahuojasi į vandeninį tirpalą, o Pu(III) ir Pu(IV) lieka organinėje fazėje. Trečiai ekstrakcijai naudojamas vandeninis tirpalas iš pirminės TTA ekstrakcijos. pH sumažinamas iki 0 ir įdedama dichromato. 0,5 mol/l HDEHP (di(2-etilheksil)fosforo rūgštis) tirpalas toluene naudojamas kaip ekstrahentas. 6 ml vandeninio tirpalo iš pirmos ekstrakcijos sumaišoma su 6 ml 2 mol/l HCl + 4 mmol/l $K_2Cr_2O_7$ tirpalo, kuris maišomas su 12 ml 0,5 mol/l HDEHP toluene. Mėgintuvėlis intensyviai maišomas 10 min. Trečioje ekstrakcijos pakopoje Pu(V) ekstrahuojamas į organinę fazę ir Pu(IV) hidroksidas/oksidai lieka vandeniniame tirpale.

Atliekant II ekstrakcijos schemą (2.9 pav.), tirpikliu naudojamas 0,5 mol/l ir 0,2 mol/l dibenzoilmetanas (DBM) toluene, tačiau šiuo atveju pradinis tirpalo pH turi būti 8. Naudojant šią schemą, atskiriami visi Pu oksidacijos laipsniai. Taip pat buvo atlikta lygiagreti ekstrakcija Pu(IV) atskyrimui, naudojant 0,5 mol/l TTA toluene, pradinis mėginio pH – 0.



2.8 pav. I skysčių-skysčių ekstrakcijos schema.

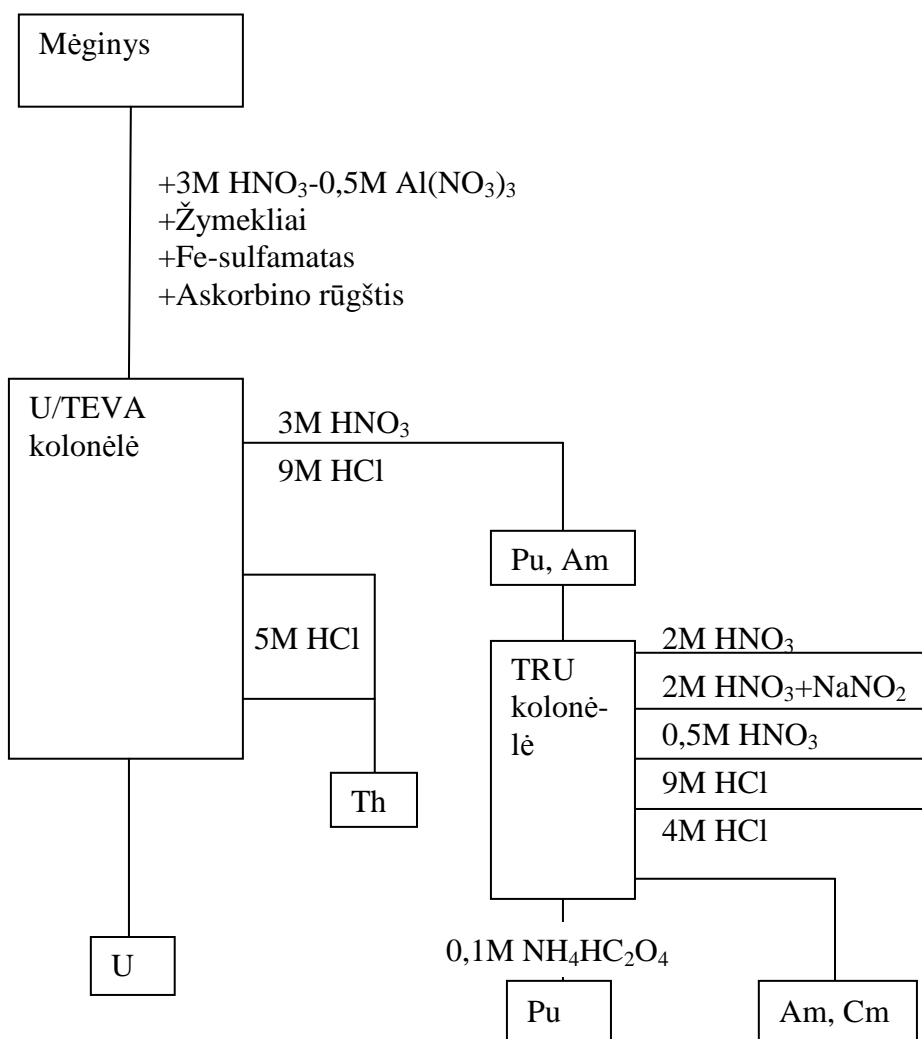


2.9 pav. II skysčių-skysčių ekstrakcijos schema.

Atlikus skysčių-skysčių ekstrakcijas, į bandinius dedami paruošti ^{242}Pu ir ^{241}Am žymekliai, po to Pu ir Am izotopai atskiriami, naudojant ekstrakcinės chromatografijos dervas U/TEVA ir TRU (gamintojas Eichrom Industries, USA).

2.11. Pu ir Am išskyrimas 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 nuo matricos. TRU derva skirta transuraninių elementų atskyrimui [182]. 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 2 mol/l azoto rūgšties + 0,1 mol/l natrio nitrito tirpalu, siekiant oksiduoti radionuklidus. 9 mol/l druskos rūgštis naudojama kolonėlėje pakeisti nitratų aplinką į chloridų. Americis kartu su kiuriu išplaunami iš kolonėlės 4 mol/l druskos rūgštimi [183, 184]. 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 ir americio izotopams matuoti. Pu ir Am nusodinami ant poliruotų nerūdijančio plieno diskų ir matuojami alfa spektrometro pagalba.



2.10 pav. Pu ir Am principinė išskyrimo schema.

2.12. Nuosekioji ekstrakcija

Cs, Pu ir Am pasiskirstymas geologinėje medžiagoje nustatytas, naudojant nuoseklios ekstrakcijos procedūrą. Naudojami ekstrahentai ir sąveikos sąlygos pateiktos 2.3 ir 2.4 lentelėse.

2.3 lentelė. Ekstrakcijos schema (1)

| Frakcija | Ekstrahentai | Geocheminė frakcija |
|----------|---|------------------------------------|
| F1 | 0,11 mol/l CH ₃ COOH | Pakaitinė, susijusi su karbonatais |
| F2 | 0,5 mol/l NH ₂ OH·HCl, pH 1,5, HNO ₃ | Redukuota, susijusi su oksidais |
| F3 | 8.8 mol/l H ₂ O ₂ + 1 mol/l CH ₃ COONH ₄ , pH 2, HNO ₃ | Oksiduota, susijusi su organika |
| F4 | 1:3 HNO ₃ : HCl | Liekana |
| F5 | Gama spektrometrija | Liekana |

Pakaitinis Cs ekstrahuojamas 1 mol/l $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ pH 5 CH_3COOH .

2.4 lentelė. Ekstrakcijos schema (2)

| Frakcija | Ekstrahentai | Geocheminė frakcija |
|----------|--|-------------------------------------|
| F1 | 0,44 mol/l CH_3COOH + 0,1 mol/l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ | Pakaitinė |
| F2 | 0,1 mol/l ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) | Susijusi su organika |
| F3 | pH 3 (0.175 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 mol/l $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) | Susijusi su amorfiniais oksidais |
| F4 | 3.33% Na ditionitas, 0,15 mol/l Na citratas + 0,05 mol/l cirtato buferis | Susijusi su kristaliniiais oksidais |
| F5 | 1:3 HNO_3 : HCl | Liekana |

2.13. Elektrocheminis nusodinimas

Sausas mėginio likutis tirpinamas keliuose mililitruose 0,4 mol/l $\text{HCl}/4,0\%$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ir pernešamas į elektrolizės celą. 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. Gauto plieninio disko su super-plonąja danga aktyvumas yra tiriamas α -spektrometru.

2.14. 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. ^{242}Pu ir ^{243}Am naudojami kaip vidiniai standartai. Spektrams apdoroti, analizuoti, Pu ir Am izotopų aktyvumui ir jų santykiui apskaičiuoti naudojama kompiuterinė (Emcaplus) programa. Matavimo paklaida - <10 %.

2.15. Gama spinduolių matavimas

^{134}Cs aktyvumai matuojami, naudojant švaraus 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, organizuotuose Riso Nacionalinės Laboratorijos (Danija). ^{134}Cs matavimo gama spektrometru neapibrėžtis $\leq 3\%$, Cs sorbcija ant centrifūginio indelio sienelių buvo mažesnė nei 2% .

2.16. Kokybės laidavimas ir valdymas

Alfa spektrometrinių matavimų kokybei užtikrinti buvo naudoti sertifikuoti standartiniai tirpalai: Isotrak, QSA Amersham International, AEA Technology UK, sertifikuoti NIST, USA standartai ir kalibracinis šaltinis kalibruotas RISO Nacionalinėje laboratorijoje. Alfa spektrometras kalibruotas, naudojant ($^{242}\text{Pu}/^{243}\text{Am}$) kalibracinį šaltinį No 19 (Riso Nacionalinė Laboratorija, Danija). Cheminė išėiga buvo įvertinta, naudojant standartinius ^{242}Pu AEA Technology Code PRP100020, Batch number: 94/242/34 (bendra aktyvumo koncentracijos paklaida $\pm 1,6\%$) ir ^{243}Am (AEA Technology Code ATP10020, Batch number: 95/243/47 (bendra aktyvumo koncentracijos paklaida $\pm 1,1\%$) tirpalus. Matavimų kokybės kontrolei užtikrinti buvo naudojami NIST standartai SRM 4357 ir SRM 4350B.

Išorinės kokybės kontrolei užtikrinti dalyvauta Tarptautiniuose palyginamuosiuose matavimuose organizuotuose RISO Nacionalinės Laboratorijos.

2.17. Nustatomų nuklidų aktyvumų koncentracijų skaičiavimai

Nustatomo nuklido aktyvumas skaičiuojamas pagal formulę:

$$\alpha_A = \frac{A_A}{m_a \cdot q} \cdot f_1 \cdot f_2 \cdot f_3 \cdot f_4$$

čia α_A - analitės aktyvumo koncentracija, A_A - aktyvumas ant nerūdijančio plieno disko, m_a - bandinio masė, q - santykis tarp šlapio ir sauso

bandinio, f_1 - analizės skilimo pataisa nuo paėmimo iki matavimų pradžios, f_2 - analizės skilimo pataisa per matavimo laiką t_G , f_3 - žymeklio skilimo pataisa, f_4 - žymeklio skilimo pataisa matavimo laiku t_G .

2.18. Radiocheminės išeigos skaičiavimas

Radiocheminė išeiga skaičiuojama:

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

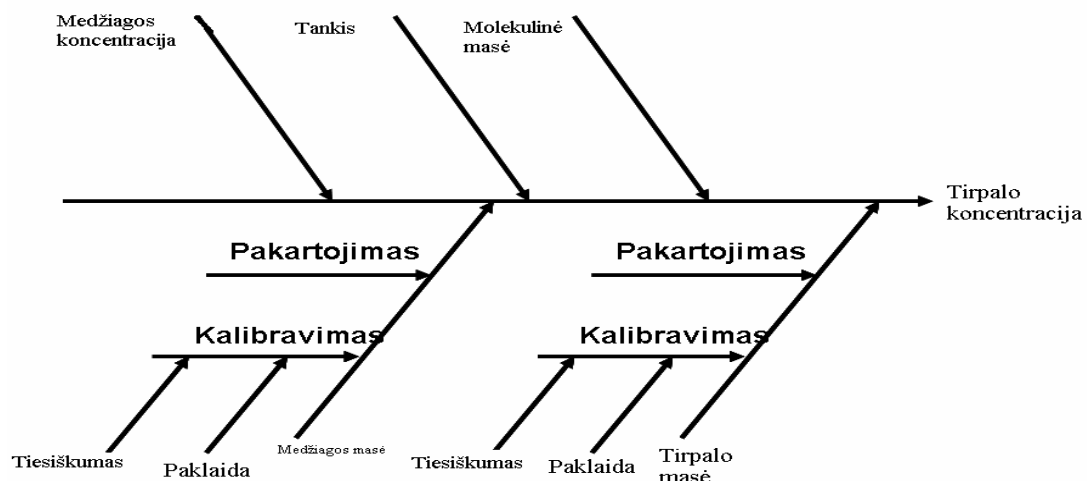
čia ε - alfa dalelių detektavimo efektyvumas, R_{GT} - skaičiavimo greitis matavimo laiku t_G , R_{BT} - tuščio bandinio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_G , c_{Tm} - patvirtinta žymeklio koncentracija, V_T - žymeklio tirpalo tūris.

2.19. Analizės rezultatų patikimumo įvertinimas

2.19.1. Neapibrėžties šaltiniai

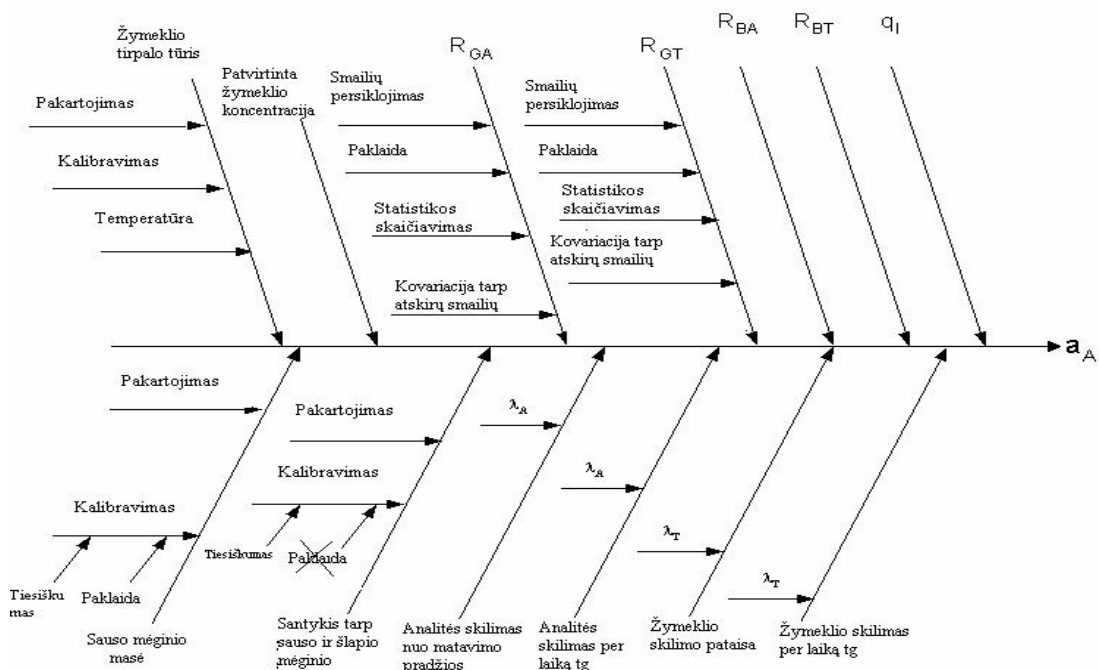
Neapibrėžties šaltinių įvertinimas branduoliniuose matavimuose yra labai svarbus žingsnis, norint užtikrinti pateikiamų duomenų kokybę.

Kiekvienas šių faktorių gali būti neapibrėžties šaltiniu (2.11 pav.)



2.11 pav. Pagrindiniai neapibrėžties šaltiniai.

Kiekvieną iš 2.11 paveiksle pateiktų veiksnių galima išskaidyti papildomai. 2.12 schemeje pateikiamos priežastys, kurios gali įtakoti neapibrėžtį.



2.12 pav. Veiksniai įtakojantys neapibrėžtį.

R_{GA} – mėginio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_G ; R_{GT} – žymeklio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_G ; R_{BA} – tuščio mėginio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_B ; R_{BT} – tuščio bandinio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_B ; q_I – izotopinis analitės užterštumo santykis žymeklyje; λ_A – analitės skilimo konstanta s^{-1} ; λ_T – žymeklio skilimo konstanta s^{-1} .

Mėginio skaičiavimo greičio neapibrėžtis:

$$u(R_{GA}) = \sqrt{\frac{R_{GA}}{t_G}}$$

Žymeklio skaičiavimo greičio neapibrėžtis:

$$u(R_{GT}) = \sqrt{\frac{R_{GT}}{t_G}}$$

Tuščio bandinio (analitės ir žymeklio) skaičiavimo greitis:

$$R_{BA} = \frac{\sum_{i=1}^n R_{BA,i}}{n} \longrightarrow u(R_{BA}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_{BA,i} - R_{BA})^2}{n-1}}$$

$$R_{BT} = \frac{\sum_{i=1}^n R_{BT,i}}{n} \longrightarrow u(R_{BT}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (R_{BT,i} - R_{BT})^2}{n-1}}$$

2.19.2. Neapibrėžties įvertinimas

Paskutinis etapas - gautų rezultatų analizė ir pilnos neapibrėžties įvertinimas. Norint įvertinti neapibrėžtį, reikia:

1. Nustatyti neapibrėžties šaltinius,
2. Išmatuoti ir įvertinti neapibrėžties dydį,
3. Apjungti atskiras neapibrėžtis į bendrą neapibrėžtį.

Radionuklidų savitieji aktyvumai [Bq/kg] skaičiuojami pagal formulę:

$$A = \frac{N}{\varepsilon \cdot \gamma \cdot t_s \cdot m \cdot K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4 \cdot K_5};$$

Čia N – pataisytas smailės plotas, ε – smailės energijos efektyvumas, t_s – efektinė matavimo trukmė [s], t_b – efektinė fono matavimo trukmė [s], m – mėginio masė [kg], γ – gama kvanto emisijos tikimybė, K_1 – pataisa dėl nuklido skilimo per laiko tarpą nuo mėginio paėmimo iki matavimo pradžios, K_2 – pataisa dėl skilimo mėginio matavimo laiku Δt , K_3 – pataisa dėl savosios sugerties matuojamame mėginyje lyginant su kalibravimo šaltiniu, K_4 – pataisa dėl impulsų praradimo atitiktinio sumavimo metu, K_5 – sutapties pataisa, nuklidams skylantiems pakopinių fotonų emisijos būdu.

N apskaičiuojamas pagal formulę:

$$N = N_s - \frac{t_s}{t_b} N_b;$$

Čia N_s – bendras impulsų skaičius tiriamojoje smailėje, N_b – „foninis“ impulsų skaičius tiriamojoje smailėje, t_s – matavimo trukmė [s], t_b – fono matavimo trukmė [s].

2.19.3. Neapibrėžties skaičiavimas

Dažniausiai matuojamas aktyvumas nėra lygus išmatuotai vertei. Radionuklido aktyvumas aplinkos bandiniuose yra daugelio dydžių funkcija.

Bendra standartinė neapibrėžtis gali būti apskaičiuota, naudojantis formule:

$$u_c(y(x_1, \dots, x_n)) = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right) \cdot (u(x_i))^2};$$

Kur $y(x_1, x_2, x_n)$ yra kelių dydžių x_1, x_2, x_n funkcija.

Kiekvieno kintamojo indėlis yra jungtinės neapibrėžties kvadratinė šaknis, išreikštas kaip standartinis nuokrypis padaugintas iš jungtinių dalinių išvestinių kvadratinės šaknies.

Aukščiau pateikta lygtis galioja tik tuo atveju, jeigu $u(x_i) \ll x_i$. Daugeliu atvejų ši lygtis naudojama, netgi jei sąlygos neatitinka anksčiau minėtų apribojimų.

$$a_A = \frac{c_T \cdot V_T \left[\frac{R_{GA} - R_{BA}}{R_{GT} - R_{BT}} \right]}{m_a \cdot q};$$

Čia a_A – analitės aktyvumo koncentracija, V_T – žymeklio tirpalo tūris, R_{GA} – mėginio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_G , R_{BA} – tuščio mėginio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_B , R_{GT} – žymeklio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_G , R_{BT} – tuščio bandinio skaičiavimo greitis matavimo laiku t_B , m_a – bandinio masė, q – santykis tarp šlapio ir sauso mėginio.

$$\frac{u_c(a_A)}{a_A} = \left\{ \left(\frac{u_c(A_A)}{A_A} \right)^2 + \left(\frac{u(m_a)}{m_a} \right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q} \right)^2 + \left(\frac{u(f_1)}{f_1} \right)^2 + \left(\frac{u(f_2)}{f_2} \right)^2 + \left(\frac{u(f_3)}{f_3} \right)^2 + \left(\frac{u(f_4)}{f_4} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

$$\text{kur } \frac{u_c(A_A)}{A_A} = \left\{ \left(\frac{u(c_T)}{c_T} \right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T} \right)^2 + \left(\frac{u(y)}{y} \right)^2 + \left(\frac{u(p_{\alpha,A})}{p_{\alpha,A}} \right)^2 + \left(\frac{u(p_{\alpha,T})}{p_{\alpha,T}} \right)^2 \right\}^{1/2}$$

Žymeklis

Tūris



Alfa emisija

$$y = \frac{R_{GA} - R_{BA}}{R_{GT} - R_{BT}} - q_l \text{ ir } u^2(y) = u^2\left(\frac{R_{GA} - R_{BA}}{R_{GT} - R_{BT}}\right) + u^2(q_l)$$

$$u^2\left(\frac{R_{GA} - R_{BA}}{R_{GT} - R_{BT}}\right) = \left(\frac{R_{GA} - R_{BA}}{R_{GT} - R_{BT}}\right)^2 \cdot \left[\left(\frac{u(R_{GA} - R_{BA})}{(R_{GA} - R_{BA})}\right)^2 + \left(\frac{u(R_{GT} - R_{BT})}{(R_{GT} - R_{BT})}\right)^2 \right]$$

$$\left(\frac{u(R_{GA} - R_{BA})}{(R_{GA} - R_{BA})}\right)^2 = \frac{u^2(R_{GA}) + u^2(R_{BA})}{(R_{GA} - R_{BA})^2}$$

$$\left(\frac{u(R_{GT} - R_{BT})}{(R_{GT} - R_{BT})}\right)^2 = \frac{u^2(R_{GT}) + u^2(R_{BT})}{(R_{GT} - R_{BT})^2}$$

III. EKSPERIMENTINIŲ TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Neorganinių sorbentų sorbcinės gebos ilgaamžių radionuklidų Cs, Pu ir Am iš skystų terpių tyrimas

Mūsų eksperimentuose buvo naudojami sintetiniai sorbentai (susintetinti Ukrainos Sorbcijos ir endoekologijos problemų institute) ir mūsų laboratorijoje susintetinti geležies oksidai bei natūralūs molio mineralai (Nr. 6; Nr. 7 ir Šaltiškių), kuriuose yra 14% montmorilonito. Tyrimų rezultatai išreikšti K_d vertėmis. Šių tyrimų metu buvo siekiama įvertinti įvairių sintetinių ir natūralių mineralinių medžiagų panaudojimo galimybę skystose teršalų terpėse, siekiant pašalinti ilgaamžius radionuklidus Cs, Pu ir Am (3.1 lentelė).

3.1 lentelė. Cs, Pu ir Am izotopų pasiskirstymo koeficientų (K_d) vertės, naudojant skirtingus sorbentus bei mineralus.

| Sorbentas | K_d Cs, ml/g** | K_d Pu, ml/g ** | K_d Am, ml/g ** |
|---|------------------|-------------------|-------------------|
| TiSi 17 | 15860 ± 550 | 4590 ± 110 | |
| TiSi 20 | 24180 ± 700 | | 5609 |
| TiSi 30 | 12570 ± 340 | 2870 ± 60 | 7216 |
| TiSi 32 | 8750 ± 230 | 1240 ± 30 | 270 ± 20 |
| TiSi 40(s) | 310 ± 10 | 1500 ± 40 | 12818 |
| TiSi 55 | 21160 ± 520 | 4030 ± 100 | 26636 |
| TiSi 57+58 | 7270 ± 140 | 2730 ± 70 | 905 ± 50 |
| TiSi 59 | 40470 ± 1100 | 2590 ± 60 | 9133 |
| TiSi 82-1(s) | 1460 ± 30 | 570 ± 30 | 2900 ± 100 |
| TiSi 82'-1 | 470 ± 15 | 1550 ± 70 | 6070 |
| TiSi 82-3 | 200 ± 10 | 2530 ± 100 | 3300 ± 120 |
| TiSi 84-3 | 640 ± 25 | 3570 ± 120 | 5670 ± 300 |
| TiSi 84-4 | 460 ± 20 | 400 ± 20 | 4050 ± 200 |
| TiSi 86-1 | 1180 ± 60 | 290 ± 10 | 6238 |
| TiSi 86-4 | 550 ± 20 | 2430 ± 100 | 1480 ± 60 |
| PSiZr | 144 ± 20 | 220 ± 10 | 110 ± 10 |
| Zr ₃ (PO ₄) ₄ | 381 ± 15 | 1520 ± 60 | 1030 ± 40 |
| ZrO ₂ | 6 ± 0,5 | 2640 ± 110 | 5609 |
| TiP 1,0 | 1790 ± 70 | 2080 ± 80 | 1790 ± 70 |

| | | | |
|--|------------|------------|-------------|
| TiP 1,5 | 1589 ± 50 | 2350 ± 55 | 470 ± 20 |
| TiP 2,0 | 2100 ± 60 | 1960 ± 60 | 50 ± 5 |
| MgFe(OH) _x *nH ₂ O | 725 ± 20 | 4025 ± 120 | 7940 ± 300 |
| 6 molis | 7860 ± 100 | 3570 ± 100 | 11160 ± 560 |
| 7 molis | 7528 ± 130 | 2470 ± 60 | 6070 ± 300 |
| Magnetitas | 30 ± 1 | 1450 ± 50 | 11670 ± 520 |

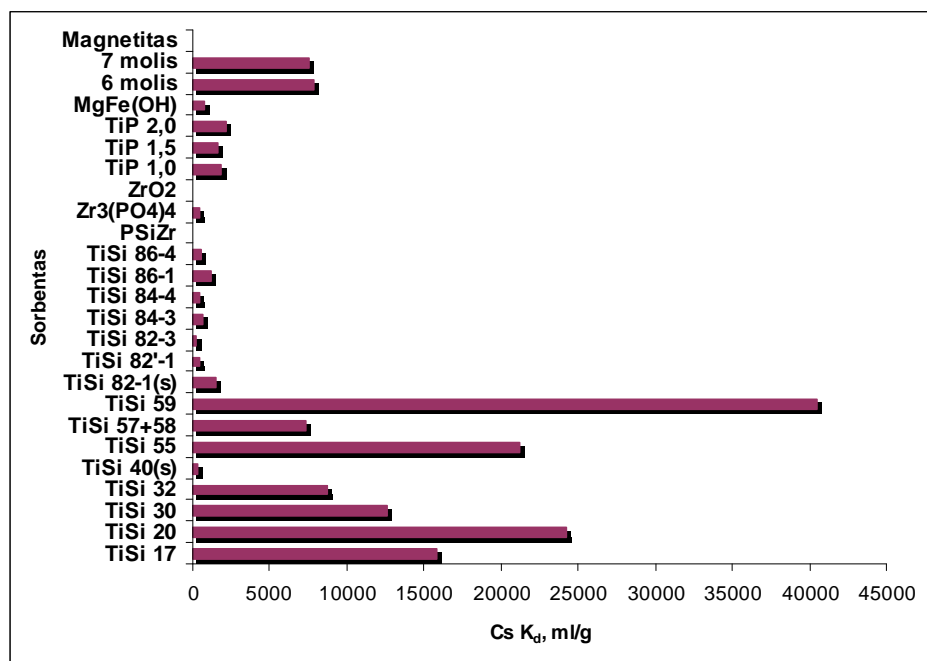
**Cs, Pu ir Am K_d vertės 0,1 mol/l NaNO₃ tirpale.

Šių tyrimų tikslas - išaiškinti neorganinių sorbentų panaudojimo galimybes branduolinių atliekų utilizavimui. Taip pat ištirta kita jų taikymo galimybė – radionuklidų pašalinimas iš natūralių vandenų galimo jų nutekėjimo į gamtinius rezervuarus atveju. Tokiais atvejais sorbentai turi būti atrankūs ir stabilūs baziniuose tirpaluose, kad galėtų efektyviai pašalinti Cs⁺, esant Na⁺ jonų pertekliui. Pagal turimas žinias, titano silikatai yra atrankiausia medžiaga [185]. Farmakozideritai taip pat yra tinkami naudoti, valant gruntinius vandenis ir kai kuriais vandens ruošos atvejais [186].

Kristaliniai titano silikatai labai atrankūs Cs⁺ jonams skystose terpėse su didele Na⁺ koncentracija. Kristalo karkase, pakeitus Ti atomą į Nb, labai pasikeičia minėtų jonų atrankumas. Nb atomų įterpimas karkase padidina Cs⁺ jonų sorbcijos gebą [152]. Daugelis šių medžiagų yra natrio titanatai (NaTi₂O₅H), titano silikatai su farmakoziderito struktūra, natrio nonatitanatai (Na₄Ti₉O₂₀*xH₂O) ir heteropolimetalai (M₁₂[Ti₂O₂][SiNb₁₂O₄₀]*16H₂O, M = Na, K). Mūsų tyrimuose naudoti amorfiniai titano silikatai sorbcinėmis charakteristikomis niekuo nenusileidžia kristalinės struktūros titano silikatams, kurie yra žymiai brangesni dėl sudėtingų sintezės sąlygų. Susintetinti neorganiniai amorfiniai sorbentai yra chemiškai labai stabilūs ir ypatingai atrankiai sorbuoja radiostroncį bei radioceziją net ir didelių Na⁺, Ca²⁺ ir Mg²⁺ koncentracijų tirpaluose.

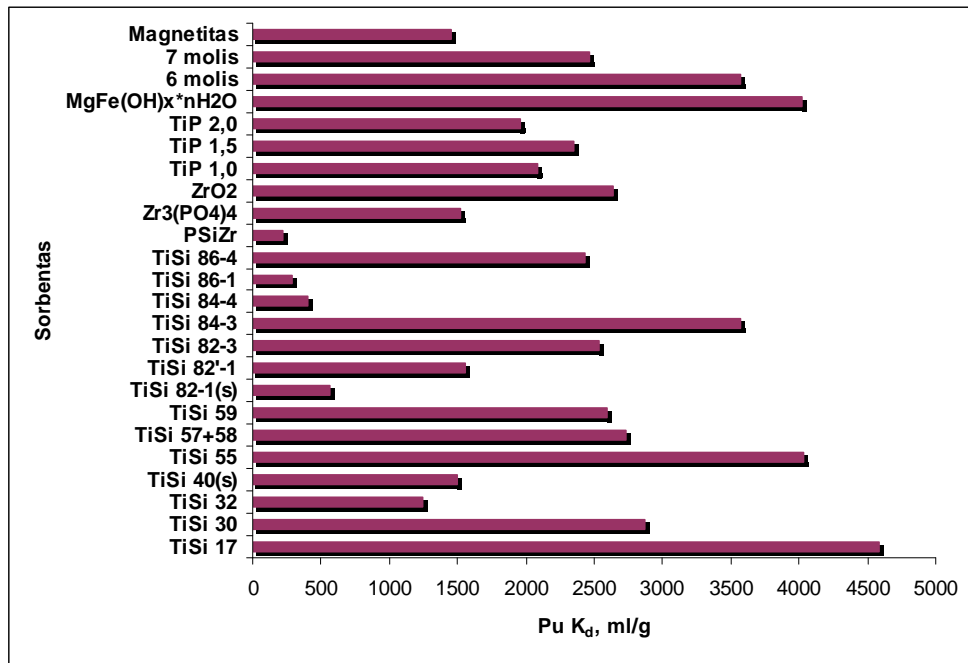
3.1 paveiksle pateiktos Cs K_d vertės neorganiniams sorbentams (eksperimentai atlikti 0,1 mol/l NaNO₃ tirpale, kurio pH = 7). Iš paveikslo matyti, kad sorbentas TiSi-59 pasižymi geriausia sorbcine geba, Cs K_d vertė yra didžiausia (40470 ml/g). Titano silikatai -20 ir -55 ¹³⁷Cs izotopus sorbuoja

panašiai, jų K_d vertės labai artimos viena kitai.



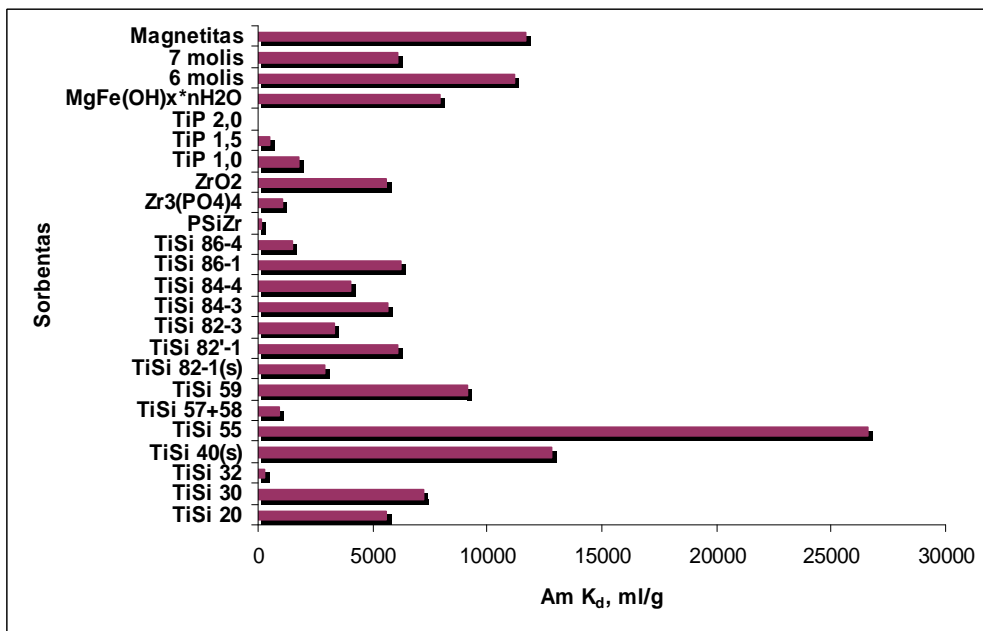
3.1 pav. Cs K_d vertės skirtingiems neorganiniams sorbentams.

Iš 3.2 pav. matyti, kad didžiausios Pu K_d vertės (4590 ml/g) gautos TiSi-17 sorbentui, sorbuojant plutonį iš 0,1 mol/l NaNO_3 tirpalų, kurie dažniausiai naudojami, modeliuojant branduolinio kuro išlaikymo baseino vandenį, šio tirpalo pH apie 7. Gautos didelės Pu K_d vertės lyginant su kitais sorbentais, gali būti paaiškinamos metilo grupės įvedimu į titano silikato struktūrą. Sorbentas TiSi-17 buvo susintetintas, naudojant kalio metilsilikatą ir vandenilio peroksidą. Tokio tipo sorbentai, turintys mezoporų struktūrą, gali palankiai sorbuoti didelio skersmens jonus.



3.2 pav. Pu izotopų K_d vertės skirtingiems neorganiniams sorbentams.

Pirminiai duomenys parodė, kad Am K_d vertės yra labai artimos Pu K_d vertėms. Iš 3.3 pav. matyti, kad sorbentui TiSi-55 gautos didžiausios Am K_d vertės (26636 ml/g) 0,1 mol/l NaNO₃ tirpale. Magnetito, molio Nr. 6 ir TiSi-40(s) Am K_d vertės labai panašios, sorbentai beveik vienodai sorbuoja Am izotopus skystose terpėse.

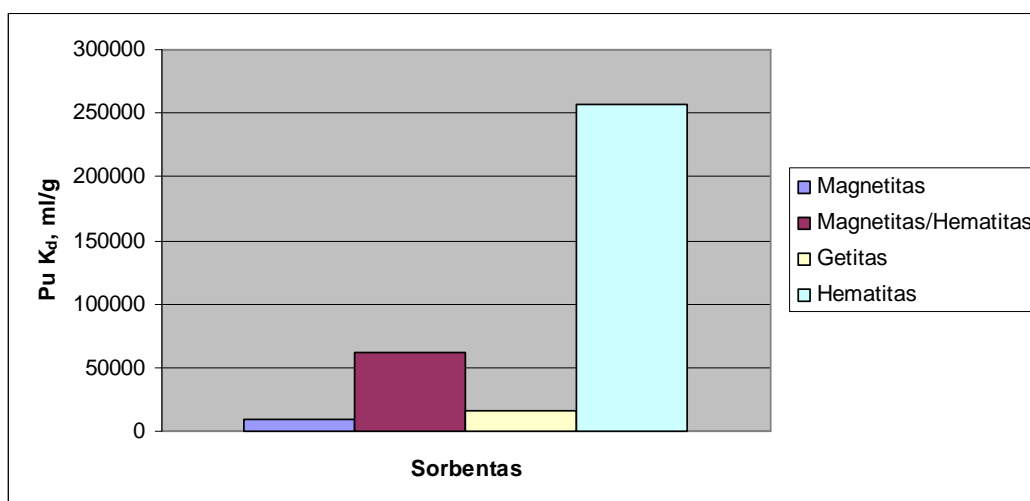


3.3 pav. Am izotopų K_d vertės skirtingiems neorganiniams sorbentams.

Preliminarūs Pu sorbcijos duomenys ant geležies oksidų pateikti 3.2 lentelėje. Matome, kad plutonio K_d vertės svyruoja nuo 9000 iki 257620 ml/g, o americio atveju - nuo 4750 iki 16260 ml/g ir šios vertės labai artimos natūraliems moliams. Magnetito/hematito mišinio K_d vertės didesnės ~7 kartus, lyginant su grynu magnetitu, sintetinis magnetito/hematito mišinys geriau sorbuoja plutonio izotopus.

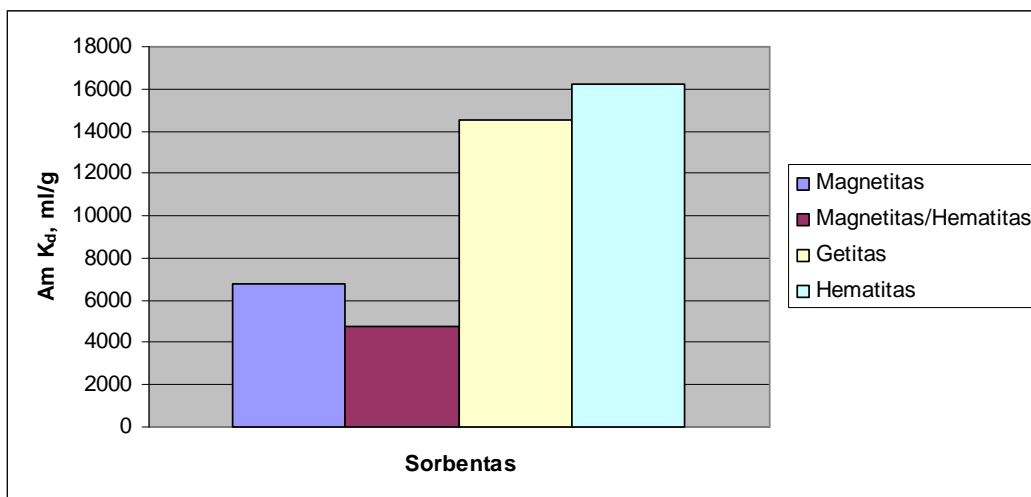
3.2 lentelė. Pu ir Am izotopų pasiskirstymo koeficientų (K_d) vertės, naudojant sintetinius geležies oksidus natūraliame gruntiniame vandenyje (GV4).

| Sorbentas | Pu K_d , ml/g | Am K_d , ml/g |
|----------------------|-----------------|-----------------|
| Magnetitas | 9000±400 | 6760±300 |
| Magnetitas/Hematitas | 61500±3000 | 4750±200 |
| Getitas | 15670±600 | 14530±700 |
| Hematitas | 257620±10000 | 16260±800 |



3.4 pav. Pu sorbcija gruntiniame vandenyje.

Pu pasiskirstymo koeficiento vertės kito ribose nuo 9000 iki 257620 ml/g. Didžiausia K_d vertė buvo gauta eksperimentuose su hematitu (257620). Eksperimentuose su magnetito ir hematito mišiniu $K_d=61500$ ml/g, o su getitu – 15670 ml/g. Mažiausia K_d vertė buvo gauta, tiriant magnetitą, ji yra 9000 ml/g.



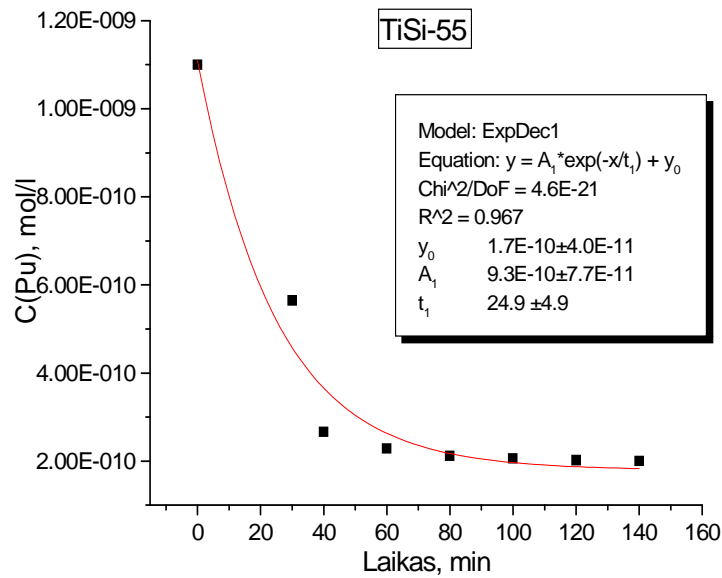
3.5 pav. Am sorbcija gruntiniame vandenyje.

Am K_d vertės kito ribose nuo 4750 iki 16260 ml/g. Didžiausia vertė gauta eksperimentuose su hematitu, o mažiausia - eksperimentuose su magnetito ir hematito mišiniu. K_d vertė tiriant getitą nežymiai skyrėsi nuo hematito, ji lygi 14530 ml/g. Eksperimentuose su magnetitu $K_d = 6760$ ml/g.

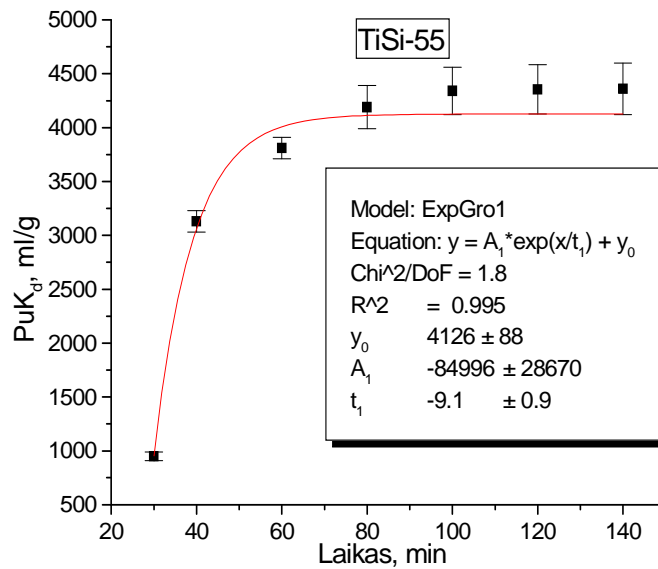
3.2. Neorganinių sorbentų sorbcinės gebos ir sorbcinės ilgaamžių radionuklidų kinetikos tyrimas

Plutonio sorbcijos ant neorganinių sorbentų kinetikos tyrimo duomenys parodė, kad pakanka trumpo laiko pusiausvyrai pasiekti (3.6-3.8 pav.). Pusiausvyra buvo pasiekta maždaug po 2 sorbcijos valandų. Gautiems duomenims buvo pritaikyta pirmos eilės kinetikos lygtis. Pusiausvyrinės Pu K_d vertės kito nuo 2500 iki 4130 ml/g tirtiems sorbentams: TiSi-17, TiSi-32, TiSi-55 ir TiSi-59.

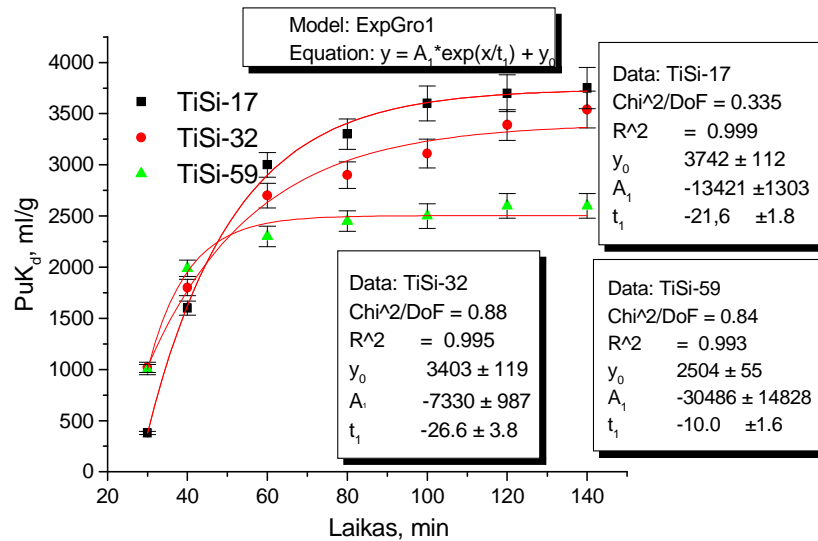
Iš 3.7 ir 3.8 pav. matyti, kad sorbentas TiSi-55 turi geriausią sorbcijos gebą, nes pasiekus pusiausvyrą Pu K_d siekia 4126 ml/g. Sorbentų sorbcijos gebą galime išreikšti šia Pu K_d verčių seka: TiSi-55 > TiSi-17 > TiSi-32 > TiSi-59. Iš 3.6 pav. matyti, kad Pu koncentracija tirpale eksponentiškai mažėja vykstant sorbcijai iš skystos terpės, tol kol pasiekiamą pusiausvyra.



3.6 pav. Pu koncentracijos tirpale priklausomybė nuo sorbcijos laiko TiSi-55 sorbentui.



3.7 pav. Pu K_d verčių priklausomybė nuo laiko TiSi-55 sorbentui.



3.8 pav. Pu K_d verčių priklausomybė nuo laiko sorbentams: TiSi-17, TiSi-32 ir TiSi-59, naudojant 0,1 mol/l Na NO₃ tirpalą.

Preliminarūs tyrimai buvo atlikti, siekiant nustatyti susintetintų neorganinių sorbentų sorbcijos gebą Cs, Pu ir Am elementams iš natūralaus gruntinio vandens, 0,1 mol/l NaNO₃ tirpalų. Didžiausios vertės buvo nustatytos gruntinio vandens – titano silikatų sorbentų sistemai. Gauti duomenys parodė, kad naudojant tuos pačius sorbentus ir 0,1 mol/l NaNO₃ tirpalą Cs K_d vertės kito nuo 30 iki $4,1 \times 10^4$ ml/g, Pu - nuo 2×10^2 iki $4,6 \times 10^3$ ml/g.

Gauti rezultatai rodo, kad titano silikatai veiksmingai pašalina Cs, Pu iš natūralių gruntinių vandenų. Reikėtų pažymėti, kad geresne sorbcijos geba ištiriams radionuklidams pasižymėjo titano silikatai, susintetinti naudojant titanilsulfatą, o sintezės metodas (nusodinimas ar zolių-gelių) nebuvo svarbus.

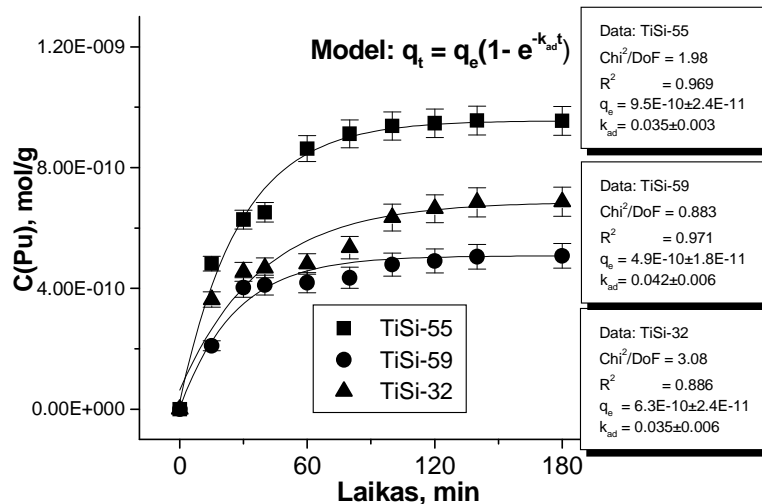
Palyginti didelės K_d vertės nustatytos, naudojant TiSi-17(SO₄) ir TiSi-55(Cl) sorbentus, o tai greičiausiai rodo, kad amorfiniai titano silikatai gali veikti kaip jonitai daugeliui nevienodų dydžių krūvių katjonų. Iš kitos pusės, didžiausios Pu K_d vertės nustatytos, naudojant sorbentą TiSi-17(SO₄) ir 0,1 mol/l NaNO₃ tirpalą, o tai galima paaiškinti metilo grupių įtaka, kurios buvo įvestos į titano silikato struktūrą, sintezės metu naudojant kalio metilsilikonatą

ir vandenilio peroksida. Esant šioms grupėms, susiformavo sorbentas turintis mezoporinę struktūrą, kuri yra tinkama didelių jonų sorbcijai.

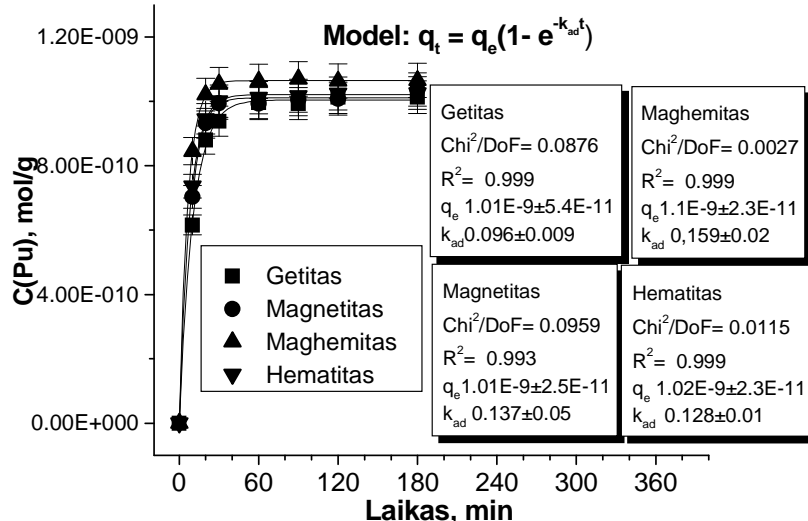
Kinetiniams Pu parametrams įvertinti buvo pritaikytas pseudo – pirmos eilės kinetinis modelis: $q_t = q_e(1 - e^{-k_{ad}t})$, kur q_t ir q_e yra Pu koncentracijos (mol/g) laiku t ir pusiausvyroje, o k_{ad} (min^{-1}) yra pseudo – pirmos eilės greičio konstanta. Geležies oksidų sorbcijos kinetiniai duomenys gerai atitiko pseudo – pirmos eilės modelį, q_e kito nuo $1,01 \cdot 10^{-9} \pm 5,4 \cdot 10^{-11}$ iki $1,10 \cdot 10^{-9} \pm 2,3 \cdot 10^{-11}$ mol/g, k_{ad} - nuo $0,096 \pm 0,009$ iki $0,156 \pm 0,020 \text{ min}^{-1}$, χ^2 - nuo 0,0027 iki 0,0959 ir R^2 – nuo 0,993 iki 0,999. Tačiau titano silikatų sorbentų atveju nebuvo gauta gero atitikimo. Naudojant sorbentus TiSi-17(SO₄), TiSi-32(SO₄), TiSi-55(Cl) ir TiSi-59(Cl) Pu K_d kito nuo $2,5 \times 10^3$ iki $4,1 \times 10^3$ ml/g.

Reikėtų pažymėti, kad titano silikatų sorbentai yra porėtos medžiagos, kurių porų dydžiai yra nuo 0,8 iki 1,5 nm ir jų sorbcijos geba tirtiems radionuklidams priklauso nuo jų struktūrinių parametru. Be to, modifikuojant titano silikatų paruošimo metodus, galima pakeisti jų mikrostruktūrą ir poringumą.

Pu K_d vertės kito nuo $4,8 \times 10^3$ iki $1,6 \times 10^4$ ml/g, o tuo tarpu Am K_d - nuo 9×10^3 iki $2,6 \times 10^5$ ml/g sistemoje geležies mineralai – natūralus gruntinis vanduo. Šios vertės buvo artimos gautoms, tiriant natūralų molį [3, 187]. Pu K_d verčių padidėjimas ~7 kartus buvo nustatytas magnetito/hematito mišiniui, lyginant su grynu magnetitu, ir sumažėjimas 4 kartus, lyginant su gryno hematito K_d vertėmis. Nepaisant to, susintetinti magnetito/hematito mišiniai turi magnetinių savybių ir palyginti didelę Pu sorbcijos gebą. Todėl jie gali būti naudojami Pu atskyrimui.



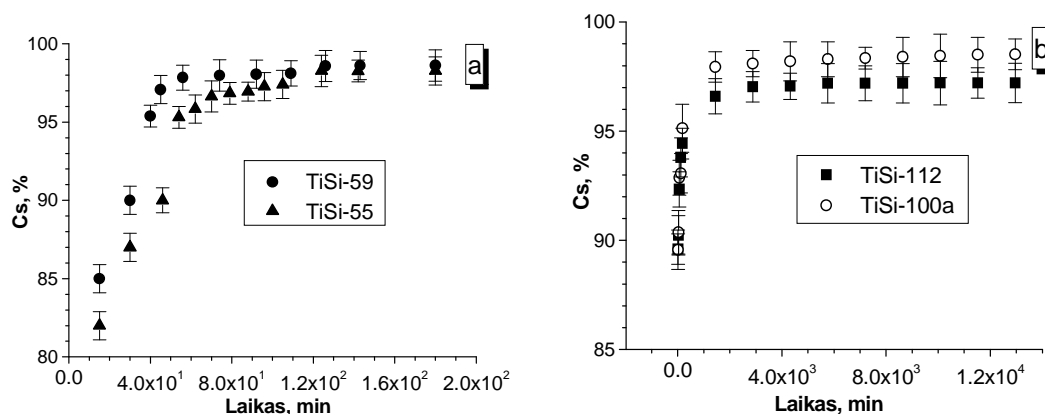
3.9 pav. Pu(IV) sorbcijos ant titano silikatų kinetika (0,1 mol/l NaNO₃ tirpalas, pH 6,08 – 7,02 ±0,06, kietos : skystos fazių santykis 1 : 1000 g/ml).



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

Sorbcijos kinetika yra svarbus sorbentų parametras, atspindintis jų veiksmingumą ir sąnaudas. Kinetiniai duomenys keturiems sorbentams pateikiami 3.11 paveiksle. Geresni sorbcijos parametrai buvo nustatyti sorbentų TiSi-112 ir TiSi-100a, kai 90% Cs buvo pašalinta per pirmąsias 10 min. Šiuos geresnės sorbcijos parametrus galima paaiškinti jų struktūra. Cs

kinetikos duomenys naudojant TiSi-55(Cl) parodė, kad Cs jonų difuzija į mezoporinę sorbento matricą yra apribota. Pu sorbcijos kinetikos tyrimai parodė greitesnę Pu sorbciją ant geležies oksidų negu titano silikatų sorbentų.



3.11 pav. Cs sorbcijos ant titano silikatų kinetika (0,1 mol/l NaNO₃ tirpalas, pH 5,6 – 6,2 ±0,1, kietos : skystos fazių santykis 1: 1000 g/ml).

Skyriaus išvados

Gauti rezultatai parodė, kad didžiausia sorbcijos geba tirtiems radionuklidams pasižymėjo titano silikatai, susintetinti naudojant TiOSO₄, o sintezės metodas (nusodinimas ar zolių-gelių) nebuvo svarbus. Magnetitas ir molio mineralai pasižymėjo geresne Am sorbcija. Didžiausios Pu K_d vertės ir geresnė Pu sorbcijos kinetika buvo nustatyta sintetiniams geležies oksidams. Pu K_d verčių padidėjimas ~7 kartus naudojant magnetito/hematito mišinį palyginus su grynu magnetitu parodo, kad šis sorbentas veiksmingai pašalina Pu ir yra perspektyvus, šalinant jį iš užterštų tirpalų. Literatūroje radionuklidų, skilimo produktų ir transuraninių elementų gerties (įskaitant ²⁴¹Am ir ²³⁶Pu) K_d vertės iš 0,1 mol/l NaNO₃ tirpalo kito Am nuo 7,1 x 10⁴ iki 3,2 x 10⁶ ml/g ir Pu kito nuo 1,5 x 10⁴ iki 6,7 x 10⁴ g/ml panašiomis sąlygomis [188]. Publikuotos Cs K_d vertės, gautos naudojant kristalinius titano silikato sorbentus, kito nuo 8,9 x 10⁵ iki 9 x 10⁵ ml/g [189, 190]. Nors titano silikatų sorbentai buvo susintetinti švelniomis sąlygomis ir naudojant pigesnes medžiagas, tačiau jie pasižymėjo artima sorbcijos geba ištirtiems radionuklidams. Reikėtų pažymėti, kad metodikos keitimas, ruošiant titano silikatų sorbentus, suteikia daug

galimybių keisti jų mikrostruktūrą ir poringumą. Galima sakyti, kad nepaisant mažesnės titano silikatų sorbentų, paruoštų zolių-gelių metodu, gerties gebos, jie turi tam tikrų pranašumų, palyginti su smulkių miltelių titano silikatų sorbentais.

3.3. Molių kaip dirbtinių ir natūralių barjerų parametrų apibūdinimas

3.3.1. Cs, Pu ir Am K_d verčių kaita

Cs, Pu ir Am K_d vertėms nustatyti buvo paimta molių, parinktų paviršinės saugyklos Lietuvoje dirbtiniams barjerams, pavyzdžiai iš Galilaukės aikštelės (moreninis priemolis) ir pramoninio Šaltiškių karjero (triaso molis), taip pat eksperimentams naudoti vandenys: sintetinis lietaus vanduo (SLV), gruntinis vanduo (GV), sintetinis lietaus-cementinis vanduo (SLVCV) ir gruntinis-cementinis vanduo (GVCV) (2.2 lentelė). Vidutinės Cs, Pu ir Am K_d vertės, gautos iš trijų bandinių serijų, pateiktos 3.3 lentelėje.

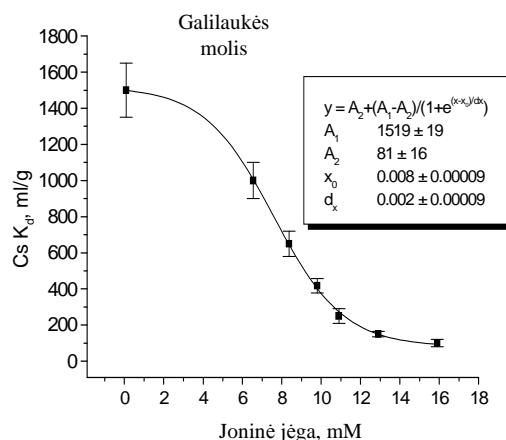
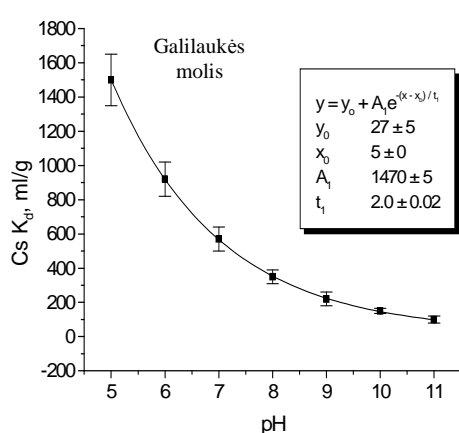
3.3 lentelė. Cs, Pu ir Am pasiskirstymo koeficientai K_d .

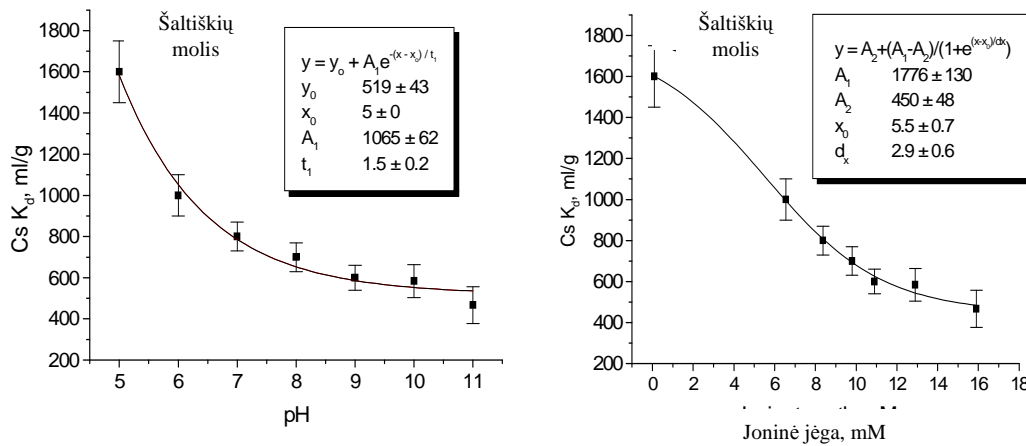
| Naudotas vanduo | Pasiskirstymo koeficientas K_d , ml/g | | | | | |
|--|---|------------------|------------------|-----------------|----------------|----------------|
| | Galilaukės molis | | | Šaltiškių molis | | |
| | Cs | Pu | Am | Cs | Pu | Am |
| Sintetinis lietaus vanduo (SLV) | 1500± 110 | 140000± 11000 | 160000± 14000 | 1600± 100 | 20000± 1700 | 30000± 3000 |
| Gruntinis vanduo (GV1) | 9700± 900 | 120000± 9000 | 120000± 10000 | 8400± 800 | 15000± 1200 | 15000± 1400 |
| Sintetinis lietaus-cementinis vanduo (SLVCV) | 1100± 70 | 140000± 10000 | 180000± 15000 | 1400± 800 | 20000± 1600 | 80000± 7000 |
| Gruntinis-cementinis vanduo (GVCV) | 450± 30 | 80000± 6000 | 110000± 9000 | 500± 40 | 21000± 1700 | 64000± 5000 |

Nustatytos Cs K_d vertės atitinka vertes pateiktas įvairiuose moksliniuose straipsniuose ir kinta nuo 450 iki 9700 ml/g. Didžiausios K_d vertės buvo nustatytos natūraliam gruntiniam vandeniui, Šaltiškių molis pasižymėjo didele Cs sulaikymo geba. Lietaus ir gruntinio vandens sąveikos su cementu metu, NaOH, KOH ir vėliau $\text{Ca}(\text{OH})_2$ padidina supančio tirpalo pH (iki 10-13) ir K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ jonų koncentracijas. Cs sulaikymas gali sumažėti dėl jo

konkuravimo su minėtais ištirpusiais katijonais. Įvairių molių tipams Cs konkurencinės pakaitos reakcijos paprastai turi skirtingą pobūdį, pavyzdžiui, kaolinitui nustatyta tokia tvarka: $\text{Na}^+ \geq \text{Ca}^{2+} = \text{H}^+ = \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ \geq \text{Cs}^+$, tačiau ilitui ji iš esmės skiriasi: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+ = \text{Cs}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ [191].

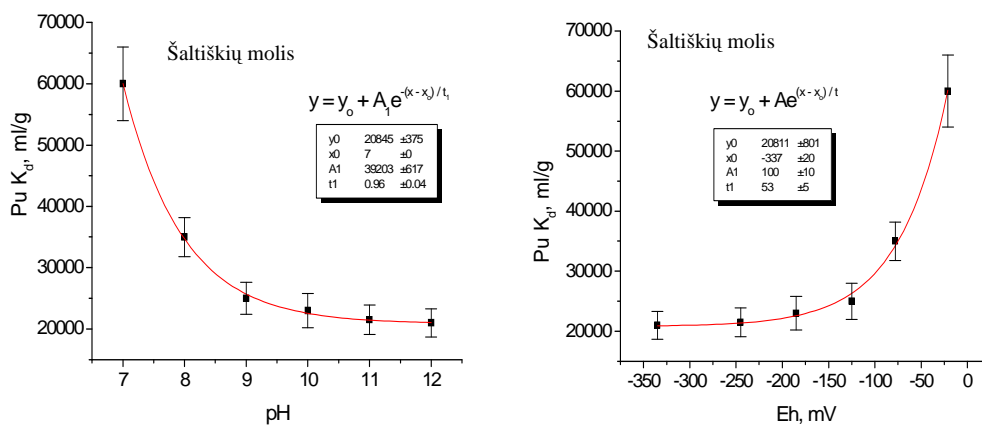
Cs K_d verčių priklausomybės nuo tirpalų pH ir joninės jėgos pateiktos 3.12 paveiksle. Manoma, kad tiek lietaus, tiek gruntinio vandens pH ir cheminė sudėtis gali kisti natūraliomis sąlygomis priklausomai nuo sąveikos su įvairaus praskiedimo cemento tirpalais laiko. Atlikti sorbcijos eksperimentai parodė laipsnišką Cs K_d verčių mažėjimą dėl K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ jonų koncentracijų didėjimo vandeninėje fazėje. Taip pat buvo nustatyta, kad nuo 25 iki 37 % grįžtamai sorbuoto cezio gali pereiti į supantį tirpalą pirmą sorbcijos eksperimento savaitę. Desorbuoto cezio kiekis koreliavo su K^+ koncentracija pradiniuose tirpaluose, naudotuose sorbcijos eksperimentuose. Todėl manome, kad K^+ gali konkuruoti su Cs dėl atspurusių briaunų vietų (ABV) ir tokiu būdu sumažinti negrįžtamai sorbuoto cezio kiekį.

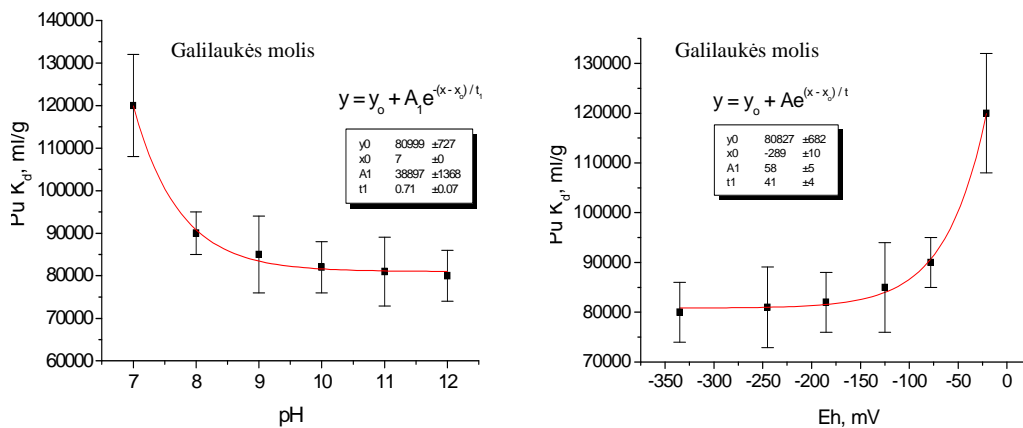




3.12 pav. Cs pasiskirstymo koeficiento K_d priklausomybė nuo pH bei joninės jėgos skirtingo praskiedimo sintetinio lietaus-cemento vandenyje (SLVCV).

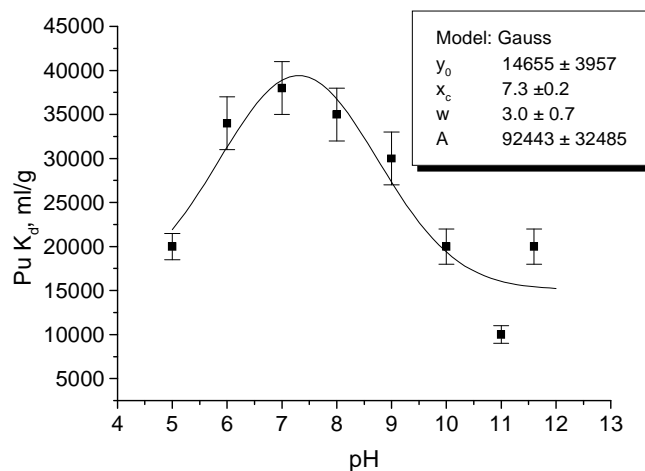
Pu oksidacijos laipsnių skirtumai ir kitimai vandeninėje fazėje įtakoja Pu K_d verčių kitimą. Eksponentinis Pu K_d verčių mažėjimas, didėjant vandeninės fazės pH, buvo stebimas abiejų molių atveju. Geresnė Pu sorbcija (didesnės K_d vertės) ant Galilaukės molio mineralų greičiausiai gali būti įtaka molio mineraloginės sudėties (3.13 pav.).





3.13 pav. Pu pasiskirstymo koeficiento K_d priklausomybė nuo pH bei Eh skirtingo praskiedimo cemento vandenyje.

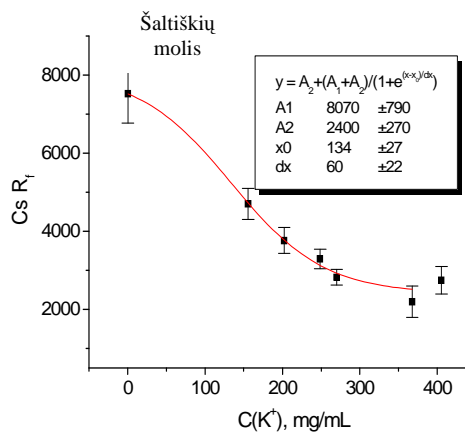
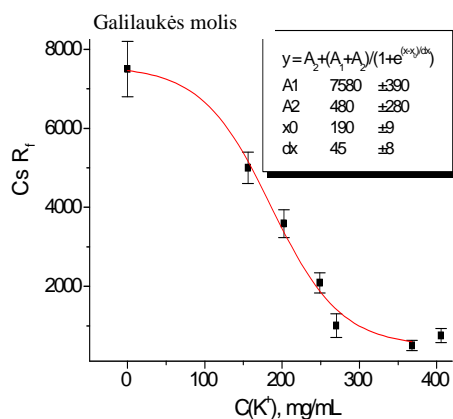
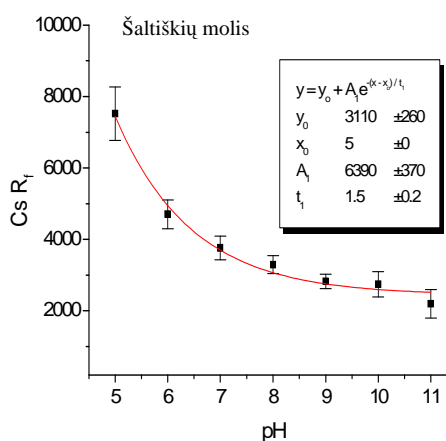
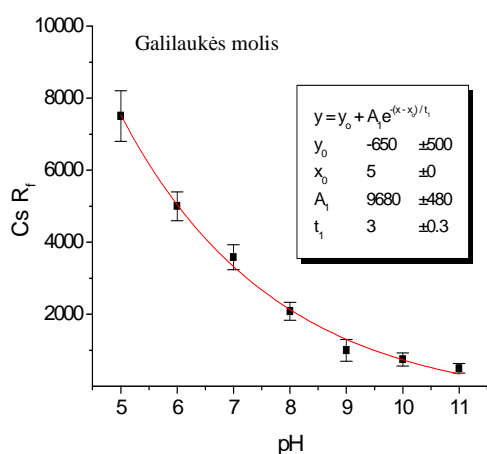
Sorbcijos eksperimentuose buvo naudojamas Pu(IV). Kai eksperimentas buvo atliktas naudojant SLVCV tirpalus ir triaso molį, Pu K_d vertės kito nuo 38000 iki 10000 ml/g. Didžiausios vertės nustatytos, esant pH 6-8. Pu kiekio sumažėjimą redukuotoje frakcijoje gali įtakoti karbonatinių kompleksų susidarymas, esant pH 10-12.

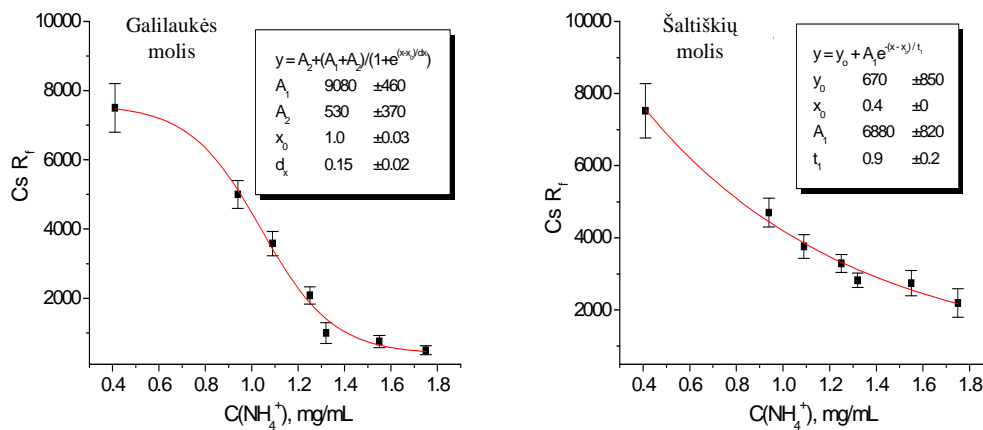


3.14 pav. Pu K_d verčių kaita priklausomai nuo pH ($C(\sum Pu) = 1,11 \cdot 10^{-9}$ mol/l).

Cs sulaikymo faktoriai R_f neprisotintomis tirpalo sąlygomis buvo apskaičiuoti, naudojant gautas K_d vetes ir molio savybes [159]. R_f yra porų

vandens greičio (v_p , cm/hr) ir radionuklido greičio (v_c , cm/hr) santykis: $R_f = v_p / v_c$. Cs sulaikymo faktorių (lietaus vandens eksperimentuose) priklausomybės nuo pH verčių ir K^+ , NH_4^+ jonų koncentracijų pateiktos 3.15 paveiksle. Cs R_f vertės mažėja eksponentiškai, didėjant pH vertėms ir NH_4^+ jonų koncentracijai (Šaltiškių molui). Kitais avejais buvo gautas sudėtingesnis mažėjimas, atitinkantis sigmoidinę (Bolcmano) kreivę.

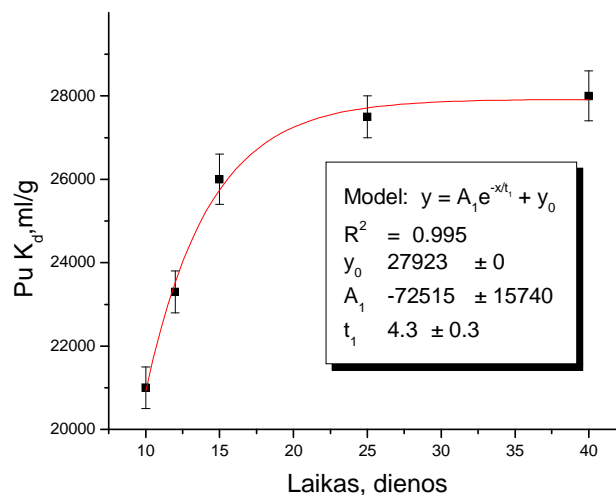




3.15 pav. Cs sulaikymo faktorių (lietaus vandens eksperimentuose) priklausomybės nuo pH verčių ir K^+ , NH_4^+ jonų koncentracijų.

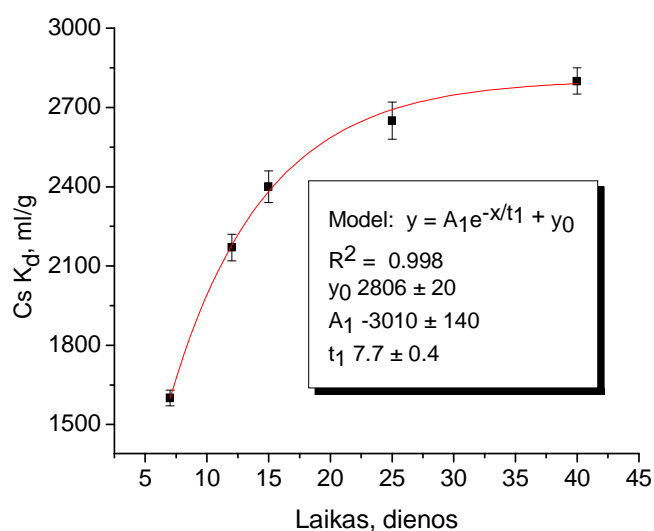
3.3.2. Pu ir Cs sorbcijos kinetiniai tyrimai

3.16 paveiksle pateikta Pu K_d verčių kaita laike. Ši priklausomybė nuo laiko nustatyta, naudojant Šaltiškių molį Nr. 6 ir gruntinį vandenį (GV1). Tyrimai rodo, kad pusiausvyrinėms sąlygoms pasiekti reikia gana daug laiko, o patikimam radionuklidų sulaikymo vertinimui reikalingi kinetiniai sorbcijos-desorbcijos eksperimentai.



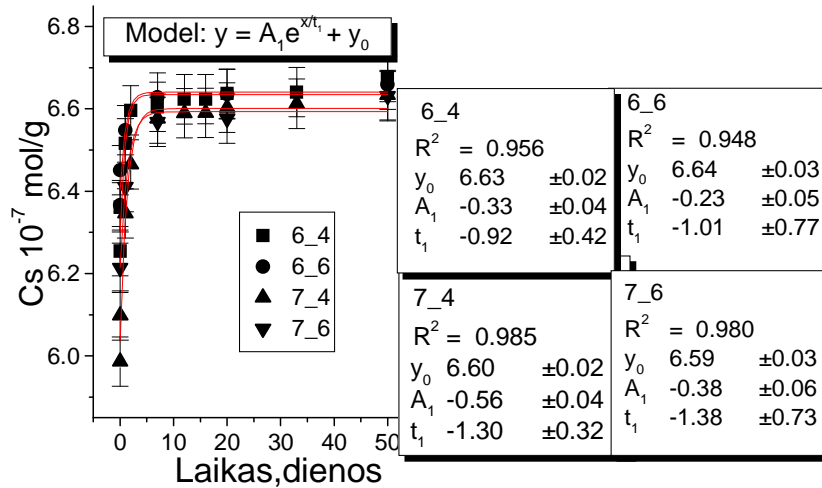
3.16 pav. Pu K_d verčių priklausomybė nuo laiko, molis Nr. 6, gruntinis vanduo (GV1), $C(\sum Pu) = 1,11 \cdot 10^{-9}$ mol/l.

Eksperimentuose naudoti triaso moliai savo sudėtyje turėjo ilito/muskovito mineralų ir šiuo atveju galima atranki Cs sorbcija ant žėručiui būdingų atspurusių briaunų vietų (ABV). Esant šarminėms sąlygoms (pH 11-13), tikėtinos mažos K_d vertės, tačiau palyginamai mažos K_d vertės nustatytos eksperimentuose, naudojant sintetinį lietaus vandenį (SLV), parodė, kad vandenilio jonų padidėjimas gali įtakoti Cs sulaikymą. Laikui bėgant, stebėtas Cs K_d verčių augimas (3.17 pav.) [181]. Tai galima būtų interpretuoti kaip atrankią Cs sorbciją ant ilito mineralo.



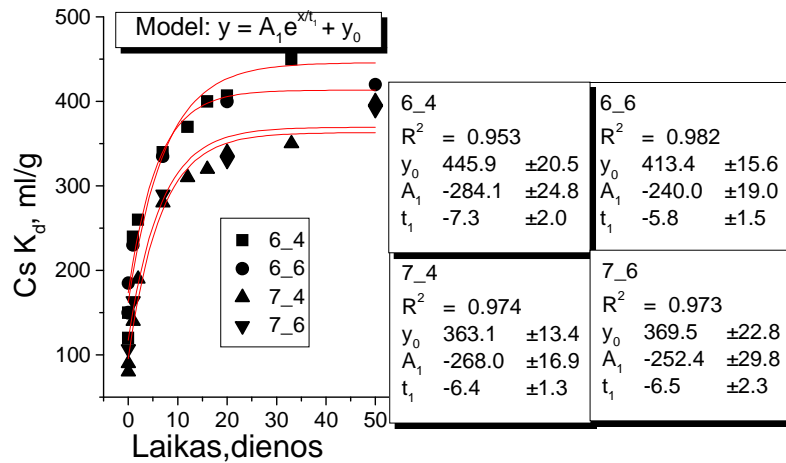
3.17 pav. Cs K_d verčių priklausomybė nuo laiko, molis Nr. 6, SLV, $C(\text{Cs}) = 2,30 \cdot 10^{-10}$ mol/l.

Cs sorbcijos ant molio mineralų kinetikos eksperimentai buvo atlikti, naudojant Šaltiškių molį Nr. 6 ir Nr. 7 ir gruntinį vandenį Nr. 4 ir Nr. 6 (mėginių žymėjimas: 6_4, 6_6, 7_4, 7_6, 3.18 pav.). Praėjus vienai dienai nuo sorbcijos pradžios, visais keturiais atvejais, buvo stebima labai greita Cs sorbcija ant molio mineralų.



3.18 pav. Cs sorbcijos ant molio mineralų priklausomybė nuo laiko (Šaltiškių moliai Nr. 6 ir Nr. 7, gruntinis vanduo Nr. 4 ir 6, $C(\text{Cs}) = 6,80 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

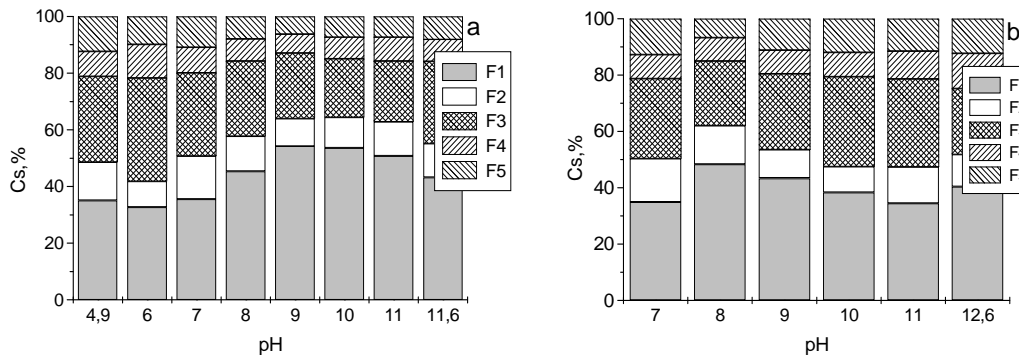
Cs K_d verčių priklausomybės (esant didelėms Cs koncentracijoms $C(\text{Cs}) = 6,80 \cdot 10^{-5}$ mol/l) nuo Šaltiškių molių (6 ir 7) ir gruntinių vandenų (4 ir 6) kontakto laiko pateiktos 3.19 pav. Nustatytos Cs K_d vertės kito nuo 80 iki 470 ml/g. Žymiai didesnės K_d vertės gautos, naudojant molį Nr. 6, ir gruntinį vandenį Nr. 6, kurio sudėtyje yra mažiau jonų. Tačiau šiek tiek didesnės K_d vertės gautos atliekant eksperimentus su moliu Nr. 6 ir gruntiniu vandeniu Nr. 4 (3.19 pav. 6_4). Tai būtų galima paaiškinti skirtingu Cs sorbcijos atrankumu $\text{Cs}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Na}^+ - \text{K}^+$ daugiakomponentėje sistemoje. Gruntinio vandens cheminės sudėties pasikeitimas iš esmės susietas su Ca^{2+} ir Na^+ padidėjimu, o K^+ koncentracija abiejuose gruntinio vandens tirpaluose yra praktiškai vienoda ir Cs sorbcijos neįtakoja, nors atrankumo koeficientas minėtiems jonams gali skirtis net 10 kartų. Didžiausi atrankumo koeficientai nustatyti sistemai $\text{Cs}^+ - \text{Ca}^{2+}$, o mažiausi - $\text{Cs}^+ - \text{K}^+$. Be to, atrankumo koeficientų didėjimas didėjant elektrolito koncentracijai parodė, kad Cs mainų vyksmai nebuvo idealūs sistemoms $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ ir $\text{Cs}^+ - \text{K}^+$.



3.19 pav. Cs K_d verčių priklausomybė nuo laiko (Šaltiškių moliai Nr. 6 ir Nr. 7, gruntinis vanduo Nr. 4 ir 6) ($C(Cs) = 6,80 \cdot 10^{-5}$ mol/l).

3.3.3. Cs pasiskirstymas geologinėje medžiagoje

Nuosekliosios ekstrakcijos eksperimentų metu naudotų molių liekanoje buvo gautas nedidelis kiekis negrižtamai sorbuoto cezio (3.20 pav.).

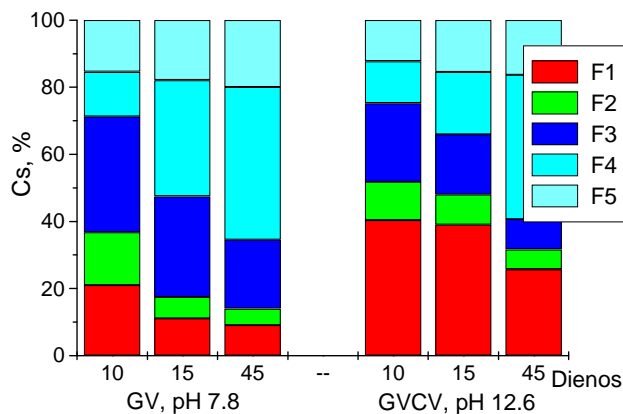


3.20 pav. Cs pasiskirstymas frakcijose po 10 dienų kontakto: F1 - pakaitinė ir susijusi karbonatais, F2 - redukuota (susijusi su Fe/Mn oksidais), F3 - oksiduota (susijusi su organika), F4, F5 - liekana, a) SLVCV, b) GVCV, $C(Cs) = 2,30 \cdot 10^{-10}$ mol/l.

Dabartiniu metu pripažinta, kad Cs migracija aplinkoje ribojama jo specifinės sorbcijos ant žėručio tipo molio mineralų (pvz., ilito), o tokie parametrai kaip pH ir organinė medžiaga vaidina nedidelį vaidmenį Cs

adsorbicijoje. Iš tikrųjų pėdsakiniai ilito kiekiai gali efektyviai imobilizuoti ceziją, netgi esant dideliame organinių medžiagų kiekiui (iki 80 %) grunte ir dugno nuosėdose [192], esant nedidelėms koncentracijoms, būdingoms tolimai zonai. Eksperimentų metu buvo nustatytos trijų tipų ^{137}Cs sorbcinės vietos dugno nuosėdų ir molio mineraluose: (1) paviršinės ir plokštuminės sorbcinės vietos, iš kurių ^{137}Cs gali būti lengvai desorbuojamas, (2) sorbcija ant pleištnių vietų, kur ^{137}Cs kaitos reakcijos apribotos erdvėje artimo Cs katijono dydžio ir krūvio, (3) tarpfluoksninės vietos, iš kurių ^{137}Cs sunkiai desorbuojamas ir gali būti laikomas “fiksotu”. Cs rastas pakaitinėje ir susietoje su karbonatais frakcijoje (3.20 pav., F1) gali būti laikomas prisijungusiu prie paviršiaus, plokštuminių ir pleištnių vietų, nuo kurių jis gali būti desorbuotas NH_4^+ jonais. Liekanoje esantis Cs yra specifiškai sorbuotas ir stipriai prisijungęs prie molio mineralų (3.20 pav., F4), taip pat ir fiksuotas (3.20 pav., F5) juose. Skirtingai nei kiti sunkieji metalai, Cs nesorbuojamas geležies hidroksidų ir nesuformuoja sąsėdos su jais. Be to, Cs^+ , kaip ir kiti šarminiai elementai, sudaro tirpius karbonatus. Tirpale Cs yra nežymiai sulaikomas kalcito, nes jo joninis skersmuo žymiai viršija Ca^{2+} skersmenį. Didžiausias pasiskirstymo koeficientas nustatytas K^+ ($K_d = 10^{-3}$ ml/g) gali būti naudojamas viršutinės Cs^+ susijungimo su kalcitu ribos įvertinimui. Organiniai junginiai, nepaisant jų didelės kaitos talpos, negali konkuruoti dėl Cs su atrankiomis sorbcijos vietomis ant molio mineralų. Taigi, karbonatų, geležies oksidų ir organinių junginių sluoksnis ant mineralų dažniausiai gali tarnauti kaip tarpinė fazė, pakaitiniam Cs difunduojant link molio mineralo dalelių šerdies. Pakaitinio Cs desorbicija nuo molio mineralų gali būti apribota minėtų sluoksnių [35].

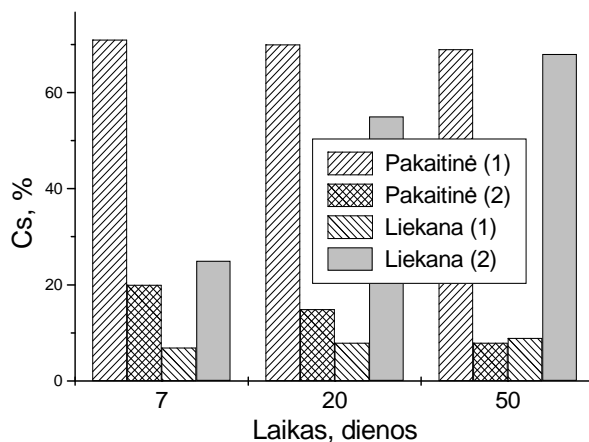
Cs susijungusio su pakaitinėmis frakcijomis (F1) kiekio sumažėjimas buvo stebimas po 45 dienų sorbcijos (3.21 pav.). Reikia paminėti, kad panašūs rezultatai buvo gauti, atliekant kinetinį eksperimentą (375 dienos), kai karbonatų sluoksniai įtakojo ^{134}Cs sorbciją iš jūros vandens į dugno nuosėdas [193, 194].



3.21 pav. Cs pasiskirstymo frakcijose priklausomybė nuo laiko (Šaltiškių molis, F1 - pakaitinė ir susijusi karbonatais, F2 - redukuota (susijusi su Fe/Mn oksidais), F3 - oksiduota (susijusi su organika), F4, F5 - liekana, $C(Cs) = 2,30 \cdot 10^{-10}$ mol/l).

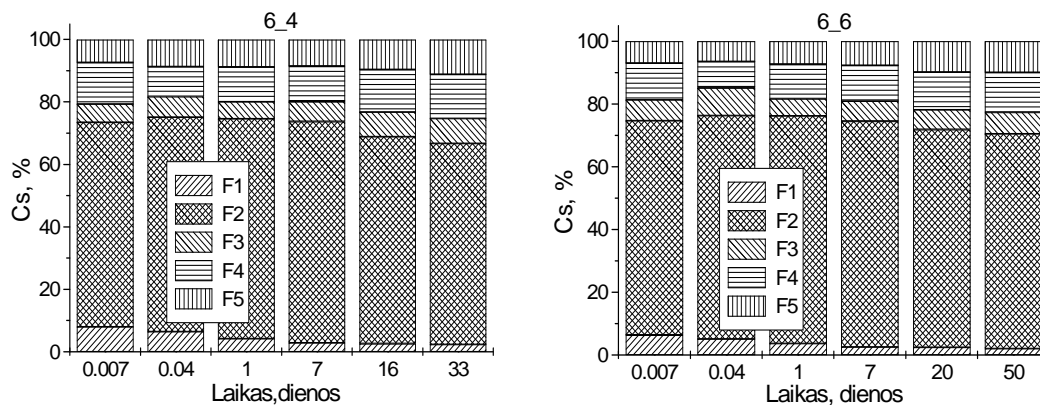
Nuosekliosios ekstrakcijos tyrimai naudojant skirtingas Cs koncentracijas ($C(Cs) = 6,80 \cdot 10^{-5}$ mol/l ir $C(Cs) = 2,30 \cdot 10^{-10}$ mol/l) parodė, kad cezio koncentracijų kitimas gruntiniuose vandenyse įtakojo jo pasiskirstymą ant molio mineralų (3.22 pav.) [187]. Didelį dėmesį taip pat reikia atkreipti į cezio sorbcines vietas, iš kurių jis gali būti lengvai desorbuotas (pakaitinė frakcija) ir į kitas sorbcines vietas, iš kurių gali būti sunkiai desorbuotas (rūgštyje tirpi ir liekana). 3.22 paveiksle pateiktos sorbuoto Cs vidutinės vertės abiejose frakcijose esant didelėms ir mažoms Cs koncentracijoms. Cs kiekio mažėjimas pakaitinėje frakcijoje (3.22 pav., pakaitinė frakcija (2)), ir didėjimas likutinėje frakcijoje (3.22 pav., liekana (2)) buvo nustatytas eksperimentų metu, naudojant mažą Cs koncentraciją, kai tuo tarpu jokių Cs sorbcijos pokyčių nebuvo pastebėta, esant didelei jo koncentracijai (3.22 pav., pakaitinė (1) ir liekana (1)). Tai galima paaiškinti skirtingomis cezio sorbcijos vietomis. Žėručio ir ilito mineralai turi giminingų Cs sorbcinių vietų, o silikatų, tokių kaip smektitai, sorbcinės vietos pasižymi mažesniu giminingumu Cs jonams. Tirtas molis savo sudėtyje turėjo daugiau smektito mineralų nei ilito. Tačiau net ir pėdsakiniai ilito kiekiai gali sorbuoti Cs, esant mažoms jo

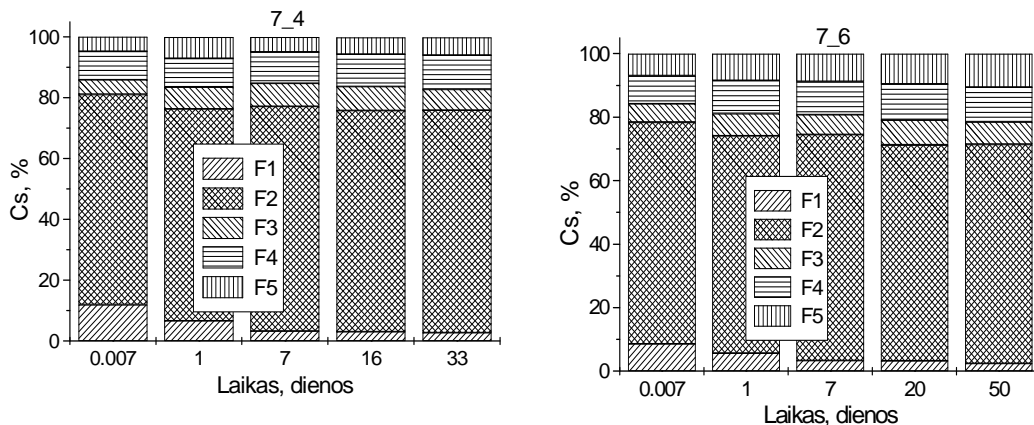
koncentracijoms. Eksperimentuose naudojant didelę Cs koncentraciją pastebėta, kad beveik visas Cs sorbavosi ant smektitų, kurių sorbcinės vietos pasižymi mažesniu atrankamu Cs jonams.



3.22 pav. Cs pasiskirstymas apykaitinėje frakcijoje ir liekanoje priklausomai nuo laiko, esant skirtingoms Cs koncentracijoms (1) $C(Cs)=6,80 \cdot 10^{-5}$ mol/l ir (2) $C(Cs)=2,30 \cdot 10^{-10}$ mol/l.

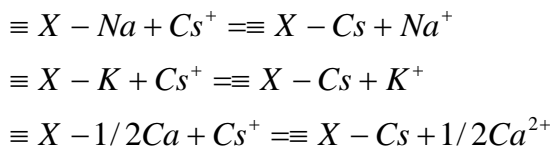
Duomenys, gauti sorbcijos-desorbcijos eksperimentų metu, buvo naudojami Cs sorbcijos vyzkmų modeliavimui. Cs dinamikos modeliavimui gali būti naudojami dėžutiniai modeliai. Kinetinis 4 dėžučių modelis (3.24 pav.) buvo naudojamas aprašyti katijonų mainų vyksmus trijose skirtingo atrankumo vietose. Sorbcijos vietos apibūdinamos nuosekliosios ekstrakcijos duomenimis (3.23 pav.)





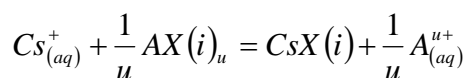
3.23 pav. Cs pasiskirstymo frakcijose priklausomybė nuo laiko (Šaltiškių moliai Nr. 6 ir Nr. 7, gruntinis vanduo Nr. 4 ir 6) F1 - gruntinis vanduo, F2 - pakaitinė ir susijusi karbonatais, F3 - redukuota (susijusi su Fe/Mn oksidais), F4 - oksiduota (susijusi su organika), F5 liekana ($C(Cs) = 6,80 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$).

Pagrindinės Cs^+ mainų reakcijos daugiakomponentėje sistemoje gali būti išreikštos šiomis lygtimis:



čia X – molio mineralų paviršinės vietos.

Cs^+ jonų mainai su silikatais ir molio mineralais dažniausiai išreiškiami lygtimi [195, 196]:



čia u yra jonų valentingumas A ; $AX(i)_u$ ir $CsX(i)$ yra A^{u+} ir Cs^+ mainų fazės junginiai, $Cs_{(aq)}^+$ ir $A_{(aq)}^{u+}$ yra vandeniniai junginiai. Cs pasiskirstymo koeficiento K_d vertės gaunamos pagal:

$$K_d = \frac{[CsX(i)]}{[Cs_{(aq)}^+]}$$

Cs^+ mainių greitis yra:

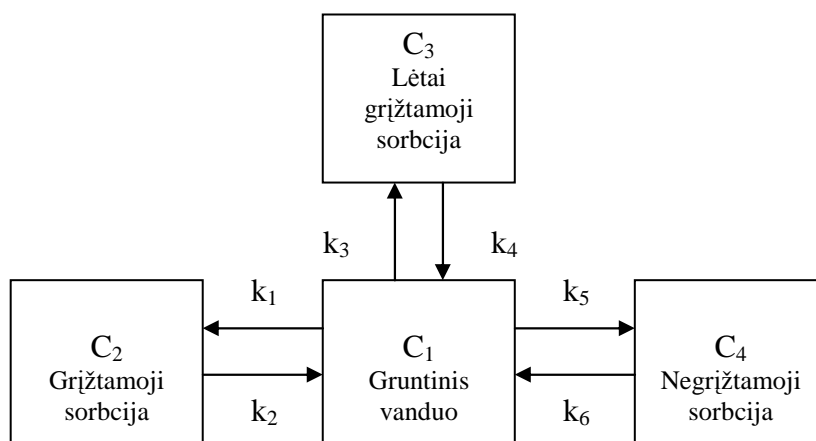
$$\frac{d[Cs_{(aq)}^+]}{dt} = -k_1 [Cs_{(aq)}^+] [AX(i)_u]^{1/u} + k_{-1} [A_{(aq)}^{u+}]^{1/u} [CsX(i)]$$

Tariant, kad tai yra pirmo laipsnio reakcija, esant pusiausvyrai, tariamoji pusiausvyros konstanta K_{ap} apskaičiuojama:

$$K_{ap} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[A_{(aq)}^{u+}]^{\frac{1}{u}} [CsX(i)]}{[Cs_{aq}^+][AX(i)_u]^{\frac{1}{u}}}$$

čia k_1 ir k_{-1} yra tiesioginės ir grįžtamosios reakcijų konstantos; $Cs_{(aq)}^+$ yra Cs koncentracija vandeninėje fazėje (mol/ml) ir $CsX(i)$ yra Cs sorbuoto ant pakaitinių vietų (i) koncentracija (mol/g).

Cs, kuris sorbavosi ant pirmo tipo sorbcinių vietų (2 dėžutė, radionuklido koncentracija C_2), galima apibūdinti kaip grįžtamai sorbuotą ant molio mineralų, o Cs kiekis buvo nustatytas iš pirmos nuoseklosios ekstrakcijos pakaitinės frakcijos (F2, 3.23 pav.). Cs, sorbavęsis ant antrojo tipo sorbcinių vietų (3 dėžutė, radionuklido koncentracija C_3), gali būti apibūdinamas kaip lėtai grįžtamai sorbuotas Cs, kurio desorbcija į tirpalą labai priklauso nuo oksidacijos-redukcijos vyksmų tiriamoje sistemoje. Lėtai grįžtamai sorbuoto Cs kiekis nustatomas nuoseklosios ekstrakcijos metu (F3 ir F4 frakcijos, kuriose paprastai radionuklidai susijungę su oksidais ir organinėmis medžiagomis) (3.23 pav.). Cs, kuris sorbavosi ant trečiojo tipo sorbcinių vietų (4 dėžutė, radionuklido koncentracija C_4) gali būti apibūdinamas kaip iš dalies ir/arba pilnai negrįžtamai sorbuotas Cs, kurio kiekis buvo apskaičiuotas iš likutinės nuoseklosios ekstrakcijos frakcijos (F5, 3.23 pav.). Sorbcinių vietų apibrėžimas yra gana santykinis dėl natūralių geologinių heterogeninės kilmės medžiagų, kurių sudėtyje yra įvairių skirtingo atrankumo sorbcinių vietų. Sorbcinės vietos buvo apibūdintos, remiantis desorbcijos geba ir bendromis žiniomis apie Cs sorbciją ant molio mineralų.



3.24 pav. Kinetinio 4-dėžučių modelio schema.

Kinetinės 4-dėžučių modelio lygtys:

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1C_1 + k_2C_2 - k_3C_1 + k_4C_3 - k_5C_1 + k_6C_4$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1C_1 - k_2C_2$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_3C_1 - k_4C_3$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_5C_1 - k_6C_4$$

čia C_1 - radionuklido koncentracija tirpale, C_2 - grįžtamai sorbuoto Cs koncentracija, C_3 - lėtai desorbuojamo Cs koncentracija, C_4 - negrįžtamai sorbuoto Cs koncentracija, ir k_1 - k_6 yra tiesioginių ir grįžtamų reakcijų konstantos.

3.4 lentelė. Cs sorbuoto ant grįžtamų (1), lėtai grįžtamų (2) ir fiksuotų (3) sorbcinių vietų tariamosios pusiausvyros konstantos.

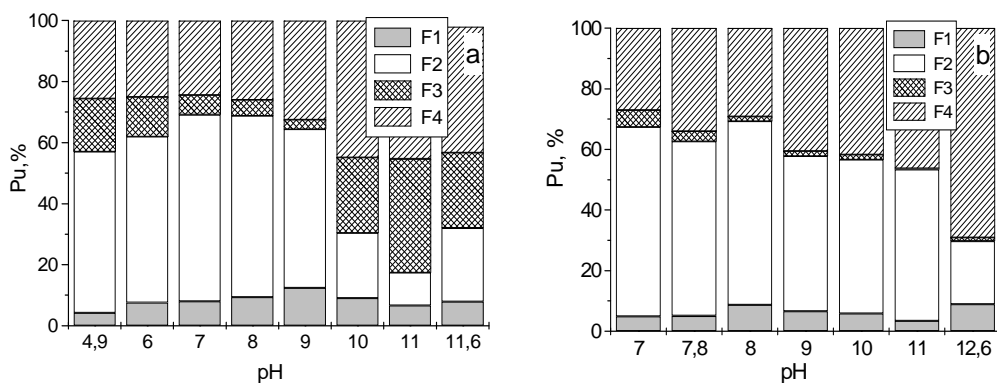
| Sorbcinė vieta | Molis Nr.6, GV4 | Molis Nr.6, GV6 | Molis Nr.7, GV4 | Molis Nr.7, GV6 |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 1 | 18,6 | 26,4 | 18,2 | 23,4 |
| 2 | 5,3 | 6,7 | 4,5 | 6,1 |
| 3 | 2,6 | 3,0 | 1,3 | 3,1 |

Mes bandėme aprašyti sudėtingus Cs sorbcijos procesus ant gamtinių molio mineralų, kuriuose yra grįžtamosios sorbcijos ir atspurusių briaunų

vieta, o taip pat ir sorbcijos vieta, turinčių geležies ir organinių medžiagų plėvelių (lėtai grįžtamos vietos). Kinetinės 4-dėžučių modelio lygtys buvo integruotos ir pritaikytos eksperimentiniams rezultatams, gautiems iš kinetinių eksperimentų. Kinetinės lygtys buvo integruotos, taikant Bader ir Deuffhard metodą [197], o gautos tiesioginės ir grįžtamosios reakcijų konstantos buvo panaudotos pusiausvyros konstantoms apskaičiuoti. Pusiausvyros konstantos kito nuo 1 iki 26, o didžiausios konstantos nustatytos grįžtamosioms vietoms. Didelis Cs kiekis grįžtamojoje frakcijoje rodo galimą radionuklidų patekimą į tirpalą ir tai yra Cs kiekis, kuris bus pernešamas. Taigi, žinios apie tariamas pusiausvyros konstantas yra svarbios, nes K_d vertės yra labai sudėtingos daugelio parametrų funkcijos.

3.3.4. Plutonio ir americio pasiskirstymas geologinėje medžiagoje

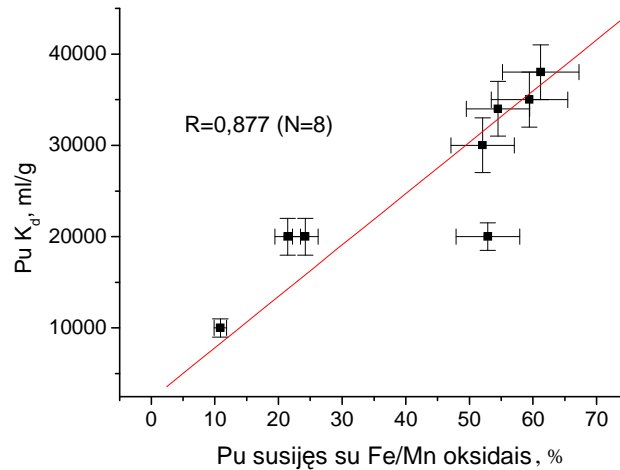
Norint geriau suprasti plutonio izotopų sorbcijos mechanizmus, buvo tiriamas jo susijungimas su geologine medžiaga, naudojant nuosekliosios ekstrakcijos metodą. Tokia informacija yra labai svarbi radionuklidų mobilumo ir biologinio imlumo įvertinimui. Tačiau tiesioginis radionuklidų susijungimo formų nustatymas yra sudėtingas ir dažniausiai neįmanomas dėl labai mažų radionuklidų, randamų aplinkoje, koncentracijų. Kadangi nėra alternatyvių būdų radionuklidų ir sunkiųjų metalų nustatymui esant mažoms koncentracijoms, šiais atvejais naudojami nuosekliosios ekstrakcijos metodai. Pastaruoju metu atlikta daug tyrimų tobulinant šiuos metodus. Plačiausiai naudojama nuosekliosios ekstrakcijos procedūra, pasiūlyta Tessier ir kt. [131], buvo tobulinta norint išvengti problemų, aprašytų mokslinėje spaudoje, keičiant ekstrakcijos laiką, reagento-mėginio santykį, reagento koncentraciją ir ekstrakcijos temperatūrą. Tačiau šiuo metu aktinoidų ryšių nustatymui nėra standartizuotos nuosekliosios ekstrakcijos metodikos, todėl buvo naudotas minėtos nuosekliosios ekstrakcijos metodikos standartinis protokolai [136].



3.25 pav. Pu pasiskirstymas frakcijose po 15 dienų kontakto: F1 - pakaitinė ir susijusi karbonatais, F2 - redukuota (susijusi su Fe/Mn oksidais), F3 - oksiduota (susijusi su organika), F4 liekana, a) SLVCV, b) GVCV,

$$C(\sum Pu) = 1,11 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l.}$$

Nuoseklisos ekstrakcijos rezultatai parodė Pu sąsają su įvairiomis geocheminėmis fazėmis kaitą (3.25 pav.). Gautas frakcijų pasiskirstymas gali būti aiškinamas adsorbcijos efektais, nusėdimu ant Fe, Al ir Mn oksidhidroksidų, taip pat jonų kaitos su molio mineralais reakcijomis. Didelis kiekis Pu (nuo 10 iki 62 %) buvo susietas su redukuota frakcija (F2) ir jo kiekis mažėjo, didėjant pH. Nustatyta, kad Pu K_d vertės gerai koreliuoja su plutonio dalimi nuoseklisos ekstrakcijos frakcijoje (F2), kuri atitinka geležies hidroksidų ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), getito ($\alpha\text{-FeOOH}$) ir siderito (FeCO_3) sumarinį kiekį ($R=0,877$) (3.26 pav). Pastaruoju metu įvairiose publikacijose buvo aptariamas aktinoidų susijungimas su oksidais, taip pat įvairūs Pu cheminių formų nustatymo metodai. Informacija apie plutonio susijungimą su geochemine medžiaga yra gana prieštaringa, ypač kai kalbama apie Pu sorbcijos ant Fe ir Mn oksidų rezultatus, gautus skirtingais metodais [92, 198-201].

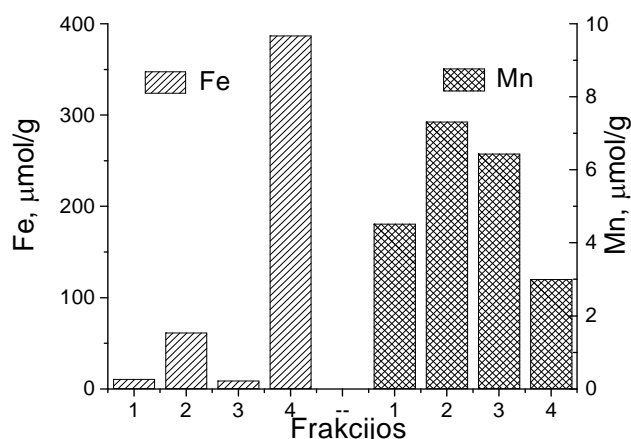


3.26 pav. Pu K_d verčių koreliacija su Pu kiekiu redukuotoje (F2) frakcijoje.

Plutonio sorbcija sudėtingose heterogeninėse sistemose yra gana sunkiai paaiškinama. Mes manome, kad reakcijos su amorfiniais Fe/Mn oksidais (getitu) lemia plutonio sorbciją (F2, 3.25 pav.) ir Pu K_d verčių kaitą. Pu K_d verčių koreliacija su jo kiekiu rastu minėtoje frakcijoje (3.26 pav.) bei pakankamai didelės Fe ir Mn koncentracijos, esančios ekstraktuose, patvirtina šį teiginį. Plutonis, esantis liekanoje, greičiausiai yra sorbuotas ant hematito. Vandenyje tirpūs karbonato kompleksai taip pat gali įtakoti Pu elgseną, tačiau, plutonio karbonatų kompleksai esant dideliems pH, nėra gerai ištirti.

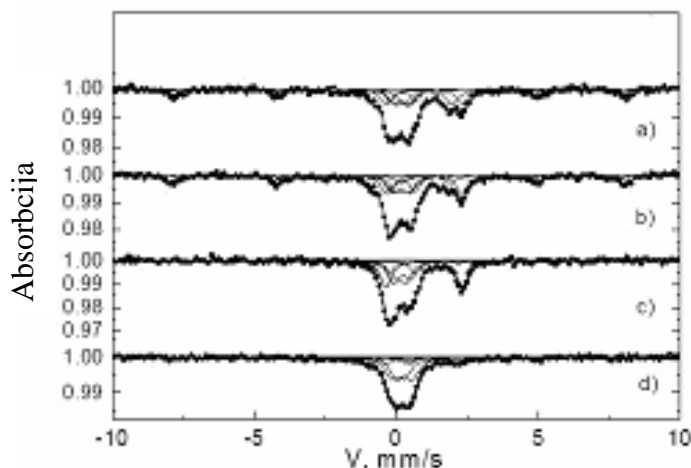
Norint geriau išsiaiškinti Pu formas ir kontroliuoti jo vyksmus aplikoje, taip pat buvo atlikti preliminarūs tyrimai. Tirtuose pavyzdžiuose Fe ir Mn kiekiai nustatyti naudojant atominę absorbcinę spektroskopiją ir pateikti 3.27 paveiksle. Panašus Mn kiekis, aptiktas visose frakcijose, gali būti siejamas su pėdsakiniais Mn oksidų kiekiais, pasiskirsčiusiais beveik vienodai tarp kitų mineralų. Dėl mažo kiekio Mn oksidai nebuvo nustatyti Rentgeno difrakcijos metodu, todėl jie nebuvo įtraukti į Pu sorbcijos mechanizmo aiškinimą. Mesbauerio spektroskopijos metodas patvirtino molyje esant Fe^{2+} , lepidokrocito (γ -FeOOH), siderito $FeCO_3$, geležies hidroksidų ($Fe(OH)_3$), ferihidrito ($Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$), hematito (α - Fe_2O_3), maghemito (γ - Fe_2O_3), getito (α -FeOOH) ir pėdsakinio ϵ - Fe_2O_3 mineralo, kuris yra retas tarpininkas tarp maghemito ir hematito. Fe^{2+} (greičiausiai esantis smektito ir chlorito grupės

mineraluose) nustatymas yra labai svarbus rodiklis galimoms oksidacijos-redukcijos reakcijoms. Nustatytų geležies oksidų mišinys gali stipriai sorbuoti įvairius katijonus plačiame pH intervale [202, 203] ir tokiu būdu sumažinti radionuklidų migraciją. Kita vertus, getito ir maghemito, turinčių didelį paviršiaus plotą, smulkių dalelių (~10-20 nm įvertinus iš Mesbauerio spektro parametru) remobilizacija gali padidinti radionuklidų transportą.



3.27 pav. Nuosekliosios ekstrakcijos metu išekstrahuotų Fe ir Mn kiekiai (μmol/g) (F1 - pakaitinė ir susijusi karbonatais, F2 - redukuota, F3 - oksiduota (susijusi su organika), F4 - liekana).

Iš Mesbauerio spektro duomenų matyti, kad nuosekliosios ekstrakcijos frakcijose F1 ir F3 nebuvo nustatyta didelių pakitimų. Nedideli parametru pakitimai greičiausiai yra susiję su eksperimentiniais netikslumais ir molio pavyzdžių nehomogeniškumu. Žymūs Mesbauerio spektro pakitimai buvo nustatyti liekanoje F4 (3.28 pav. d) ir patvirtinti citrato-bikarbonato-ditijonito (CBD) ekstrakcija (3.28 pav. c). Abiem atvejais buvo pašalintas geležies oksidas (α -Fe₂O₃), 27 % hematito ir greičiausiai maghemito, esančių pavyzdžiuose. Taigi, mes spėjame, kad Pu izotopai, išskirti šioje frakcijoje (3.25 pav., F4), gali būti sorbuoti ant hematito ir greičiausiai meghemito.

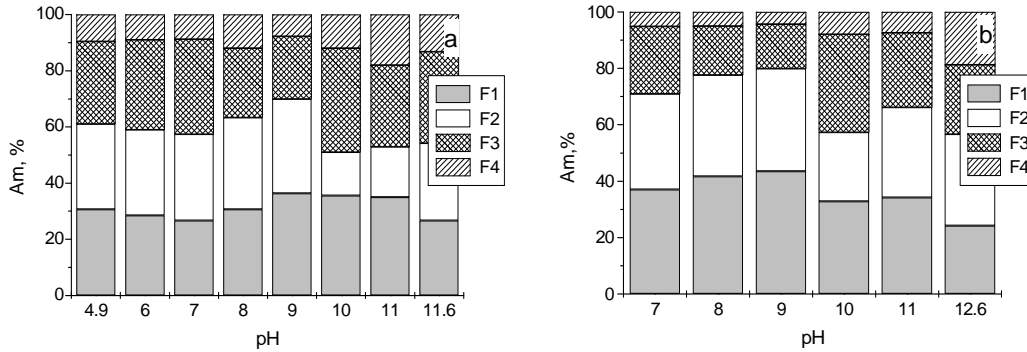


3.28 pav. Šaltiškių molio Mesbauerio spektras: a) pradinis, b) po antro ekstrakcijos etapo, c) po ekstrakcijos naudojant ditionito buferinį tirpalą ir d) po paskutinio nuosekliosios ekstrakcijos etapo.

Be to, nuosekliosios ekstrakcijos metu buvo stebimas akivaizdus siderito pašalinimas (3.28 pav. b). Pirmos nuosekliosios ekstrakcijos procedūros metu iš molio buvo pašalintas tik nedidelis siderito kiekis, tuo tarpu redukuota frakcija (F2), kurioje turėtų būti amorfinių ir kristalinių geležies oksidų, sudaryta daugiausiai iš siderito. Pusė siderito kiekio, nustatyto pavyzdyje (18%), buvo pašalinta po antro ekstrakcijos (F2) etapo. Siderito buvimas šioje frakcijoje gali būti aiškinamas jo kilme iš limonito, kuris gali būti sudarytas iš karbonatinio siderito. Tuo tarpu sideritas gali būti padengtas Fe hidroksidų sluoksniu ir gali būti ekstrahuotas tik po geležies oksidų plėvelės ištirpinimo. Kitas galimas paaiškinimas siejamas su artefaktu, kuris atsiranda nuosekliosios ekstrakcijos metu (pirmas etapas) ir baigiasi daline siderito ekstrakcija. Reikėtų pažymėti, kad antros ekstrakcijos procedūros metu iš tirpalo buvo pašalintas ne tik sideritas, bet ir daugiau nei pusė 10-20 nm getito (pradinis kiekis buvo apie 4%). Mes manome, kad getitas ir greičiausiai sideritas, pašalinti antros nuosekliosios ekstrakcijos pakopos (F2) metu, lėmė plutonio sorbciją ant molio mineralų ir K_d verčių kitimus.

Am pasiskirstymas frakcijose skiriasi nuo Pu - iki 40% Am buvo rasta pakaitinėje ir su karbonatais susijusioje frakcijoje (3.29 pav.). Mes manome,

kad sorbcija ant kalcito bei sąsėda su kalcitu, padidina Am K_d vertes, lyginant su Pu K_d vertėmis. Vietos sąlygos ir mineraloginė molio sudėtis gali įtakoti radionuklidų sulaikymą. Nustatyti triaso molio Nr. 6 ir Nr. 7 mineraloginės sudėties skirtumai gali turėti įtakos Pu migracijai.



3.29 pav. Am pasiskirstymas frakcijose po 15 dienų kontakto: F1 - pakaitinė ir susijusi su karbonatais, F2 - redukuota (susijusi su Fe/Mn oksidais), F3 - oksiduota (susijusi su organika), F4 - liekana, a) SLVCV, b) GVCV, $C(\text{Am}) = 3.20 \cdot 10^{-11}$ mol/l.

Sorbcijos eksperimentų rezultatai buvo įvertinti Prahos Technikos universiteto branduolinės chemijos ir radiochemijos katedros mokslininkų, kurie, naudodami turimus modelius, aprašė Cs, Pu ir Am sorbcijos ant molio mineralų mechanizmus. Tam tikslui buvo naudojamos 6 kinetinės diferencialinės lygtys, apibūdinančios 6 skirtingus procesus (kinetinius sorbcijos mechanizmus): masės pernašos arba dvigubo sluoksnio modelis (DM), sluoksnio difuzijos (FD), inertinio sluoksnio difuzijos (ID), aktyvaus sluoksnio difuzijos (RLD), cheminės reakcijos (CR) ir gelio difuzijos (GD) [204]. Cs sorbcijai būdingas dvigubo sluoksnio mechanizmas (DM), Pu ir Am – inertinio sluoksnio difuzijos mechanizmas (ID). Kinetinių parametrų ir K_d vertės pateiktos 3.5 lentelėje.

3.5 lentelė. Cs, Pu ir Am sorbcijos ant molio mineralų modeliavimo rezultatai (moliai: Nr. 6 ir Nr. 7, Šaltiškių (S), gruntinis vanduo Nr. 4 ir 6).

| Mėginys | Pradinė koncentracija, mol/l | Vyksmas | Kinetinis koeficientas [min ⁻¹] | K _d [ml/g] | WSOS_DF |
|---------|------------------------------|---------|---|-----------------------|---------|
| Cs 6-4 | 6,8x10 ⁻⁵ | DM | 4,55x10 ⁻³ | 6,35x10 ² | 16,50 |
| Cs 6-6 | 6,8x10 ⁻⁵ | DM | 4,71x10 ⁻³ | 5,4x10 ² | 22,31 |
| Cs 7-4 | 6,8x10 ⁻⁵ | DM | 5,74x10 ⁻³ | 5,67x10 ² | 12,10 |
| Cs 7-6 | 6,8x10 ⁻⁵ | DM | 5,4x10 ⁻³ | 5,27x10 ² | 11,60 |
| Pu 6-4 | 1,10x10 ⁻⁹ | ID | 6,96x10 ⁻³ | 9,40x10 ⁴ | 34,40 |
| Pu 7-4 | 1,10x10 ⁻⁹ | ID | 3,94x10 ⁻² | 1,62x10 ⁴ | 5,14 |
| Pu S-4 | 1,10x10 ⁻⁹ | ID | 9,63x10 ⁻³ | 2,86x10 ⁴ | 15,70 |
| Am 6-4 | 3,20x10 ⁻¹¹ | ID | 3,29x10 ⁻³ | 4,38x10 ⁴ | 41,30 |
| Am 7-4 | 3,20x10 ⁻¹¹ | ID | 2,14x10 ⁻² | 2,04x10 ⁴ | 18,20 |
| Am S-4 | 3,20x10 ⁻¹¹ | ID | 1,42x10 ⁻² | 1,88x10 ⁴ | 51,30 |

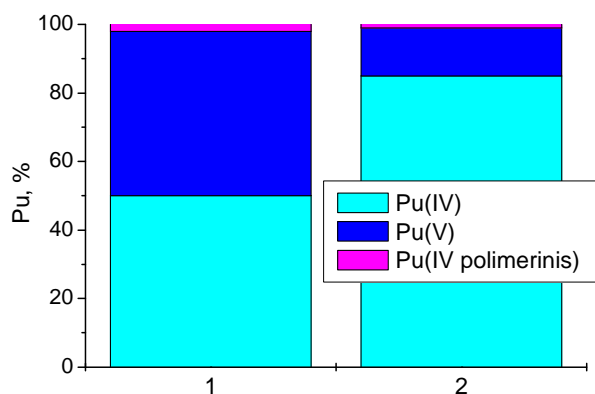
WSOS_DF – charakterizuoja eksperimentinių duomenų atitikimą panaudotam kinetiniam modeliui.

Kaip matyti iš lentelės Cs sorbcijos mechanizmai ir K_d vertės žymiai skiriasi nuo Pu ir Am, tačiau atitinkamo radionuklido K_d vertės, naudojant skirtingus molius, kinta nežymiai. Kinetiniai koeficientai, charakterizuojantys sorbcijos greitį, yra žymiai didesni moliams Nr. 7 ir S nei moliumi Nr. 6. Molių S ir Nr. 6 sudėtys yra vienodos. Jie turi daugiau geležies oksidų nei molis Nr. 7. Molio Nr. 7 sudėtyje yra daug CaCO₃, tačiau hematito jame neaptikta. Vienintelis skirtumas tarp molių S ir Nr. 6 yra tas, kad S molio sudėtyje yra 18% siderito (FeCO₃), o molyje Nr. 6 jo neaptikta.

3.3.5. Plutonio oksidacijos – redukcijos laipsnių kaita skystoje ir kietoje fazėse

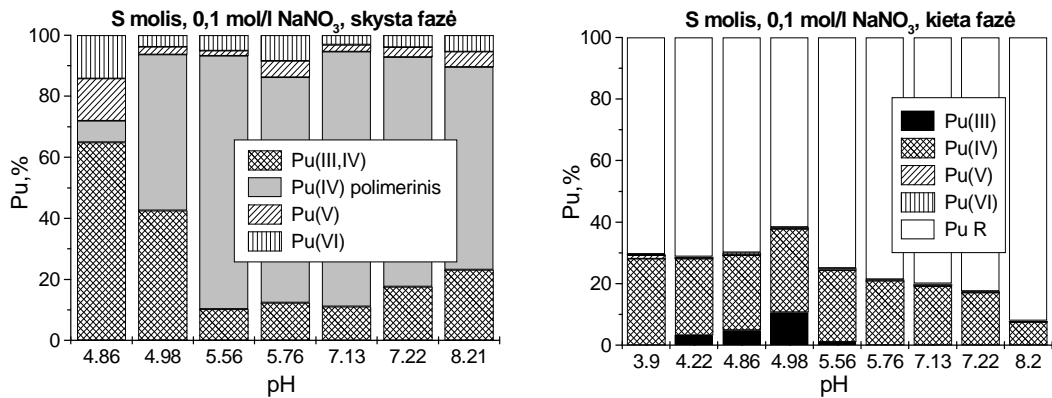
Plutonio (Pu(IV), Pu(V), Pu(VI)) oksidacijos laipsnių tyrimas buvo atliktas, naudojant mažiausio pH gruntinį-cementinį GVCV ir gruntinį GV vandenis. Iš 3.30 pav. matyti, kad Pu(IV) yra dominuojantis GVCV tirpale (pH 12,6), o GVCV ir GV pavyzdžiuose Pu(VI) nebuvo aptikta praėjus 20 valandų. Nustatyta, kad Pu(IV) oksiduojasi į Pu(V). Oksidacija vyksta greičiau gruntiniame vandenyje, o jos sparta sumažėja šarminiuose betono vandens tirpaluose (3.30 pav.). Dėl intensyvios hidrolizės, esant didelėms pH vertėms

(GVCV tirpale), susidaro $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$, kuris stabilizuoja Pu(IV) ir todėl oksidacija vyksta lėtai. Apie 50% Pu(IV) buvo penkiavalentiniame būvyje GV (pH = 7,8) pavyzdžiuose. Tai, greičiausiai gali būti priskiriama plutonio oksidavimui Mn oksidų ($\beta\text{-Mn(IV)O}_2$ ir/ar $\delta\text{-Mn(IV)O}_2$) koloidų, esančių tirpaluose [52, 205]. MnO_2 koloidų gali būti GVCV tirpaluose, nes jie buvo paruošti, naudojant tą patį gruntinį vandenį. Nors hidroksido jonų koncentracijos mažėjimas paskatina oksidacijos reakciją, kadangi yra daugiau prisijungimo vietų ant neigiamai įkrauto magnio dioksido paviršiaus, bet didėjančios pH vertės taip pat padidina Pu(IV) hidrolizės reakcijų įtaką ir $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ formavimasis stabilizuoja keturvalentį būvį. Nedidelis Pu(IV) hidroksido polimerų kiekis rastas abiejuose tirtuose tirpaluose sunkiai gali būti priskirtas vidinių koloidų formavimuisi dėl mažos plutonio koncentracijos ($C(\Sigma\text{Pu}) = 1,11 \cdot 10^{-9}$ mol/l), naudotos sorbcijos eksperimentuose. Tačiau šis rezultatas gali būti paaiškintas Pu(IV) susijungimu su įvairiais pseudo koloidais, dažniausiai esančiais natūraliuose vandenyse. Pagal mūsų tyrimus ir paskelbtus straipsnius [206, 207] galimi Pu junginiai vandeninėse fazėse buvo tokie: $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$, PuO_2^+ ir PuCO_3^+ . Tirpaus Pu(IV) ir PuO_2^+ adsorbcija (per Pu(V) į Pu(IV) redukciją) ant getito pH intervale nuo 4 iki 7,8 gali būti aiškinama hidrolizinių junginių ant geležies oksido formavimusi: $\equiv\text{SO-Pu}(\text{OH})_2^+$, $\equiv\text{SO-Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, $\equiv\text{SO-Pu}(\text{OH})_3^+$, ir $\equiv\text{SO-Pu}(\text{OH})_3^0$, kur $\equiv\text{SO}$ reiškia paviršiaus vietas ant geležies oksido [45]. Plutonio sorbcija ant geležies oksidų, esant dideliems pH, nėra iširta. Tačiau Zavarin ir kiti nustatė, kad Pu(IV) turi didesnę panašumą su kalcito paviršiumi ($>\text{Ca}^+ + \text{Pu}^{4+} + 2\text{HCO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} = >\text{CaCO}_3\text{Pu}(\text{OH})_2\text{CO}_3^- + 4\text{H}^+$) nei Pu(V), taip pat paaiškino radionuklidų sorbciją ant kalcito, naudojant paviršiaus kompleksavimo modelį [208]. Apie 80-90 % Pu(IV) buvo sorbuota ant kalcito, esant pH 7,5-9,5 ir staigus Pu(IV) sorbcijos sumažėjimas buvo stebimas, esant pH nuo 9,5 iki 10. Pu(IV) paviršiaus kompleksavimas (toliau įterpiant į mineralus) ant siderito ir/arba ant geležies oksidų per karboksilinių grupių ant paviršiaus formavimąsi ($\equiv\text{Fe-OH} + \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \equiv\text{Fe-OCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$), pasiūlytas Fujita ir Tskamoto, greičiausiai galėjo paaiškinti Pu(IV) sorbciją, esant dideliems pH [209].



3.30 pav. Plutonio valentinių formų kaita: 1 - gruntiniame vandenyje (GV, pH=7,8) ir 2 – gruntiniame - cemento vandenyje (GVCV, pH=12,6) po 20 valandų.

Pu(IV) oksidacijos laipsnio nustatymo rezultatai sistemoje Šaltiškių molis-0,1 mol/l NaNO₃ (kontakto laikas – 7 dienos) pateikti 3.31 paveiksle. Pu oksidacijos-redukcijos laipsniui nustatyti naudojami įprastiniai ekstrakcijos ir spektroskopijos metodai. ²²⁸Th(IV), ²³⁷Np(V) ir ²³²U(VI), taip pat ²⁴²Pu(IV), ²³⁶Pu(III) ir ²⁴¹Am(III) buvo naudojami oksidacinio laipsnio metodikoms patikrinti. ²⁴¹Am(III) buvo naudojamas kaip analogas, norint nustatyti Pu(III) adsorbciją ir desorbciją molio mineralais. Tyrimų rezultatai parodė Pu(V), Pu(VI) ir Pu(III) pakankamą desorbciją (iki 96 ± 6 %), o tai atitiko kitų mokslininkų gautus rezultatus [54]. Be to, naudojant ²⁴²Pu(IV), ²³⁶Pu(III), pastebėta, kad Pu(III) ir Pu(IV) išlieka stabilūs desorbcijos metu.



3.31 pav. Pu oksidacijos laipsnio priklausomybė nuo pH Šaltiškių molio (S) – 0,1 mol/l NaNO₃ sistemos skystoje fazėje, kietoje fazėje ir liekanoje (R),

$$C(\text{Molis}) = 64,2 \text{ m}^2/\text{l}, C(\sum \text{Pu}) = 1,10 \cdot 10^{-10}.$$

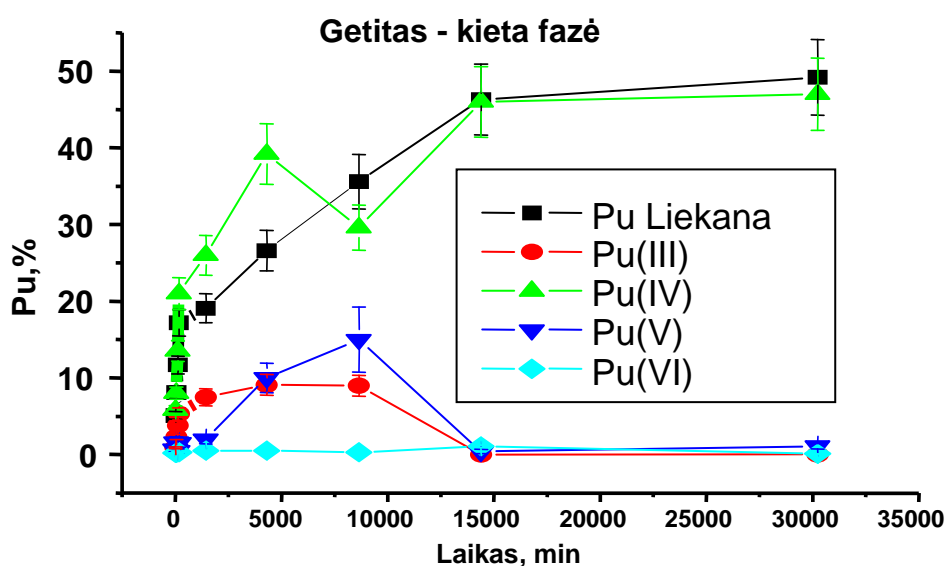
Iš 3.31 pav. matyti, kad skystoje fazėje iki 75% Pu(III, IV) aptikta sistemoje, esant pH 4,86 – 4,98. Didesnių pH srityje vyksta Pu hidrolizė, todėl Pu(IV) kiekis mažėja (pH 5-8,5). Stebime ryškų Pu(IV) polimerinio koncentracijos šuolį, esant pH 5 (85%). Tai galima aiškinti tuo, kad neutraliame pH ruože Pu hidrolizuoja, sudarydamas Pu(OH)₄⁰ ir Pu(OH)³⁺, ir dominuoja tirpale tiek neutralioje, tiek šarminėje srityje. Skystoje fazėje yra labai nedidelis penkiavalenčio ir šešiavalenčio plutonio kiekis, kuris didėjant pH dar labiau sumažėja. Esant mažoms pH vertėms, skystoje fazėje nustatyti nedideli Pu(V) ir Pu(VI) kiekiai, o esant pH 5-8,5 dar mažesni. Pu(V) kiekis rūgštinėje terpėje yra didesnis nei šarminėje dėl galimos Pu(IV) oksidacijos tirpale į Pu(V).

Pu oksidacijos laipsnio tyrimai buvo atlikti kietoje fazėje (3.31 pav.) po desorbcijos, naudojant 3 mol/l HCl, tokiu būdu Pu(III, IV), Pu(V) ir Pu(VI), o taip pat Pu(IV) buvo tiriami lygiagrečiai. Pu(III) kiekis skaičiuotas pagal balansą. Pu(III) nebuvo rastas sistemoje, kai pH 5,76 – 8,2, o 4,9% ir 10,7% Pu(III) buvo aptikta, kai pH 4,86 ± 0,11 ir 4,98 ± 0,08. Tai galima aiškinti geležies oksidų (montmorilonito, siderito, getito ir hematito) buvimu molio paviršiuje, kur Fe²⁺ redukuoja Pu(IV) į Pu(III) [3]. Rūgštinėje pH srityje Pu(IV) kiekis yra iki 28%, ir, didėjant pH, Pu(IV) kiekis kietoje fazėje mažėja.

Ryškus kritimas stebimas esant $\text{pH} > 8$, kai procentinis Pu(IV) kiekis sumažėja iki 4%. Pastebime tendenciją, kad didesnių pH srityje Pu(IV) desorbavosi mažiau, nes sorbcija ant mineralo paviršiaus Pu veikia stipriau. Didžioji dalis Pu stebima liekanoje. Šarminėje terpėje procentinis Pu kiekis viršija 90%, taigi didesnėje pH verčių srityje Pu menkai desorbuojamas nuo sorbento paviršiaus. Iš 3.31 paveikslo stebime tendenciją – natūralaus molio sorbcinių savybių stiprėjimą, didėjant tirpalo pH vertėms.

Taip pat Pu oksidacijos laipsniai buvo nustatomi, naudojant dibenzoilmetaną (DBM) sistemoje Šaltiškių molis-0,01 mol/l NaNO_3 . Naudojant šią metodiką, sistemoje taip pat buvo nustatytas Pu(III). Pu(IV) didelis stabilumas galimas dėl dviejų veiksnių: greita adsorbcija ant molio mineralų ir hidrolizė, esant neutraliems ir šarminiams pH.

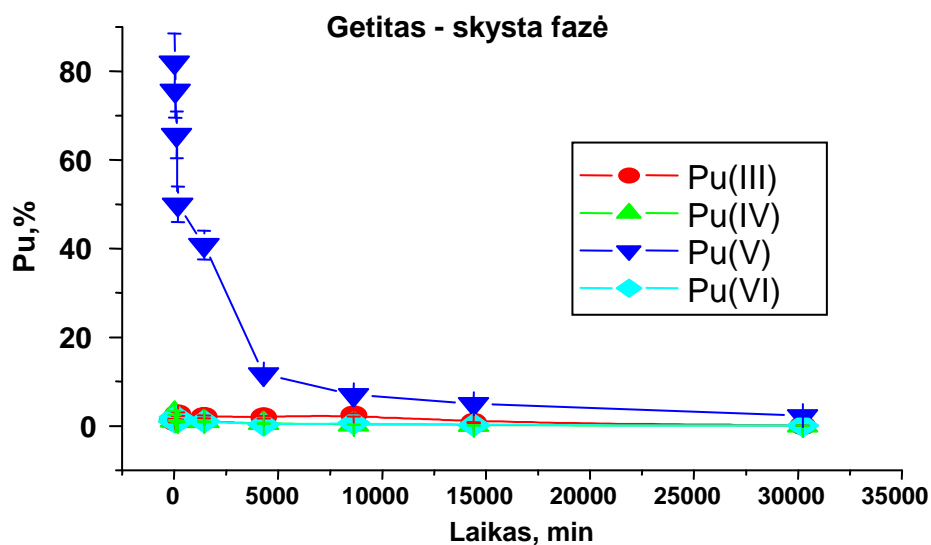
Pu elgsena natūralaus molio sistemose gali būti įtakojama įvairių reakcijų (paviršiaus kompleksų susidarymo, oksidacijos, redukcijos). Geležies oksidai ir mineralai, esantys molyje, gali keisti Pu oksidacijos laipsnius. Tuo tikslu Pu(V) oksidacijos laipsnio virsmai buvo tirti sistemoje getitas – 0,01 mol/l NaNO_3 (pH = 4,89-5,01) kietoje ir skystoje fazėse. Pu oksidacijos laipsnis kietoje fazėje buvo nustatytas, naudojant skysčių-skysčių ekstrakciją su TTA ir HDEHP, o skystoje fazėje – naudojant TTA/HDEHP ir DBM ekstrakcijų schemas.



3.32 pav. Pu oksidacijos laipsnių kitimas kietoje fazėje.

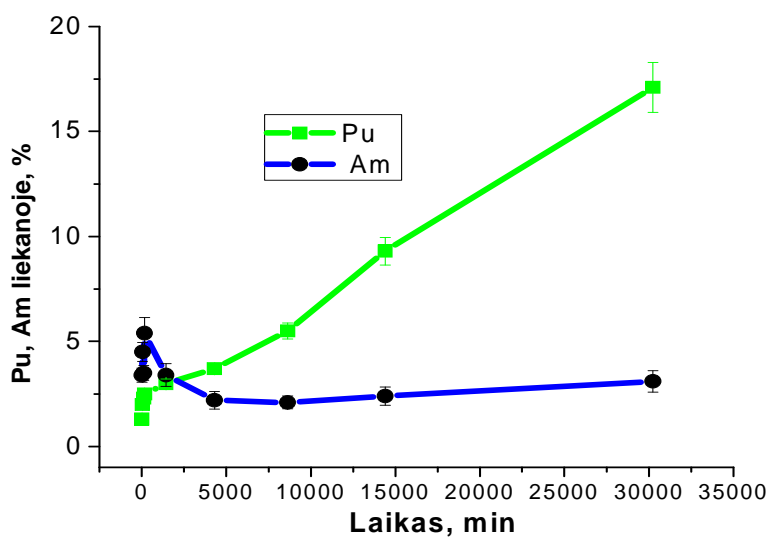
Iš gautų duomenų matyti labai sudėtinga Pu(V) elgsena sistemoje (3.32 pav.). Manome, kad Pu(V) po adsorbcijos buvo redukuotas į Pu(IV) ir labai mažo kiekio Pu(III), kuris vėliau oksiduotas į Pu(IV). Didesnis Pu(III) kiekis buvo nustatytas kietoje fazėje (iki 15%) nei skystoje fazėje (1-3%).

Kietoje fazėje didžiausias kiekis yra Pu(IV). Pu(III) kiekis didėja iki tam tikro laiko, po to pradeda mažėti ir tampa pastovus, o Pu(IV) kiekis iš pradžių staigiai padidėja. Geriausiai ant getito sorbuojasi Pu(IV).



3.33 pav. Pu oksidacijos laipsnių kitimas skystoje fazėje.

Skystoje fazėje stebima didžiausia Pu(V) sorbcija, jo daugiausiai sorbuojasi ant getito, tik įdėjus žymeklio (3.33 pav.). Laikui bėgant sorbcija mažėja, kol pradeda artėti prie 0%. Pu(III), Pu(IV) ir Pu(VI) sorbcija skystoje fazėje yra panaši. Laike ji kinta nežymiai.



3.34 pav. Pu(IV) ir Am (III) kiekiai po desorbcijos kietoje getito liekanoje.

Pu(IV) buvo desorbuotas kiekybiškai, kadangi Am(III) kiekis liekanoje neviršijo 5%. Am(III) naudojamas tirti Pu(III) desorbcijai, nes jie panašūs savo savybėmis. Pu kiekis kietoje liekanoje didėjo, didėjant kontakto su kieta medžiaga laikui (3.34 pav.). Am(III) labai gerai desorbuojasi ir beveik visas pereina į tirpalą, tuo tarpu didesnis Pu(IV) kiekis lieka kietoje medžiagoje. Tai galima aiškinti stipria Pu sorbcija ant kristalinių geležies oksidų.

Skyriaus išvados

Cs K_d vertės kito nuo 400 iki 9700 ml/g. Molių sulaikymo geba žymiai sumažėja po kontakto su šarminiu Portlando cementu ir esant didelėms cezio koncentracijoms. Pu K_d vertės kito nuo $15 \cdot 10^3$ iki $21 \cdot 10^3$ ml/g, o Am – nuo $15 \cdot 10^3$ iki $8 \cdot 10^4$ ml/g. Didžiausios K_d vertės nustatytos, esant pH 6-8. Esant dideliems pH, Pu(IV) sorbuojasi ant hematito. Eksponentinis Pu K_d verčių mažėjimas, didėjant vandeninės fazės pH, buvo nustatytas Galulaukės ir Šaltiškių molių gruntinio vandens sistemose.

Platus Cs K_d verčių intervalas aiškinamas konkuruojančių K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ ir H^+ jonų reakcijomis su Cs^+ dėl sorbcijos vietų ant ilito ir smektito mineralų. Be to, Cs sorbcija, esant didelėms Cs koncentracijoms ($6,80 \cdot 10^{-5}$ mol/l), sumažėjo (K_d vertės iki 500 ml/g) dėl mažos atrankių sorbcijos vietų

talpos ilito minerale. Tačiau ilito mineralas gali labai efektyviai negrįžtamai imobilizuoti Cs, esant mažoms jo koncentracijoms.

Nuosekliosios ekstrakcijos eksperimentai parodė, kad Cs beveik vienodai pasiskirstęs įvairiose geocheminėse frakcijose, naudojant Šaltiškių molį Nr. 6 ir Nr. 7 bei gruntinius vandenius GV4 ir GV6. Didžiausias Cs kiekis buvo nustatytas pakaitinėje ir susijusioje su karbonatais frakcijoje (iki 70%). Tariamosios pusiausvyros konstantos kito nuo 1 iki 26, o didžiausios nustatytos grįžtamoms molio mineralų vietoms.

Ištirta, kad didelis Pu kiekis, iki 62 %, buvo susijęs su redukuota frakcija ir mažėjo priklausomai nuo pH.

Plutonio oksidacijos laipsnių nustatymo rezultatai parodė, kad Pu(IV) dominavo GVCV tirpale (pH 12,6), o GVCV ir GV tirpaluose Pu(VI) praėjus 20 valandų nebuvo nustatytas. Apie 50% Pu(VI)-pradinio buvo rasta penkiavalentiniame būvyje GV mėginiuose.

Nustatytas Pu oksidacijos laipsnių kitimas natūralių molių sistemose su 0,1 mol/l NaNO₃ ir 0,01 mol/l NaNO₃ skystoje ir kietoje fazėje. Skystoje fazėje iki pH 5 dominuoja Pu(III, IV), nedidelė jo dalis oksiduota į Pu(V) ir Pu(VI), kai pH > 5, dominuoja Pu(IV) polimerinė forma. Kietoje fazėje dalis Pu(IV) redukuojama į Pu(III) dėl Fe(II) buvimo mineraluose: daugiausia 10,7%, kai pH 4,98.

Atliekant eksperimentus sistemoje getitas - 0,01 mol/l NaNO₃ Pu(V), didžiausias kiekis nustatytas skystoje fazėje. Jo mažėjimas vyksta dėl jo sorbcijos ir redukcijos ant getito dalelių. Didžiausia valentinių formų kaita stebėta kietoje fazėje. Pradžioje stebimas Pu(V), vėliau stebėta jo redukcija į Pu(IV), o laikui bėgant, dominuojanti forma tampa Pu(IV).

Vykdamas Pu(IV) ir Am(III) desorbcijos eksperimentus, pastebėta, kad Pu(IV) desorbuojamas kiekybiškai, o Am(III) beveik visas pereina į tirpalą.

IŠVADOS

1. Plati neorganinių sorbentų taikomumo radionuklidams iš skystųjų radioaktyviųjų atliekų šalinti analizė parodė, kad didžiausia Cs sorbcijos geba pasižymėjo titano silikatai ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{SiO}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), susintetinti naudojant TiOSO_4 (K_d vertės kito nuo $6 \cdot 10^4$ iki $4,1 \cdot 10^4$ ml/g).

2. Didžiausios Pu K_d vertės ($9 \cdot 10^3 - 6,2 \cdot 10^4$ ml/g) ir geresnė Pu sorbcijos kinetika (kinetiniai koeficientai kito nuo $0,096 \pm 0,009$ iki $0,156 \pm 0,020 \text{ min}^{-1}$) buvo nustatytos sintetiniams geležies oksidams. Pu K_d verčių padidėjimas ~ 7 kartus, naudojant magnetito/hematito kompozitą, palyginus su grynu magnetitu, parodė, kad šis sorbentas veiksmingai pašalina Pu ir yra perspektyvus, šalinant jį iš užterštų tirpalų.

3. Nustatyta, kad didelę reikšmę Cs, Am ir Pu izotopų sulaikymui turi pH verčių kaita bei konkuruojančių jonų koncentracijų gradientas (Cs, Pu, Am K_d vertės kito nuo 450 iki $9,7 \cdot 10^3$, nuo $15 \cdot 10^3$ iki $21 \cdot 10^3$ ir nuo $15 \cdot 10^3$ iki $8 \cdot 10^4$ ml/g).

4. Nustatyti du skirtingi Cs sorbcijos mechanizmai, esant mažoms ir didelėms Cs koncentracijoms. Ilito mineralas gali labai efektyviai negrįžtamai imobilizuoti Cs, esant mažoms jo koncentracijoms.

5. Nustatytas vienodas Cs, Pu ir Am pasiskirstymas įvairiose geocheminėse frakcijose, naudojant Šaltiškių molį Nr. 6 ir Nr. 7, bei gruntinius vandenius GV4 ir GV6 (Cs, Pu, Am K_d vertės kito nuo $5,27 \cdot 10^2$ iki $6,35 \cdot 10^2$ ml/g, nuo $1,62 \cdot 10^4$ iki $9,40 \cdot 10^4$ ml/g, nuo $1,88 \cdot 10^4$ iki $4,38 \cdot 10^4$ ml/g, Cs, Pu, Am kinetiniai koeficientai kito nuo $4,55 \cdot 10^{-3}$ iki $5,74 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, nuo $6,96 \cdot 10^{-3}$ iki $3,94 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, nuo $3,29 \cdot 10^{-3}$ iki $2,14 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$). Didžiausios pusiausvyros konstantos (nuo 18,2 iki 26,4) nustatytos pakaitinėms molio mineralų sorbcijos vietoms.

6. Nustatyta, kad plutonio izotopai stipriai susieti su geležies oksidais, esančiais molio mineralų plėvelėse, Pu K_d vertės gerai koreliuoja su plutonio dalimi nuosekliosios ekstrakcijos frakcijoje, kuri atitinka geležies hidroksidų ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), getito ($\alpha\text{-FeOOH}$) ir siderito (FeCO_3) suminį kiekį ($R=0,88$).

7. Skysčių-skysčių ekstrakcijos metodai buvo pritaikyti ir patikrinti Pu(III) nustatymui kietoje ir skystoje fazėse. Nustatyta, kad Pu(III) buvo kiekybiškai desorbuotas, taip pat desorbicijos metu nepastebėta Pu(III) ir Pu(IV) oksidacija. pH intervale nuo 4,22 iki 4,98 buvo nustatyta Pu(IV) redukcija natūraliais molio mineralais, turinčiais geležies (II) plėveles, tačiau esant dideliems pH, redukcija nevyko. Kinetinių eksperimentų metu sistemoje getitas – 0,01 mol/l NaNO₃ Pu(V) buvo redukuotas į Pu(IV) ir nedidelės dalies Pu(III), kuris vėliau buvo oksiduotas iki Pu(IV).

**AUTORIAUS MOKSLINIŲ DARBŲ, APIBENDRINTŲ DAKTARO
DISERTACIJOJE, SĄRAŠAS**

Straipsniai disertacijos tema:

1. G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė and Ž. Kamarauskas. Cs and Pu migration through engineered and natural barriers, *Lithuanian J. Phys.*, 45 (2005) 273.
2. G. Lujanienė, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, K. Mažeika and S. Motiejūnas. Retention of cesium, plutonium and americium by engineered and natural barriers, *Czech. J. Phys.*, 56 (2006) 103.
3. G. Lujanienė, K. Mažeika, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, and S. Motiejūnas. Kinetics of Cs sorption to clay minerals, *Lithuanian J. Phys.*, 46 (3) (2006) 375.
4. J. Šapolaitė, G. Lujanienė, A. Amulevičius, K. Mažeika and S. Motiejūnas. Study of sorption of cesium, plutonium and americium on clay minerals, *Radiation Interaction with Material and its use in Technologies 2006*, Kaunas, Lietuva (2006) 261.
5. G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė. Sorption of Cs, Pu, Am on clay minerals. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 274 (4) (2007) 345.
6. G. Lujanienė, S. Meleshevych, V. Kanibolotsky, K. Mažeika, V. Strelko, V. Remeikis, V. Kalenchuk, and J. Šapolaitė. Synthesis and characterization of inorganic sorbents and their application to sorption of radionuclides. *Lithuanian Journal of Physics*, 48 (1) (2008) 107.
7. G. Lujanienė, P. Beneš, K. Štamberg, K. Mažeika, D. Vopalka and J. Šapolaitė. Study of Iron Oxide Coating Effects on Cs, Pu and Am Sorption to Clays, *Seventh International Conference on Nuclear and Radiochemistry*, Budapest, Hungary (2008) 1.
8. J. Šapolaitė, G. Lujanienė, K. Mažeika and A. Amulevičius. Kinetics of Cs sorption to clay minerals, *Radiation Interaction with Material and its use in Technologies 2008*, Kaunas, Lietuva (2008) 222 (ISI Proceedings).

9. G. Lujanienė, S. Meleshevych, V. Kanibolotsky, J. Šapolaitė, V. Strelko, V. Remeikis, O. Oleksienko, K. Ribokaitė, T. Ščiglo. Application of inorganic sorbents for removal of Cs, Sr, Pu and Am from contaminated solutions, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2009) (Priimta į spaudą).
10. G. Lujanienė, J. Šapolaitė, E. Radžiūtė, V. Aninkevičius. Plutonium oxidation state distribution determination in natural clay and goethite, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2009) (Priimta į spaudą).

Darbo rezultatai pateikti ir svarstyti konferencijose bei seminaruose:

1. G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė, Cs, Pu ir Am migracija pro dirbtinius ir gamtinius barjerus, 36-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, birželio 16-18 d., 2005.
2. G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė and Ž. Kamarauskas, Sorption of Cs, Pu and Am on clay minerals, The international Conference on Application of Radionuclides in Chemical, Environmental and Biological Sciences, Kolkata, India, 23-27 January, 2006.
3. G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė and Ž. Kamarauskas, Retention of caesium, plutonium and americium by engineered and natural barriers, 15th Radiochemical Conference, Marianske Lazne, Czech Republic, 23-28 April, 2006.
4. G. Lujanienė, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, S. Motiejūnas, Study of sorption of cesium, plutonium and americium on clay minerals, International Symposium, „In-situ Nuclear Metrology as a tool for Radioecology“, Kusadasi, Turkey, 6-8 September, 2006.
5. J. Šapolaitė, Radionuklidų sorbcijos kinetika molio mineraluose, FI doktorantų konferencija, Vilnius, Lietuva, birželio 23, 2006.
6. J. Šapolaitė, G. Lujanienė, A. Amulevičius, K. Mažeika and S. Motiejūnas, Study of sorption of cesium, plutonium and americium on clay minerals, Radiation Interaction with Material and its use in Technologies 2006, Kaunas, Lietuva, rugsėjo 28-30 d., 2006 m.

7. G. Lujanienė, K. Mažeika, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, Cs, Pu and Am speciation and sorption behaviour under cement-based repository conditions. NKS seminar on radionuclide speciation and radioactive particle studies in a Nordic context. Norwegian University of Life Sciences, Aas, April 19-20, 2007.
8. J. Šapolaitė, G. Lujanienė, Plutonio oksidacijos laipsnio nustatymo metodai įvairios matricos skysčiuose, 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, birželio 11-13 d. 2007 m.
9. G. Lujanienė, K. Mažeika, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, Cs, Pu ir Am sorbcijos mechanizmų molio mineraluose tyrimai, 37-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, birželio 11-13 d. 2007 m.
10. G. Lujanienė, K. Mažeika, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, Ž. Kamarauskas. Kinetics of Cs, Pu and Am sorption to clay minerals. Migration 2007: 11th international conference on the chemistry and migration behaviour of actinides and fission products in the geosphere, München, Germany, 26-31 August 2007.
11. G. Lujanienė, P. Beneš, K. Štamberg, K. Mažeika, D. Vopalka and J. Šapolaitė, Study of Iron Oxide Coating Effects on Cs, Pu and Am Sorption to Clays, Seventh International Conference on Nuclear and Radiochemistry, Budapest, Hungary 24-29 August 2008.
12. J. Šapolaitė, G. Lujanienė, K. Mažeika and A. Amulevičius, Kinetics of Cs sorption to clay minerals, Radiation Interaction with Material and its use in Technologies 2008, Kaunas, Lietuva, rugsėjo 24-27 d., 2008 m.
13. G. Lujanienė, K. Mažeika, and J. Šapolaitė, Study of Cs, Pu and Am Sorption Kinetics to Clay Minerals, 4th International Symposium on In Situ Nuclear Metrology as a tool for radioecology, 13-16 October 2008, Rabat Morocco.
14. G. Lujanienė, S. Meleshevych, V. Kanibolotsky, K. Mažeika, V. Strelko, V. Remeikis, V. Kalenchuk, and J. Šapolaitė. Application of inorganic sorbents for removal of Cs, Sr, Pu and Am from contaminated solutions,

Eighth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, Hawaii, USA, balandžio 5-10, 2009.

15. G. Lujanienė, J. Šapolaitė, K. Mažeika, K. Jokšas and B. Šilobritienė. Recent Developments in Cs, Pu and Am, Sorption Studies in Natural Systems, Eighth International Conference on Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry, Hawaii, USA, balandžio 5-10, 2009.

PADEKOS

Nuoširdžiai dėkoju darbo vadovei dr. Galinai Lujanienei, prof. habil. dr. A. Undzėnui, doktorantūros komiteto nariams: prof. dr. S. Tautkui, prof. habil. dr. L. Kimčiui, doc. dr. A. Kanapickui, dr. R. Morkūnienei, oponentams dr. V. Ulevičiui ir prof. habil. dr. J. Mažeikai už rūpestingą vadovavimą, dėmesį mano darbui ir naudingus patarimus.

Nuoširdus ačiū visam teršalų dinamikos žymekliniais metodais tyrimo grupės kolektyvui, dr. K. Mažeikai, dr. D. Jasinevičienei, dr. V. Aninkevičiui, dr. S. Motiejūnui, Ukrainos Sorbcijos ir endoekologijos problemų instituto mokslininkams, Prahos Technikos universiteto branduolinės chemijos ir radiochemijos katedros mokslininkams už geranorišką pagalbą, techninę paramą, supratimą ir palaikymą, ruošiant disertacinį darbą.

Taip pat esu labai dėkinga savo šeimai ir draugams už palaikymą ir supratimą darbo rengimo metu.

LITERATŪRA

- [1] M. Duc, F. Adekola, G. Lefevre, M. Fedoroff. *Journal of Colloid and Interface Science.*, 303 (2006) 35.
- [2] LR Aplinkos ministerija. *Aplinkos būklė 2002*, Vilnius (2003) 68.
- [3] G. Lujanienė, J. Šapolaitė, A. Amulevičius, K. Mažeika. *Czechoslovak Journal of Physics.*, 56 (2006) 103.
- [4] J.L. Cormenzana, M. Garcia-Gutierrez, T. Missana, A. Junghanns. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61 (2003) 63.
- [5] M. Garcia-Gutierrez, T. Missana, M. Mingarro, J. Samper, Z. Dai, J. Molinero. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47 (2001) 127.
- [6] T.E. Eriksen, M. Jansson, M. Molera. *Engineering Geology*, 54 (1999) 231.
- [7] A.B. Kersting, D.W. Efurt, D.L. Finnengan, D.J. Rokop, D.K. Smith, J.L. Thompson. *Nature*, 397 (1999) 56.
- [8] G.J. Moridis, Q. Hu, Y.-S. Wu, G.S. Bodvarsson. *Journal of Contaminant Hydrology*, 60 (2003) 251.
- [9] C. Elejalde, M. Herranz, F. Legarda, F. Romero. *Environmental Pollution*, 110 (2000) 157.
- [10] J.L. Krumhansl, P.V. Brady, H.L. Anderson. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47 (2001) 233.
- [11] T. Kozaki, H. Sato, S. Sato, and H. Ohashi. *Engineering Geology*, 54 (1999) 223.
- [12] http://www.vae.lt/lt/pages/apie_radioaktyviasias_atliekas.
- [13] Jia Guogang, C. Testa, D. Desideri, F. Guerra, C. Roselli. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 230 (1998) 21.
- [14] G. Lujanienė, S. Meleshevych, V. Kanibolotsky, K. Mažeika, V. Strielko, V. Remeikis, V. Kalenchuk, J. Šapolaitė. *Lithuanian Journal of Physics*, 48 (2008)107.
- [15] A. Clearfield. *Solid State Sciences*, 3 (2001) 103.
- [16] A. Bhaumik, S. Samanta, and N.K. Mal. *Microporous Mesoporous Mater*, 68 (2004) 29.

- [17] Combined Methods for Liquid Radioactive Waste Treatment, IAEA.TECDOC.1336 (IAEA, Vienna, 2003).
- [18] R.G. Dosch, N.E. Brown, H.P. Stephens, and R.G. Anthony. *Proceedings of the International Symposium on Waste Management '93*, 2 (Tucson, Arizona Board of Regents, Phoenix, AZ, 1993) 1751.
- [19] Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers, IAEA Technical Reports Series No. 408 (IAEA, Vienna, 2002).
- [20] J.D. Navratil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 248 (2001) 571.
- [21] J.D. Navratil. *Archive of Oncology*, 9 (2001) 257.
- [22] P.P. Povinec, H.D. Livingston, S. Shima, M. Aoyama, J. Gastaud, I. Goroncy, K. Hirose, L. Huynh-Ngoc, Y. Ikeuchi, T. Ito, J. La Rosa, L. Liong Wee Kwong, S.H. Lee, H. Moriya, S. Mulsow, B. Oregioni, H. Pettersson, O. Togawa. *Deep Sea Res Part II*. 50 (2003) 2607.
- [23] M. Laubenstein, M. Hult, J. Gasparro, D. Arnold, S. Neumaier, G. Heusser, M.K. Ohler, P. Povinec, J-L. Reyss, M. Schwaiger, P. Theodorsson. *Applied Radiation and Isotopes*, 61 (2004) 167.
- [24] V.N. Egorov, P.P. Povinec, G.G. Polikarpov, N.A. Stokozov, S.B. Gulin, L.G. Kulebakina, I. Osvath. *Journal of Environmental Radioactivity*, 43 (1999) 137.
- [25] A. Clearfield. Inorganic ion exchange materials. CRC Press, Boca Raton, FL. (1982).
- [26] J. Lehto, R. Harjula. *Radiochimica Acta*, 86 (1999) 65.
- [27] A.J. Celestian, D.G. Medvedev, A. Tripathi, J.B. Parise, A. Clearfield. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 238 (2005) 61.
- [28] D.M. Manohar, B.F. Noeline, T.S. Anirudhan. *Applied Clay Science*, 31 (2006) 194.
- [29] D. Karamanis, P.A. Assimakopoulos. *Water Research*, 41 (2007) 1897.
- [30] G. Frenzer, W.F. Maier. *Annual Review of Materials Research*, 36 (2006) 281.

- [31] R. Cornell, U. Schwertmann. *The Iron Oxides*. (2003) 1 – 694.
- [32] A. Atkinson, N. Everitt, R. Guppy. UKAEA report AERE–R12939, Harwell, UK.
- [33] U.R. Berner. *Waste Management*, 12 (1992) 201.
- [34] R.C. Marty, D. Bennet, P. Thullen. *Environmental Science and Technology*, 31 (1997) 2020.
- [35] J.Conca. Report ANL–NBS–HS–000019 Rev.00. CRWMS M&O, Las Vegas, NV.
- [36] Electric Power Research Institute (EPRI). Report TR–112135, EPRI, Palo Alto, CA. (1999).
- [37] T. Fujita, D. Sugiyama, S.W. Swanton, B.J. Myatt. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61 (2003) 3.
- [38] J.D.F. Ramsay, R.G. Avery, P.J. Russell. DoE/HMIP/RP/90/064,UK. (1997).
- [39] H.Viallis–Terrisse, A. Nonat, J.–C. Petit. *Journal of Colloid and Interface Science*, 244 (2001) 58.
- [40] I. Daniel et al. *Environmental Science and Technology*, 40(2) (2006) 443.
- [41] R. Fukai, A. Yamato, M. Thein, H. Bilinski. *Journal of Geochemistry*, 21 (1987) 51.
- [42] G.R. Choppin, A. Kobashi. *Marine chemistry*, 241 (1990) 30.
- [43] R.J. Silva, and H. Nitsche. *Radiochimica Acta*, 70/71 (1995) 377.
- [44] G.R. Choppin, A.H. Bond, and P.M. Hromadka. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 219 (2) (1997) 203.
- [45] A.L. Sanchez, J.W. Murray, and T.H. Sibley. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 49 (1985) 2297.
- [46] M.C. Duff, M. Newville, D.B. Hunter, P.M. Bertsch, S.R. Sutton, I.R. Triay, and M.L. Rivers. *Journal of Synchrotron Radiation*, 17 (1999) 22.
- [47] H. Geckeis. Forschungszentrum Karlsruhe in der Helmholtz-Gemeinschaft. Institut für Nukleare Entsorgung. 2002.

- [48] J.F. Relyea, and D.A. Brown. In Environmental Chemistry and Cycling Process, CONF-76049. Technical Information Center, U. S. Department of Energy, Washington, DC (1978).
- [49] E.L. Wilhite, Chemical Speciation of Plutonium in the Radioactive Waste Ground at the Savannah River Plant, DP-1511 (1978).
- [50] D.I. Kaplan, P.M. Bertsch, D.C. Adriano, and K.A. Orlandini. *Radiochimica Acta*, 66/67 (1994) 181.
- [51] J.M. Haschke, T.H. Allen and L.A. Morales. *Science*, 287 (2000) 287.
- [52] A. Morgenstern, G. R. Choppin. *Radiochimica Acta*, 90 (2002) 69.
- [53] B.A. Powell, M.C. Duff, D.I. Kaplan, R.A. Fjeld, M. Newville, D.B. Hunter, P.M. Bertsch, J.T. Coates, P. Eng, M.L. Rivers, S.M. Serkiz, S.R. Sutton, I.R. Triay, D.T. Vaniman. *Environmental Science and Technology*, 40 (2006) 3508.
- [54] B.A. Powell, R.A. Fjeld, D.I. Kaplan, J.T. Coates, S.M. Serkiz. *Environmental Science and Technology*, 38 (2004) 6016.
- [55] P.F. Ervin, S. D. Conradson, WM'02 Conference, February 24-28, Tucson, AZ (2002).
- [56] P.A. Bertrand, G.A. Choppin. *Radiochimica Acta*, 31 (1982) 135.
- [57] M.P. Neu, D.C. Hoffman, K.E. Roberts, H. Nitsche, and R.J. Silva. *Radiochimica Acta*, 66 (1994) 265.
- [58] D.M. Nelson and M.B. Lovett. *Nature*, 276 (1978) 599.
- [59] S.J. Malcolm, P.J. Kershaw, M.B. Lovett, B.R. Harvey. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 54 (1990) 29.
- [60] E.A. Bondietti, J.R. Trabalka. *Radiochemical and Radioanalytical Letters*, 42 (1980) 169.
- [61] J.M. Cleveland. *The Chemistry of Plutonium*, Gordon and Breach Science Pub., (1970) 147.
- [62] E.P. Horwitz, M.L. Dietz, R. Chiarizia, H. Diamond, S.L. Maxwell, D.R. Nelson. *Analytica Chimica Acta*, 310 (1995) 63.
- [63] M. Mang, H. Gehmecker, N. Trautmann, G. Herrmann. *Radiochimica Acta*, 62 (1993) 49.

- [64] S. Rollin, U. B. Eklund and K. Spahiu. *Radiochimica Acta*, 89 (2001) 757.
- [65] J.T. Coates, R.A. Fjeld, A. Paulenova, T. Devol. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 248(2) (2001) 501.
- [66] H. Aoyagi, Z. Yoshida, S. Kihara. *Analytical Chemistry*, 59 (1987) 400.
- [67] S. Kihara, Z. Yoshida, H. Muto, H. Aoyagi, Y. Baba, H. Hashitani. *Analytical Chemistry*, 52 (1980) 1601.
- [68] G.R. Choppin. *Journal of Radioanalytical Chemistry*, 273 (3) (2007) 695.
- [69] J. Qiao, X. Hou, M. Miró, P. Roos. *Analytica Chimica Acta*, (2009).
- [70] L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger. Springer, Dordrecht (2006).
- [71] S. Cotton. *Lanthanide and Actinide Chemistry*, (2006) 149.
- [72] W.L. Keeney – Kennicutt, J.W. Morse. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 49 (1985) 2577.
- [73] W.R. Penrose, D.N. Metta, J.M. Hylko, L.A. Rinckel. *Journal of Environmental Radioactivity*, 5 (1987) 169.
- [74] B.A. Powell, R.A. Fjeld, D.I. Kaplan, J.T. Coates, S.M. Serkiz. *Environmental Science and Technology*, 39 (7) (2005) 2107.
- [75] D. Rai. *Radiochimica Acta*, 35 (1984) 97.
- [76] S.C. Foti, E.C. Freiling. *Talanta*, 11 (1964) 385.
- [77] A. Saito, G.R. Choppin. *Analytical Chemistry*, 55 (1983) 2245.
- [78] D. Schramke, O. Rai, R.W. Fulton, G.R. Choppin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 130 (1989) 333.
- [79] D. Bradbury, G.R. Elder, M.J. Dunn. in: Proc. Symp. on Waste Management, Tucson, AZ, 2 (1990) 327.
- [80] S.H. Reboul, PhD Dissertation, Clemson University, Clemson, SC, 1995.
- [81] J.M. Cleveland. American Nuclear Society. La Grange Park, Illinois, (1979) 291.
- [82] S. Büger, N.L. Banik, R.A. Buda, J.V. Kratz, B. Kuczewski, N. Trautmann. *Radiochimica Acta*, 95 (8) (2007) 433.
- [83] Y. Xia, L. Rao, Dhanpat Rai, A.R. Felmy. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 250 (1) (2001) 27.

- [84] C.A. McMahon, L. Leon Vintro, P.I. Mitchell, H. Dahlgard. *Applied Radiation and Isotopes*, 52 (2000) 697.
- [85] K.M. Wong. *Analytica Chimica Acta*, 56 (1971) 355.
- [86] B.R. Harvey, K.S. Leonard, M.B. Lovett. Low-level Measurements of Man-made Radionuclides in the Environment, Second International Summer School, La Rabida, Spain, 25 June - 6 July 1990, (1991) 263.
- [87] M.B. Lovett, S.J. Boggis, P. Blowers. Ministry of Agriculture Fisheries and Food Directorate of Fisheries Research, Lowestoft (1990) 36.
- [88] J.J. Katz , G.T.Seaborg, L.R. Morss. The chemistry of actinides, Moscow (1997) (in Russian).
- [89] R.J. Silva, G. Bidoglio, M.H. Rand, P. Robouch, H. Wanner and I. Puigdomenech. *Elsevier*, Amsterdam, (1995) 392.
- [90] United States Office of Air and Radiation EPA Report 402-R-99-004A Understanding variation in partition coefficients, K_d values (1999).
- [91] J.D. Farr, R.K. Schulze, and B.D. Honeymann. *Radiochimica Acta*, 88 (2000) 675.
- [92] M.C. Duff, D.B. Hunter, I.R. Triay, P.M. Bertsch, D.T. Reed, S.R. Sutton, G. Shea-McCarthy, J. Kitten, P. Eng, S.J. Chipera, and D.T. Vaniman. *Environmental Science and Technology*, 33 (1999) 2163.
- [93] G.R. Choppin, and A. Morgenstern. *Elsevier Science*, (2001) 91.
- [94] S.M. Kraus, P.A. Leonard, I.R. Triay, A.J. Francis, and H.W. Papenguth. Environment. American Chemical Society, Division of Environmental Chemistry Preprints of Extended Abstracts, 36, 2 (1996).
- [95] P.J. Panak, and H. Nitsche. *Radiochimica Acta*, 89 (2001) 499.
- [96] H. Nitsche, E.M. Standifer, R.J. Silva. *Lanthanide and Actinide Research*, 203 (1990) 3.
- [97] K. Hirose, Y. Sugimura. *Science of the Total Environmental*, 517 (1993) 130.
- [98] G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy. Humic Substances in Soil, Sediment, and Water, John Wiley & Sons, New York, (1985).

- [99] E.M. Thurman. *Organic Geochemistry of Natural Waters*, Nijhoff and Junk Publishers, Dordrecht, (1985).
- [100] D.O. Hessen, L.J. Tranvik. *Aquatic Humic Substances – Ecology and Biogeochemistry*, Springer, Berlin, (1998).
- [101] J.I. Kim, Chemical behaviours of transuranic elements in natural aquatic systems, in: A.J. Freeman, C. Keller (Eds.), *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides*, Elsevier, Amsterdam, (1986) 413.
- [102] G.R. Choppin. *Radiochimica Acta*, 58/59 (1992) 113.
- [103] J.F. McCarthy, J.M. Sachara. *Environmental Science and Technology*, 23 (1989) 496.
- [104] V. Moulin, C. Moulin. *Applied Geochemistry*, 10 (1995) 573.
- [105] E.L. Cooper, M.K. Hass, J.F. Mattie. *Applied Radiation and Isotopes*, 46 (1995) 1159.
- [106] J.S. Gaffney, N.A. Marley, K.A. Orlandini. The use of hollow-fiber ultrafilters for the isolation of natural humic and fulvic acids, in: J.S. Gaffney, N.A. Marley, S.B. Clark (Eds.), *Humic and Fulvic Acids: Isolation, Structure, and Environmental Role*, American Chemistry Society, Washington, (1996).
- [107] T. Matsunaga, S. Nagao, T. Ueno, S. Takeda, H. Amano, Yu. Tkachenko. *Applied Geochemistry*, 19 (2000) 1582.
- [108] F. Caron, G. Mankariaos. *Journal of Environmental Radioactivity*, 77 (2004) 29.
- [109] R. Artinger, B. Kienzler, W. Schubler, J.I. Kim. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35 (1998) 261.
- [110] R.S. Swift, R.L. Leonard, R.H. Newman, B.K.G. Theng. *The Science of the Total Environment*, 117/118 (1992) 53.
- [111] A. Tomioka, Y. Oba. *Soil Science and Plant Nutrition*, 37 (1991) 211.
- [112] N. Fujitake, M. Kawahigashi. *Soil Science and Plant Nutrition*, 45 (1999) 359.
- [113] D.O. Hessen, L.J. Tranvik, *Aquatic Humic Substances – Ecology and Biogeochemistry*, Springer, Berlin, (1998).

- [114] S. Nagao, M. Aoyama, A. Watanabe, T. Tanoka. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* (2009).
- [115] G.A. Sokolik, S.V. Ovsyannikova, and I.M. Kimlenko. *Radiochemistry*, 45 (2) (2003) 176.
- [116] S.V. Ovsyannikova, G.A. Sokolik, S.L. Kil'chitskaya, et al. *Geokhimiya*, 2 (2000) 222.
- [117] G.A. Sokolik, T.G. Ivanova and S.L. Leinova. *Journal of Environmental Radioactivity*, 26 (3) (2001) 183.
- [118] G.A. Sokolik, S.V. Ovsyannikova, S.L. Kil'chitskaya, et al. *Dokl. Nats. Akad. Navuk Bel.*, 43 (2) (1999) 103.
- [119] G. Lujanienė, A. Plukis, E. Kimtys, V. Remeikis, D. Jankūnaitė, B. I. Ogorodnikov. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 251 (1) (2002) 59.
- [120] M. Lusa, J. Lehto, A. Leskinen, T. Jaakkola. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100 (2009) 468.
- [121] G.A. Sokolik, S.V. Ovsyannikova and I.M. Kimlenko. *Radiochemistry*, 46 (1) (2004) 91.
- [122] G.A. Sokolik, S.V. Ovsyannikova and I.M. Kimlenko. *Radioprotection Colloquium*, 37 (2002) 283.
- [123] Qifeng Liu, Jiali Liao, Ning Liu, Dong Zhang, Houjun Kang, Yuanyou Yang, Bing Li, Haijun Zhu, Jiannan Jin. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 274 (3) (2007) 593.
- [124] F. I. Pavlotskaya, T. A. Goryachenkova, I. E. Kazinskaya, A. P. Novikov, B. F. Myasoedov, Yu. V. Kuznetsov, V. K. Legin, and L. V. Shishkunova. *Radiochemistry*, 45 (5) (2003) 524.
- [125] J.L. Krumhansl, P.V. Brady, and H.L. Anderson. *Journal of Contaminant Hydrology*, 47 (2001) 233.
- [126] Y. Kim, and R.J. Kirkpatrick. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 61 (1997) 5199.
- [127] T. Onuki. *Radiochimica Acta*, 64 (1994) 15.

- [128] D.T. Richens. John Wiley & sons, Chichester, Appendices 2 and 3 (1997) 5.
- [129] K.M. Kemner, D.B. Hunter, P.M. Bertsch, J.P. Kirkland, and W.T. Elam. *Journal of Physics*, IV France 7 (1997) 777.
- [130] Y. Onodera, T. Iwasaki, T. Ebina, H. Hayashi, K. Torii, A. Chatterjee, and H. Mimura. *Journal of Contaminant Hydrology*, 35 (1998) 131.
- [131] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson. *Analytical Chemistry*, 51 (1979) 844.
- [132] A. Figurias, I. Lavilla, C. Beudicho. *Journal of Environmental Monitoring*, 4 (2002) 823.
- [133] H.R. Von Gunten, P. Benes. PSI Bericht Nr. 94-03, Paul Scherer Institute, Villigen, Switzerland, (1994).
- [134] J. Hlavay, T. Prohaska, M. Weisz, W. Wenzel, G. Stingeder. *Pure and Applied Chemistry*, 76 (2004) 415.
- [135] U.P. Quevauviller, H. Muntau, B. Griepink, BCR Information EUR 14763 EN, Community Bureau of Science, (1993).
- [136] G. Rauret, J.F. Lopez-Sanchez, A. Sahuquillo, R. Rubio, C. Davodson, A. Ure, Ph. Quevauviller. *Journal of Environmental Monitoring*, 1 (1999) 57.
- [137] C. McMahon, I. Kenneth, J. Lucey, L. Vintro, P. Mitchell, H. Dahlgaard. <http://www.nist.gov/sigmaxi/Posters00/Abst/mcmahon>.
- [138] W. Lund, Fresenius. *Journal of Analytical Chemistry*, 337 (1990) 557.
- [139] S. Nagao, T. Matsunaga, S. Muraška. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 239 (1999) 555.
- [140] M.A. Haque, T. Nakanishi. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 239 (1999) 565.
- [141] A. Komosa. *Polish Journal of Environmental Studies*, 7 (1998) 89.
- [142] M. K. Schultz, W. Burnett, K. G. Inn, G. Smith. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 234 (1998) 251.
- [143] M.P. Anton, C. Gasco, J.A. Sanchez-Cabeza, L. Pujol. *Radiochimica Acta*, 66/67 (1994) 443.

- [144] M. Iggy Litaor, S.A. Ibrahim. *Journal of Environmental Quality*, 25 (1996) 1144.
- [145] G.T. Cook, M.S. Baxter, H. J. Duncan, J. Toole, R. Malcolmson. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 223 (1984) 517.
- [146] H. Amano, M. Watanabe, Y. Onuma, T. Ueno, T. Matsunaga, N.D. Kuchma, The Role of Humic Substances in the Ecosystems and in Environmental Protection, J. Drozd, S.S. Gonet, N. Senesi, J. Weber (Eds). Polish Society of Humic Substances, Wroclaw (1997) 709.
- [147] C. Testa, G. Jia, S. Degetto, D. Desideri, M.A. Meli, C. Roselli. *The Science of the Total Environment*, 232 (1999) 27.
- [148] J. Mellado, M. Laurado, G. Rauret. *Analytica Chimica Acta*, 485 (2001) 367.
- [149] J. Mellado, M. Laurado, G. Rauret. *Analytica Chimica Acta*, 443 (2001) 81.
- [150] N. Spy, S. Parry, S. Jerome. *Applied Radiation and Isotopes*, 53 (2000) 163.
- [151] R. Pilvio, M. Bickel. *Applied Radiation and Isotopes*, 53 (2000) 273.
- [152] D.M. Poojary, A.I. Bortun, L.N. Bortun, A. Clearfield. *Inorganic Chemistry*, 35 (1996) 6131.
- [153] A.J. Celestian, D.G. Medvedev, A. Tripathi, J.B. Parise, A. Clearfield. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, B 238 (2005) 61.
- [154] A.J. Celestian, J.B. Parise, C. Goodell, A. Tripathi, J. Hanson. *Chemistry of Materials*, 16 (2004) 2244.
- [155] U. Schwertmann, R.M. Cornell. *Iron oxides in the Laboratory: Synthesis and Preparation*. 2nd edition; Wiley – VCH: New York, (1991).
- [156] G. Lujanienė, S. Meleshevych, V. Kanibolotskyy, J. Šapolaitė, V. Strelko, V. Remeikis, O. Oleksienko, K. Ribokaitė, T. Ščiglo. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (2009).
- [157] G.J. Long, D. Hautot, F. Grandjean, D. Vandormael, H.P. Leighly. *Hyperfine Interactions*, 155 (2004) 1.

- [158] K. Mažeika, J. Reklaitis, G. Lujanienė, D. Baltrūnas, A. Baltušnikas. *Lithuanian Journal of Physics*, 46 (4) (2006) 451.
- [159] Characterisation of Materials Suitable for Engineering Barriers of Near Surface Repository of Radioactive Waste (Ecofirma, 2004) [in Lithuania].
- [160] G. Lujanienė, J. Šapolaitė, E. Radžiūtė. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009.
- [161] S. Oman, A. Godec. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 206 (1986) 349.
- [162] H. Hohl, W. Stumm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 55 (1976) 281.
- [163] C. P. Huang, W. Stumm. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43 (1973) 409.
- [164] T. Hiemstra, W.H. Van Riemsdijk, M.G.M Bruggenwert. *Netherlands Journal of Agricultural Science*, 35 (1987) 281.
- [165] M. Berka, P.L. De Bruyn. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233 (2001) 131.
- [166] H.F.A. Trimbos, D. L. Stein. *Journal of Colloid and Interface Science*, 77 (1980) 386.
- [167] G. Lefevre, M. Duc, M. Fedoroff. *Journal of Colloid and Interface Science*, 269 (2004) 274.
- [168] G.A. Parks, in: M.F. Hochella, A.F. White (Eds.), *Mineral – Water Interface Geochemistry*, Mineral Society of America, Washington, (1990) 133.
- [169] G. Y. Onoda, P.L. De Bruyn. *Surface Science*, 4 (1966) 48.
- [170] Y. Wang, C. Bryan, H. Xu, P. Pohl, Y. Yang, C.J. Brinker. *Journal of Colloid and Interface Science*, 254 (2002) 23.
- [171] G.Y. Onoda, J.A. Casey in: L.L. Hench (Ed.). *Ultrastructures Processing Of Ceramics, Glasses and Composites*, Wiley, New York. (1984) 375.
- [172] C. Tornassat, J. Greneche, D. Tisserand, L. Charlet. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237 (2004) 224.

- [173] W.R.Roy, I.G. Drapac, S.F.J. Chou, and R.A. Griffin. Batch-type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals. EPA/530-SW-87-006-F, Office of Solid Waste and Emergency Response, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C. (1991).
- [174] ASTM (American Society of Testing and Materials). "24-hour Batch-Type Measurement of Contaminant Sorption by Soils and Sediments." In Annual Book of ASTM Standards, Water and Environmental Technology, Volume 11.04, pp. 163-167, Philadelphia, Pennsylvania. (1987).
- [175] J.F. Relyea. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, 3 (2) (1982) 151.
- [176] EPA (U.S. Environmental Protection Agency). Site Characterization for Subsurface Remediation. EPA/625/4-91/026, Office of Research and Development, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio. (1991).
- [177] G. Sposito. *Chemical Equilibria and Kinetics in Soils*. Oxford University Press, New York. (1994).
- [178] J. Bouwer. *Ground Water*, 29 (1991) 41.
- [179] P.A. Berthard, and G.R. Choppin. *Radiochimica Acta*, 31 (1985) 115.
- [180] H. Nitsche, S.C. Lee, and R.C. Gatti. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 124 (1) (1988) 171.
- [181] G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė and Ž. Kamarauskas. *Lithuanian Journal of Physics*, 45 (4) (2005) 273.
- [182] E.P. Horwitz et al. *Analytica Chimica Acta*, 281 (1993) 361.
- [183] R. Pilvio, M. Bickel, G. Van Britson, B. Slowikowski. Proceedings of International seminar on the use of isotope techniques in marine environmental studies, Viena, Austria (1998).
- [184] R. Pilvio, L.L. LaRosa, N. Maechel, R. Wordel, M. Bickel, T. Altzitzoglow. *Journal of Environmental Radioactivity*, 43 (1999) 343.
- [185] J.E. Miller, N.E. Brown, J.L. Krumhansl, D.E. Trudell, R.G. Anthony, C.V. Philip, in: W.W. Shulz, N.J. Lombardo (Eds.), Science and

- Technology for Disposal of Radioactive Tank Wastes, Plenum Press, New York, (1998) 269.
- [186] E.A. Behrens, P. Sylvester, G. Graziano, A. Clearfield. *Science and Technology for Disposal of Radioactive Tank Wastes*, Ed. W.W. Schulz and N.L. Lombardo, Plenum Press, New York, (1998) 287.
- [187] G. Lujanienė, S. Motiejūnas, J. Šapolaitė. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 274 (2007) 345.
- [188] L. Al-Attar, A. Dyer, R. Harjula. *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2003) 2963.
- [189] A.I. Bortun, L.N. Bortun, D.M. Poojary, X. Ouyang, A. Clearfield. *Chemistry of Materials*, 12 (2000) 294.
- [190] P. Sylvester, A. Clearfield. *Ion Exchange and Solvent Extraction.*, 16 (1998) 1527.
- [191] D.W. Evans, J.J. Alberts, R.A. Clark III. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 47 (1983) 1041.
- [192] T.A. Ewais, A. Grant, A.T.A. Fattah. *Journal of Environmental Radioactivity*, 49 (2000) 55.
- [193] G. Lujanienė, B. Vilimaite-Šilobritienė, K. Jokšas. *Environmental and Chemical Physics*, 25 (3) (2003) 129.
- [194] G. Lujanienė, B. Vilimaite-Šilobritienė, K. Jokšas. *Nukleonika*, 50 (1) (2005) 23.
- [195] J.M. Zachara, S.C. Smith, C. Liu, J.P. McKinley, R.J. Serne, P.L. Gausman. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 66 (2002) 193.
- [196] C.I. Steefel, S. Carroll, P. Zhao, S. Roberts. *Journal of Contaminant Hydrology*, 67 (2003) 219.
- [197] G. Bader and P. Deuflhard. *Numerische Mathematik*, 41 (1983) 373.
- [198] P. McDonald, G.T. Cook, M.S. Baxter, J.C. Thompson. *Journal of Environmental Radioactivity*, 21 (1990) 77.
- [199] D. McCubbin, K.S. Leonard, A.K. Young, B.A. Maher, S. Bennett. *Journal of Environmental Radioactivity*, 77 (2004) 111.

- [200] J.L. Means, D.A. Crerar, M.P. Borcsik and J.O. Duguid. *Geochimica Acta*, 42 (1978) 1763.
- [201] M.C. Duff, M. Newville, D.B. Hunter, P.M. Bertsch, S.R. Sutton, I.R. Triay, D.T. Vaniman, P. Eng and M.L. Rivers. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6 (1999) 350.
- [202] T. Hiemstra and W.H. Van Riemsdijk. *Colloids and Surfaces*, 59 (1991) 7.
- [203] T. Hiemstra C.M. De Wit and W.H. Van Riemsdijk. *Journal of Colloid and Interface Science*, 133 (1989) 105.
- [204] P. Beneš, K. Štamberg and R. Štegmann. *Radiochimica Acta*, 66/67 (1994) 315.
- [205] A.B. Krasanova, St.N. Kalmykov, N.S. Shcherbina, A.P. Novikov, and S.B. Clark. *Advantages in Nuclear and Radiochemistry*, (2004) 89.
- [206] J.M. Delany and S.R. Lundeen. The LLNL thermochemical database, Lawrence Livermore National Laboratory Report UCRL-21658, (1990) 150.
- [207] D. Langmuir. *Aqueous Environmental Chemistry*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey, (1997) 486.
- [208] M. Zavarin et al. *Radiochimica Acta*, 93 (2005) 93.
- [209] T. Fujita and M. Tsukamoto. *Material Research Society Symposium Proceedings*, 465 (1997) 781.