

<https://doi.org/10.15407/geotech2019.30.026>

УДК 54.066:54.027

Пушкарьов О.В., Севрук І.М., Деміхов Ю.М., Долін В.В.(молод.)

Пушкарьов О.В. к.геол.-мін.н., п.н.с., провідний н.с., ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України", pushkarevigns@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-4382-8620>

Севрук І.М., к.геол.н., с.н.с. ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України", Irina_mihalovna@ukr.net, <https://orcid.org/0000-0003-2407-0735>

Деміхов Ю.М. к.геол.-мін.н., с.н.с. ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"

Долін В.В., м.н.с., ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України", dolinvitaliy@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-1962-9277>

ФРАКЦІОНУВАННЯ ВАЖКИХ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ В ДИНАМІЧНИХ СИСТЕМАХ

Визначено можливість використання мінеральних адсорбентів для очищення уповільнювача важководних реакторів від тритію. Створено три динамічні системи, де в якості композитних мембран використані монтморилонітова, сепіолітова та палигорськітова глини і цеоліт (системи М-Ц, С-Ц та П-Ц). На першому етапі крізь мінеральні мембрани профільтрували дейтерій-трیتیєву воду (ДТО), а на другому ті ж мембрани промивали протієвою водою (H₂O). В процесі такої двостадійної фільтрації вперше встановлено ефект розділення тритію і дейтерію у фільтраті. На першій стадії експерименту в системі з мембраною М-Ц вміст дейтерію і тритію у фільтраті ДТО однаково зменшувався і на кінець фільтрації складав децю більше 50% від вихідних концентрацій. Коефіцієнт розділення важких ізотопів водню в цій системі не перевищував $KT=0,99$. При фільтрації ДТО крізь мембрану С-Ц частка тритію у фільтраті на кінець фільтрації зменшилася відносно вихідної концентрації на 10% менше ніж частка дейтерію і коефіцієнт розділення ізотопів водню склав $KT=1,15$. В системі П-Ц залишкова частка дейтерію фільтраті ДТО на 3% перевищувала залишкову частку тритію і коефіцієнт розділення ізотопів водню дорівнював $KT=0,96$. Інший процес спостерігається при фільтруванні протієвої води (H₂O) крізь глинисто-цеолітові адсорбенти після їх взаємодії з розчином ДТО. У всіх досліджених мінеральних адсорбентах були встановлені прояви фракціонування важких ізотопів водню з коефіцієнтами $KD = 13,2; 3,2$ і $3,6$ відповідно для монтморилоніт-цеолітового, сепіоліт-цеолітового і палигорськіт-цеолітового композитів із переважним вмістом дейтерію у фільтраті, що свідчить про можливість використання глинисто-цеолітових мінеральних адсорбентів для очистки важкої води від тритію.

Ключові слова: тритій, дейтерій, важка вода, фракціонування, адсорбент, монтморилоніт, сепіоліт, палигорськіт

Вступ. Із припиненням ядерних випробувань і поступовим розпадом «вибухового» тритію головним джерелом техногенного тритію стають атомна промисловість і ядерна енергетика, зокрема, ядерні реактори, заводи з регенерації ядерного палива, сховища відпрацьованого ядерного палива та радіоактивних матеріалів. Окрім проблеми забруднення навколишнього середовища тритієм, у паливно-енергетичному комплексі важливою проблемою є створення простих та недороговартісних способів очищення технологічних вод від тритію для повторного використання дейтерію на важководних реакторах.

У важководних реакторах (HWR) важка вода (D₂O) використовується як сповільнювач, відбивач нейтронів і холодоагент [3, 4, 6, 5] і є основним джерелом тритію. У таких реакторах тритій утворюється переважно при нейтронному бомбардуванні дейтерію згідно реакції: ${}^2_1\text{H} + {}^1_0\text{n} \rightarrow {}^3_1\text{H}$.

Існує декілька способів вилучення важких ізотопів з води: ізотопний обмін в присутності паладію і платини, електроліз води в поєднанні з каталітичним ізотопним обміном між водою і воднем, колоночна ректифікація, вакуумне заморожування холодної пари з подальшим розморожуванням та ін. [9, 14]. Ці методи очистки є енергозатратними та потребують великих матеріальних витрат. Враховуючи позитивні результати попередніх досліджень нашого науково-дослідницького колективу, в очищенні мінеральними композитами тритійованої води від тритію [7, 10, 12, 13, 11, 16], проведені дослідження щодо очищення дейтерієвої води від тритію методом фільтрації її крізь глинисто-цеолітові мембрани.

Мета роботи: Експериментально встановити ефективність фракціонування важких ізотопів водню (трیتیю і дейтерію) у технологічному розчині ДТО при його взаємодії з глинисто-цеолітовими мінеральними адсорбентами та визначення можливості їх ви-

користання для очищення уповільнювача важководних реакторів від тритію.

Матеріали та методи

Для експериментів були підготовлені мінеральні суміші з цеоліту Сокирницького родовища (Україна) та глинистих мінералів – монтморилоніту і палигорскіту Черкаського родовища (Україна) та сепіоліту з родовища Вікалваро (Іспанія). На першому етапі експериментів тритій-дейтерієву воду (DTO) профільтрували крізь підготовлені мінеральні мембрани (Рис. 1). Отримані нами раніше результати щодо ізотопного фракціонування тритійованої води (НТО) при застосуванні глинисто-цеолітових адсорбентів засвідчили, що особливості структури обраних мінералів можуть забезпечити фракціонування ізотопів водню під час обміну між гідроксильними групами важкої води та структурними ОН-групами глинистих мінералів [7, 10, 12, 13, 11, 16]. Відомо, що в природних обмінних реакціях можуть проявлятися ізотопні ефекти, спрямовані на накопичення більш важких ізотопів у продуктах реакцій [15]. Менш відома можливість ізотопних ефектів при молекулярних обмінах між рідкою і мінеральною фазами.

Теоретичним підґрунтям для планування експериментальних досліджень щодо визначення можливості фракціонування важких ізотопів водню на сумішах природних сорбентів були уявлення про відмінності фізичних характеристик ізотопів водню [1, 2, 8]. Цей процес можливий внаслідок їх фракціонування в процесах взаємодії важкої (тритій-дейтерієвої) води з глинистими мінералами за аналогією з процесами, які відбуваються при взаємодії протій-тритієвої води з цією мінеральною субстанцією.

Для експериментів використовувалась важка вода, отримана від Українського державного підприємства «Ізотоп». Вміст дейтерію у цій воді було визначено у лабораторії ізотопної геохімії ДУ «ІГНС НАН України» під керівництвом завідуючого лабораторії Деміхова Ю.М. на маспектретрі МІ 1201 СГ відповідно прийнятої методики. Згідно протоколу визначення складу стабільних ізотопів водню у воді ТУ 1213-17-51188Е, абсолютний вміст дейтерію після трьох повторних вимірів склав у середньому 92,65%. Вміст тритію у цій воді вимірювався у коктейлях, підготовлених із використанням сцинтилятора Hi Sife 3 Wallac

у співвідношенні 8:12, на рідинному сцинтиляційному β -спектретрі Quantulus 1220 (LKW Wallac).

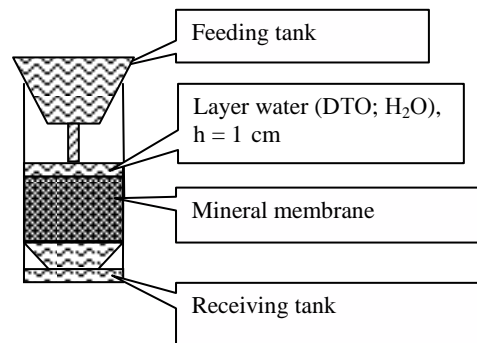


Рис. 1. Схема експерименту з фільтрації DTO (H_2O) крізь композитну мембрану.

Fig. 1. Scheme for experiment with DTO (H_2O) filtering through a composite membrane.

При виконанні досліджень із тритійованою водою (НТО) [11,12,13] було встановлено, що на процеси ізотопно-водневого обміну між рідкою і мінеральною фазами істотно впливає швидкість фільтрації, яка, в свою чергу, визначається типом та співвідношенням мінеральних складових у композиті. Тому для визначення впливу властивостей мінеральних композитів на можливість та кінетику ізотопного фракціонування було підготовлено серію систем із різними типами глинистих мінералів (Таб. 1).

Експерименти виконувались у динамічному режимі (рис. 1). На першому етапі крізь мінеральні мембрани профільтрували DTO, а на другому ті ж мембрани промивали дистильованою H_2O . Наявність процесу розділення важких ізотопів водню визначалася в пробах фільтрату після проходження вихідної важкої води крізь композитну мембрану. Концентрацію дейтерію у таких пробах визначали на маспектретрі МІ 1201 СГ.

Таблиця 1. Склад модельних систем із мембранами з глинисто-цеолітових композитів

Table 1. The composition of model systems with clay-zeolite composite membranes.

Композит	Шифр системи	Співвідношення компонентів, %	Товщина мембрани, мм
Монтморилоніт -цеоліт	М-Ц	50 / 50	60
Палигорскіт-цеоліт	П-Ц	40 / 60	40
Сепіоліт-цеоліт	С-Ц	50 / 50	100

При фільтрації дейтерієвої води, збагаченої тритієм, крізь мінеральну мембрану можливі ізотопні ефекти – відмінності у властивостях ізотопів хімічного елемента або його сполук, що містять різні його ізотопи, найчастіше обумовлені відмінностями мас ядер ізотопів, але можуть бути зумовлені також відмінностями інших ядерних властивостей.

Термодинамічна нерівноцінність ізотопних сполук веде до нерівномірного розподілу ізотопів в умовах рівноваги ізотопного обміну (термодинамічний ізотопний ефект), а також до переважної адсорбції однієї з ізотопних форм на сорбенті. Окрім того, термодинамічна нерівноцінність вихідних ізотопних сполук у

сполученні з аналогічною нерівноцінністю перехідних станів (активних комплексів) у хімічних реакціях зумовлює різну швидкість хімічних реакцій ізотопних сполук (кінетичний ізотопний ефект).

Для пари Н—D одночасно можуть співіснувати як мас-залежні, так і ядерно-спіновий (магнітний) ізотопний ефекти, величина яких навіть може бути співставною. Для пари Н—Т ядерно-спіновий ефект незначний, оскільки спіни водню і тритію однакові (табл. 2). Проте маси тритію і протію відрізняються втричі (300 %), що обумовлює істотні мас-залежні ізотопні ефекти.

Таблиця 2. Фізичні характеристики ізотопів водню [1, 2, 8]

Table 2. Physical characteristics of hydrogen isotopes [1, 2, 8]

Характеристики	Протій ${}^1_1\text{H}$	Дейтерій ${}^2_1\text{H}, \text{D}$	Тритій ${}^3_1\text{H}, \text{T}$
Атомна маса, а.о.м.	1,007825	2,0141018	3,01604928
Надлишок маси, кеВ	7 289	13 136	14 950
Питома енергія зв'язку, кеВ/нуклон	0,00	1 112	2 827
Частота коливань в молекулі H_2 , cm^{-1}	4405,3	3118,8	2546,5
Ізотопна поширеність, %	99,9885	0,0115	$n \times 10^{-15} - n \times 10^{-18}$
Спін ядра, I	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{1}{2}$
Магнітний момент, μB	+2,79284	+0,85743	+2,97896
Період напіврозпаду, років	Стабільний	Стабільний	12,32
Продукт розпаду	–	–	${}^3\text{He}$
Канал та енергія розпаду, МеВ	–	–	β^- 0,01859

Результати експериментів та їх обговорення.

При фільтрації тритій-дейтерієвої води крізь композитні глинисто-цеолітові мембрани спостерігалося зменшення питомої активності тритію та зменшення концентрації дейтерію. За перші 3–5 діб цей процес обумовлюється частковим розбавленням концентрації важких ізотопів у фільтраті DTO за рахунок протієвої води (H_2O), що міститься у мінеральній субстанції навіть у повітряно-сухий вихідній мінеральній масі. Потенціал для такого розбавлення в глинистих мінералах досить вагомий і складає від 10,5% маси мінералу в палигорськіті та сепіоліті і до 13% в монтморилоніті.

Система з монтморилоніт-цеолітовою мембраною (М-Ц). В процесі фільтрації зі зміною питомої активності тритію у фільтраті в системі М-Ц відбувається зміна концентрації дейтерію. На Рис. 2 наведено динаміку зміни частки важких ізотопів водню, що залишається у фільтраті після проходження вихідної важкої води крізь монтморилоніт-цеолітову мембрану. Протягом всієї фільтрації на першій стадії експерименту вміст дейтерію і тритію у фільтраті DTO майже однаково зменшувався і на кінець фільтрації

складав дещо більше 50%. Фракціонування важких ізотопів водню під час фільтрації DTO крізь монтморилоніт-цеолітову мембрану не відбувається (рис. 2, табл. 3).

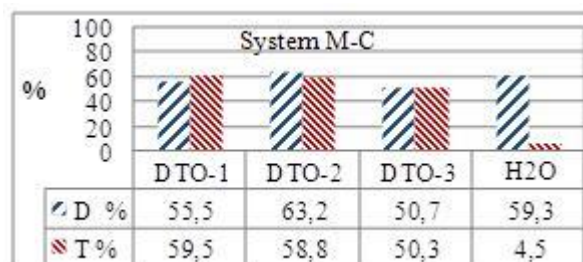


Рис. 2. Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у фільтраті після проходження вихідної DTO та після промивання дистиллятом (H_2O) крізь монтморилоніт-цеолітову композитну мембрану в системі М-Ц.

Fig. 2. Change in the fraction of specific tritium activity and deuterium content in the filtrate after passing the initial DTO and after filtration with distillate (H_2O) through the montmorillonite-zeolite composite membrane in the M-C system.

Система з сепіоліт-цеолітовою мембраною (С-Ц). На першій стадії експерименту при фільтрації DTO крізь сепіоліт-цеолітовою мембрану спостерігалися розбіжності у вмістах дейтерію і тритію у фільтраті. В той час, як концентрація дейтерію майже не змінювалася ($61,5 \pm 0,5\%$), вміст тритію у фільтраті DTO зменшувався від 61,5% до 70,9% (рис. 3). Тобто різниця вмісту двох ізотопів у фільтраті після проходження вихідної DTO крізь сепіоліт-цеолітовою мембрану на кінець фільтрації склала біля 10%. На рисунку 3 наведено динаміку зміни частки важких ізотопів водню, що залишається у фільтраті після проходження вихідної важкої води крізь сепіоліт-цеолітовою мембрану.

Система з палигорськіт-цеолітовою мембраною (П-Ц). У процесі фільтрації DTO крізь палигорськіт-цеолітовою мембрану вміст важких ізотопів водню у фільтраті поступово зменшувався і на кінець першої стадії експерименту склали відповідно 65,8% для дейтерію і 63% для тритію, тобто їх концентрації відрізнялися не більше ніж на 3%. Фракціонування важких ізотопів водню при фільтрації DTO на першій стадії експерименту не спостерігалось (табл. 4). На рисунку 4 наведено динаміку зміни частки важких ізотопів водню, що залишається у фільтраті важкої води після проходження крізь палигорськіт-цеолітовою мембрану.

На другому етапі експерименту при промиванні глинисто-цеолітових мембран дистильованою водою були встановлені відмінності у вилуговуванні тритію і дейтерію з мінеральних адсорбентів. У монтморилоніт-цеолітовому композиті тритій за рахунок ізотопного обміну в структурних гідроксильних групах більш міцно зв'язується у структурних ОН-групах монтморилоніту, а дейтерій за причин, що потребують подальшого з'ясування, вилучається з фільтратом H_2O , який забезпечує різницю у концентраціях цих важких ізотопів водню у фільтраті майже у 55% (рис. 2). Вірогідно, це може бути обумовлено тим, що молекула D_2O має меншу міцність зв'язків зі структурою монтморилоніту, ніж молекула H_2O , що впливає на час її затримки в структурі мінералу.

В сепіоліт-цеолітовому композиті вилуговування тритію протієвою водою відбувається з меншою інтенсивністю, ніж в монтморилоніт-цеолітовому композиті (рис. 3), і більш міцно у структурі сепіоліту закріплюється дейтерій (майже на 10%).

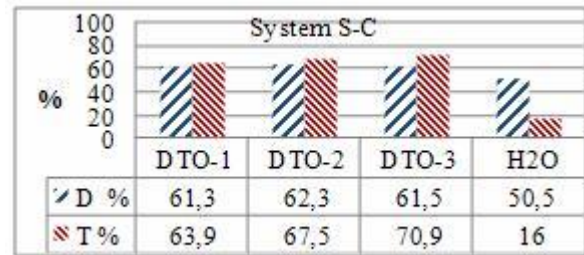


Рис. 3. Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у фільтраті після проходження вихідної DTO та після промивання дистильованою водою крізь сепіоліт-цеолітовою композитну мембрану в системі С-Ц.

Fig. 3. Change in the fraction of specific tritium activity and deuterium content in the filtrate after passing the initial DTO and after filtration with distillate (H_2O) through the sepiolite-zeolite composite membrane in the S-C system.

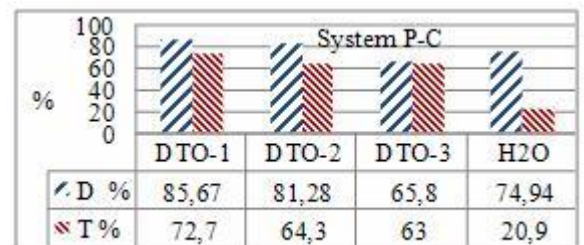


Рис. 4. Зміна частки питомої активності тритію та вмісту дейтерію у фільтраті після проходження вихідної DTO та після промивання дистильованою водою крізь палигорськіт-цеолітовою композитну мембрану в системі П-Ц.

Fig. 4. Change in the fraction of specific tritium activity and deuterium content in the filtrate after passing the initial DTO and after filtration with distillate (H_2O) through the palygorskite-zeolite composite membrane in the P-C system.

Найбільш інтенсивна різниця у вилуговуванні важких ізотопів водню з мінерального адсорбенту зафіксована на другому етапі експерименту при промиванні протієвою водою палигорськіт-цеолітовою мембраною, де вміст дейтерію у фільтраті перевищує вміст тритію на 54% (рис. 4).

Ефект розділення важких ізотопів водню в процесі фільтрації DTO та H_2O крізь глинисто-цеолітові мембрани оцінено показниками K_T і K_D , які розраховані як відношення часток концентрації тритію (P_T) і дейтерію (P_D) у фільтраті DTO (1):

$$K_T = \frac{P_T}{P_D} \quad (1)$$

де: K_T – коефіцієнт розділення важких ізотопів водню при фільтрації DTO крізь глинисто-цеолітові мембрани, P_T , P_D – відповідно частки вихідної питомої активності тритію та вихідної концентрації дейтерію, що

залишаються у фільтраті після проходження вихідного розчину DTO крізь глинисто-цеолітові мембрани.

та K_D у фільтраті H_2O (2):

$$K_D = \frac{P_D}{P_T} \quad (2)$$

Значення коефіцієнтів розділення важких ізотопів водню при фільтрації крізь глинисто-цеолітові мембрани розчину DTO та протієвої води (H_2O) наведено в таблиці 3. З отриманих результатів експериме-

нтів можна констатувати, що в динамічних системах, де DTO взаємодіє з глинисто-цеолітовим адсорбентом фракціонування у важких ізотопах водню у тритій-дейтерієвому розчині можливо при фільтрації крізь сепіоліт-цеолітовий композит з коефіцієнтом $K_T = 1,15$ (табл. 3). При цьому відбувається переважний вміст тритію у фільтраті DTO. В інших композитах (монтморилоніт-цеолітовому та палигорськіт-цеолітовому) на стадії фільтрації DTO крізь мінеральну мембрану фракціонування важких ізотопів водню не відбувається.

Таблиця 3. Коефіцієнти розділення важких ізотопів водню
Table 1. Separation coefficients of heavy hydrogen isotopes

Коефіцієнти розділення ізотопів водню	Тип глинисто-цеолітової композитної мембрани		
	М-Ц	С-Ц	П-Ц
K_T (фільтрація DTO)	0,99	1,15	0,96
K_D (фільтрація H_2O)	13,2	3,2	3,6

Принципово інший процес спостерігається при фільтруванні протієвої води (H_2O) крізь глинисто-цеолітові адсорбенти після їх взаємодії з розчином DTO. У всіх досліджених мінеральних адсорбентах були встановлені прояви фракціонування важких ізотопів водню з коефіцієнтами $K_D = 13,2; 3,2$ і $3,6$ відповідно для монтморилоніт-цеолітового, сепіоліт-цеолітового і палигорськіт-цеолітового композитів (табл. 3) з переважним вмістом дейтерію у фільтраті.

Виконані експериментальні дослідження підтвердили можливість використання глинисто-цеолітових мінеральних адсорбентів для очистки важкої води від тритію при двостадійному процесі промивання системи DTO і дистиллятом H_2O .

Висновки

Найбільш ефективною мінеральною мембраною для ізотопного фракціонування важких ізотопів водню на стадії фільтрації DTO є сепіоліт-цеолітовий композит. Різниця між концентраціями дейтерію та тритію у фільтраті DTO сягає 10 %, а коефіцієнт розділення важких ізотопів водню дорівнює $K_T = 1,15$.

Найбільша ефективність розділення важких ізотопів водню може бути забезпечена двостадійним процесом: на першій стадії фільтрацією DTO, коли відбувається накопичення дейтерію та тритію в мінеральній субстанції, і другою стадією, коли з мінерального композиту вимивається дейтерій протієвою водою. Найбільш ефективним у сенсі розділення важких ізотопів водню в динамічних системах при такому двостадійному процесі є монтморилоніт-цеолітовий композит з коефіцієнтом розділення важких ізотопів водню $K_D = 13,2$ і з переважним вмістом дейтерію у фільтраті.

Виконані експерименти дозволили в першому наближенні намітити дуже перспективний напрям досліджень по використанню мінеральних сумішей для вирішення нагальної проблеми фракціонування важких ізотопів водню та очистки реакторних дейтерієвих вод від тритію.

Література

1. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. Nuclear Physics. 2003. A 729. P. 3–128.
2. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. The AME2012 atomic mass evaluation (II). Tables, graphs, and references // Chinese Physics C. 2012. V. 36, N 12. P. 1603-2014
3. Butler, H.L. Tritium Hazards in Heavy-Water-Moderated Reactors, Nucl. Safety, 1963. 4, (3). P. 77-82.
4. Jackson, R.F.. Experience of Operation and Use of the UK High-Flux Research Reactors.//Proceedings of the Third International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, United Nations, New York. 1964. P.168-175.
5. Matic-Vukmirovic, Z. Determination of the tritium buildup in a heavy-water-moderated reactor. Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, United Nations, New York. 1965. 3. P.407-413.
6. Patterson, C.M. Radiation Protection Considerations in a Heavy-Water-Moderated Reactor. Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, United Nations, New York. 1958, Vol. 23, P.295-301.,
7. Pushkarev V., Rudenko I., Zubko O., Dolin V. (Jr.) Nitrogen and humic acid activation of aluminosilicates for improving the adsorption of tritium from water solutions, Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv: Geology. (2019). v. 1(84). pp. 16-20. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.84.02>
8. Бердоносков С.С. Изотопные эффекты / Химическая энциклопедия: в 5 томах. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. – С. 383.
9. Мосин О.В., Складнев Д.А., Швец В.И. Методы получения белков и аминокислот, меченных стабильными изотопами 2H , ^{13}C и ^{15}N . Биотехнология, 1996. № 3, С. 12–32,
10. Пушкарев А. В., Руденко И. М., Скрипкин В. В. Адсорбция трития из водных растворов термически обработанными глини-

тими мінералами. Вісник Київського національного університету, (Геологія). Київ, 2015, 71. С. 43 – 48.

11. Пушкар'єв О. В., Руденко І. М., Долін В. В. (мол.), Сепіоліт-цеолітові композити як потенційні водопроникні реакційні бар'єри, Приймаченко В. М. // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. Київ, 2014. Вип.23. С.75 -84.

12. Пушкар'єв О.В., Приймаченко В.М. Взаємодія тритієвої води з глинистими мінералами. Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. Київ, 2010. Вип.18. С.149 -158

13. Пушкар'єв О.В., Приймаченко В.М. Золкін І.О. Властивості бентоніто-цеолітових композитів щодо вилучення тритію з тритієвої води. Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища. Київ, 2012. Вип.20. С. 98 -107.

14. Синяк Ю.Е., Григор'єв А.И., Гайдадымов В.В., Медникова Е.И., Лебедева З.Н., Гуськова Е.И. Метод получения бездейтериевой воды и исследование ее влияния на физиологический статус, Космическая биология и авиакосмическая медицина / Материалы XI конференции. 1998, № 2, с. 201

15. Скульский Н.А., Демихов Ю.Н., Лысенко О.Б., Соботович Э.В. Фракционирование триады изотопов водорода: теория, эксперимент, перспективы // 36. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України. 2011. Вип. 19. С. 77–86.

16. Тритієвий індикатор ефективності термомодифікації адсорбційних властивостей кліноптилоліту. Руденко І.М., Пушкар'єв О.В., Долін В.Віт., Зубко О.В., Гречановська О.Є. Мінералогічний журнал. Київ, 2017. Т.39, 2. С.64 -74.

References

1. Audi G., Bersillon O., Blachot J., Wapstra A.H. (2003) *Nuclear Physics*. A 729. pp. 3–128.
2. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C. (2012) *Chinese Physics*. V. 36, N 12. pp. 1603-2014
3. Butler, H.L. (1963) *Nucl. Safety*, 4, (3). pp. 77-82.

4. Jackson, R.F. (1964) *Proceedings of the Third International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, United Nations, New York. pp.168-175.

5. Matic-Vukmirovic, Z.(1965) *Proceedings of the Third International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*. Geneva, United Nations, New York. 3. pp.407-413.

6. Patterson, C.M. (1958) *Proceedings of the Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, Geneva, United Nations, New York. Vol. 23, pp.295-301.

7. Pushkarev V., Rudenko I., Zubko O., Dolin V. (Jr.) (2019). *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv: Geology*. v. 1(84). pp. 16-20. <http://doi.org/10.17721/1728-2713.84.02>

8. Berdonosov S.S. (1990) *Chemical Encyclopedia*. Moscow, Soviet Encyclopedia, P. 383.

9. Mosin OV, Skladnev D.A., Shvets V.I. (1996). *Biotechnology*. 3, pp. 12–32.

10. Pushkarev V., Rudenko I., Skripkin V.V. (2015). *Visnyk of Taras Shevchenko National University of Kyiv: Geology*. v., 71. pp. 43 – 48.

11. Pushkarev V., Rudenko I., Dolin V. (Jr.) (2014). *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Seredovyschcha*, Vyp. 23. ua, pp. 75 - 84. 12. Pushkar'ov, O.V. and Priymachenko, V.M. (2010), *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Seredovyschcha*, Vyp. 18, Kyiv, ua, pp. 149-161.

13. Pushkar'ov, O.V. , Priymachenko, V.M. Zolkin I.O. (2012) *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Seredovyschcha*, Vyp. 20. pp. 98 -107.

14. Syniak Yu.Ie., Hryhoriev A.I., Haidadymov V.V., Mednikova Ye.I., Lebedieva Z.M., Huskova Ye.I. (1998), *Space biology and aerospace medicine. Materials of the XI conference*. 2, P. 201

15. Skul'skyi N.A., Demykhov Yu.N., Lysenko O.B., Sobotovych Э.В. (2011) *Zb. nauk. pr. Inst. Geohimii Navkolyshn'ogo Seredovyschcha*, Vyp. 19. pp. 77–86.

16. Rudenko, I. M., O. V. Pushkar'ov, V. Vik. Dolin, et al. 2017. *Mineralogical Journal*. (Ukraine). 39 (2): 64–74.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА В ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

Пушкар'єв А.В., к.г.-м.н, в.н.с., ГУ «Інститут геохімії отружающей среды НАН України», pushkarevigns@gmail.com,
Севрук І.М., с.н.с. ГУ «Інститут геохімії отружающей среды НАН України», igns219@gmail.com,
Демихов Ю.Н., к.г.-м.н, с.н.с., ГУ «Інститут геохімії отружающей среды НАН України»
Долін В.Вик. ГУ «Інститут геохімії отружающей среды НАН України», dolinvitaliy@gmail.com

Определена возможность использования минеральных адсорбентов для очистки замедлителя тяжеловодных реакторов от трития. Созданы три динамические системы, где в качестве композитных мембран использованы монтмориллонитовая, сепиолитовая и палыгорскитовая глины и цеолит (системы М-Ц, С-Ц и П-Ц). На первом этапе через минеральные мембраны профильтровывали дейтерий-тритиевую воду (DTO), а на втором те же мембраны промывали протиевой водой (H₂O). В процессе такой двухстадийной фильтрации впервые установлен эффект разделения трития и дейтерия в фильтрате. На первой стадии эксперимента в системе с мембраной М-Ц содержание дейтерия и трития в фильтрате DTO равно уменьшалось и на конец фильтрации составляло несколько больше 50% от исходных концентраций. Коэффициент разделения тяжелых изотопов водорода в этой системе не превышал $K_T = 0,99$. При фильтрации DTO сквозь мембрану С-Ц доля трития в фильтрате на конец фильтрации уменьшилась относительно исходной концентрации на 10% меньше чем доля дейтерия и коэффициент разделения изотопов водорода составил $K_T = 1,15$. В системе П-Ц остаточная доля дейтерия в фильтрате DTO на 3% превышала остаточную долю трития и коэффициент разделения изотопов водорода определен на уровне $K_T = 0,96$. Другой процесс наблюдается при фильтрации протиевой воды (H₂O) через глинисто-цеолитовые адсорбенты после их взаимодействия с раствором DTO. Во всех исследованных минеральных адсорбентах были установлены проявления фракционирования тяжелых изотопов водорода с коэффициентами $K_D = 13,2, 3,2$ и $3,6$ соответственно для монтмориллонит-цеолитового, сепиолит-цеолитового и палыгорскит-цеолитового композитов с преимущественным содержанием дейтерия в фильтрате, что свидетельствует о возможности использования глинисто-цеолитовых минеральных адсорбентов для очистки тяжелой воды от трития.

Ключевые слова: тритий, дейтерий, тяжелая вода, фракционирование, адсорбент, монтмориллонит, сепиолит, палыгорскит

FRACTIONATION OF HEAVY HYDROGEN ISOTOPES IN DYNAMIC SYSTEMS

Pushkar'ov O. V., Phd (Geol.-Min.), Senior Research Officer., SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", push-karevigns@gmail.com,

Sevruk I. M., Phd (Geol.), S.Researcher, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", igns219@gmail.com,

Demihov Y.M., Phd (Geol.-Min.), SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine"

Dolin V. V., Jr., Researcher, SE "Institute of Environmental Geochemistry of the NAS of Ukraine", dolinvitaliy@gmail.com

The possibility of using mineral adsorbents for cleaning the moderator of heavy water reactors from tritium is determined. Three dynamic systems have been created using montmorillonite, sepiolite and palygorskite clays, and zeolite (systems M-Z, S-Z and P-Z) as composite membranes. At the first stage, deuterium-tritium water (DTO) was filtered through mineral membranes, and at the second stage, these membranes were washed with protium water (H_2O). In the process of such two-stage filtration, the effect of separation of tritium and deuterium in the filtrate was first established. At the first stage of the experiment, the content of deuterium and tritium in the DTO filtrate in the system with the M-Z membrane was equally reduced and at the end of the filtration was slightly more than 50% of the initial concentrations. The separation coefficient of heavy hydrogen isotopes in this system did not exceed $K_T = 0.99$. When DTO was filtered through the C-Z membrane, the fraction of tritium in the filtrate at the end of filtration decreased by 10% relative to the initial concentration, which is less than the fraction of deuterium, and the hydrogen isotope separation coefficient was $K_T = 1.15$. In the P-C system, the residual fraction of deuterium in the DTO filtrate was 3% higher than the residual fraction of tritium and the hydrogen isotope separation coefficient was determined at the level of $K_T = 0.96$. A different process is observed when filtering protium water (H_2O) through clay-zeolite adsorbents after their interaction with the DTO solution. In all the studied mineral adsorbents, the manifestations of fractionation of heavy hydrogen isotopes with coefficients $KD = 13.2, 3.2$ and 3.6 were established respectively for montmorillonite-zeolite, sepiolite-zeolite and palygorskite-zeolite composites with a predominant deuterium content in the filtrate, which indicates the possibility of using clay-zeolite mineral adsorbents for the purification of heavy water from tritium.

Keywords: tritium, deuterium, heavy water, fractionation, adsorbent, montmorillonite, sepiolite, palygorskite