

І.А. Ковальчук¹, А.М. Лагута², Б.Ю. Корнілович³, В.Ю. Тобілко³

ОРГАНОФІЛІЗОВАНІ ШАРУВАТІ СИЛІКАТИ ДЛЯ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ СПОЛУК УРАНУ(VI) З МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

¹ Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: kowalchukiryuna@gmail.com

² Харківський університет імені В.Н. Каразіна

пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна, E-mail: lagutaanna22@gmail.com

³ Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна, E-mail: b_kornilovych@kpi.ua, vtobilko@gmail.com

Поверхню природних глинистих мінералів монтморилоніту (шаруватий силікат) та палигорськіту (шарувато-стрічковий силікат) Черкаського родовища (Україна) модифікували катіонною поверхнево-активною речовиною гексадецилтриметиламоній бромідом (ГДТМА). Результати рентгенографічних досліджень та ІЧ-спектри підтверджують успішне модифікування поверхні монтморилонітових та палигорськітових глин після обробки ГДТМА. Виміри ζ -потенціалу органоглин показали, що можлива навіть зміна знаку дзета-потенціалу частинок з негативного до позитивного в усьому кислотному діапазоні значень рН. При цьому адсорбовані молекули ГДТМА можуть утворювати на поверхні частинок глин як моно-, так і подвійні шари. Досліджено сорбцію урану(VI) на органофілізованих глинах з мінералізованих підземних вод, склад яких за основними аніонними компонентами відповідав складу підземних мінералізованих вод біля сховища шламових відходів гідрометалургійної переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води, Україна), загальний солевміст становив 5280 мг/дм³, рН 7.2. Показано, що у забруднених мінералізованих підземних водах уран(VI) знаходиться переважно у вигляді аніонних форм, а саме карбонатних і сульфатних комплексів. Немодифіковані глини практично не сорбують негативно заряджені U(VI) комплекси, в той час як для зразків глинистих мінералів, що були модифіковані ГДТМА, характерні значні величини вилучення урану з мінералізованих вод. Було показано, що експериментальні дані добре узгоджуються з рівнянням мономолекулярної адсорбції Ленгмюра. Встановлено, що величина сорбції урану(VI) модифікованими глинами зростає при збільшенні в них вмісту ГДТМА. Максимальні величини сорбції спостерігаються для зразків з високим ступенем покриття поверхні і утворенням на ній переважно подвійних шарів ПАР (при співвідношенні ПАР:КОЄ 5), при цьому ці значення вищі для монтморилоніту і становлять близько 31 мг/г, в той час як для палигорськіту, що має значно меншу обмінну ємність, становлять близько 28 мг/г. Метод органофілізації глин перспективний для використання в природоохоронних технологіях при створенні проникних реакційних бар'єрів у ґрунті для вилучення з підземних вод як позитивно, так і негативно заряджених комплексів урану.

Ключові слова: уран(VI), мінералізовані підземні води, шаруваті силікати, катіонні ПАР, сорбція

ВСТУП

Видобуток та переробка уранових руд пов'язані з необхідністю вирішення цілого кола складних питань щодо захисту навколишнього середовища і, перш за все, щодо захисту водного басейну від забруднення сполуками урану [1–3]. Значне забруднення ґрунтових вод спостерігається при підземному чи купному вилуговуванні, а також у місцях розташування сховищ відходів гідрометалургійної переробки уранових руд [4–5]. Для ремедіації забруднених сполуками урану ґрунтів

запропоновано низку сучасних технологічних підходів, таких як їх промивка розчинами поверхнево-активних речовин і комплексоутворювачів [6], кислот [7] чи застосування біологічних методів [8], але всі вони вимагають великих фінансових витрат і не забезпечують повного видалення токсичних речовин і їх подальшого потрапляння в ґрунтові води.

Забруднені підземні води в місцях видобутку і переробки уранових руд, крім підвищеного вмісту сполук U(VI), характеризуються високою мінералізацією. Остання складає декілька грамів на літр, в

основному, за рахунок сульфатів Ca і Mg, що утворюються внаслідок застосування в технологічних процесах вилуговування руд сірчаної кислоти [9–10]. В таких водах U(VI) знаходиться переважно в складі негативно заряджених сульфатних або карбонатних комплексів, що суттєво ускладнює процеси їх очищення [11].

При обробці великих об'ємів забруднених вод широко використовуються неорганічні сорбенти на основі цеолітів та глин внаслідок їхньої достатньо високої селективності по відношенню до катіонних форм природних і техногенних радіонуклідів та низької вартості [12–14]. Однак, по відношенню до видалення неорганічних забруднювачів в аніонних формах природні сорбенти мають малу сорбційну здатність внаслідок достатньо високого сталого негативного заряду структурного алюмосилікатного каркаса [15]. Це робить неефективним їх використання для очищення мінералізованих вод від урану(VI).

Одним з методів модифікування поверхні природних сорбентів є її органофілізація з використанням поверхнево-активних речовин (ПАР), що дозволяє суттєво підвищити сорбційну здатність по відношенню не тільки до різних типів органічних токсикантів [16–17], а і до аніонних форм важких металів [18–19] і радіонуклідів [20–21].

Перспективним напрямом застосування методу органофілізації глин в природоохоронній практиці, що був запропонований нещодавно [22–23], є використання катіонних ПАР для обробки глиновмісних шарів ґрунту в місцях забруднення органічними і неорганічними токсикантами. При цьому розчин ПАР вноситься безпосередньо в ґрунт на шляху руху забруднених підземних вод з метою створення так званого проникного реакційного бар'єру, якій перешкоджає подальшій міграції токсикантів за рахунок їхньої сорбції на органофілізованих глинах.

Процеси модифікування поверхні природних мінералів були предметом численних досліджень, основні результати яких були узагальнені в ряді оглядових робіт щодо механізму формування шарів ПАР на поверхні [24] та в міжшаровому просторі силікатів [25], основним рисам їхньої будови [26], впливу природи модифікатора на структуру поверхневих шарів [27–29]. Незважаючи на це, внаслідок складності

питання, деякі важливі особливості взаємозв'язку структури поверхневих шарів і сорбційної здатності модифікованих зразків по відношенню до різних за природою токсикантів є і досі не з'ясованими. Тому вивчення процесів сорбції урану(VI) з мінералізованих вод на органофілізованих глинах з різною структурою поверхневого шару, що складає предмет даної роботи, є безумовно актуальним.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Отримання органоглин. Як об'єкт дослідження були взяті бентонітова (монтморилонітова) та палигорськітова глини Черкаського родовища, загальна структурна формула та катіонна обмінна ємність (КОЄ) яких є, відповідно, $(Ca_{0.12}Na_{0.03}K_{0.03})_{0.18}(Al_{1.39}Mg_{0.13}Fe_{0.44})_{1.96}(Si_{3.88}Al_{0.12})_{4.0}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$; КОЄ = 1.0 ммоль/г та $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$; КОЄ = 0.25 ммоль/г. Очищені зразки вихідних глинистих мінералів монтморилоніту та палигорськіту отримували з відповідних глинистих порід шляхом очищення від грубодисперсних мінеральних домішок – кварцу, карбонатів, та ін. методом седиментації з водно-глиняної суспензії та подальшого центрифугування (розмір частинок < 0.001 мм) за загальноприйнятими методиками [30–31]. Отриману пасту розпускали у 1М розчині NaCl для заміни двозарядних катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , що складають природний обмінний комплекс, на однозарядні катіони Na^+ , які полегшують самодиспергацію глини в воді. Дану операцію проводили двічі. Отриманий мінерал відмивали від залишків хлориду натрію та висушували при 105 °С. Матеріал подрібнювали. Для модифікування використовували фракцію 0.1 мм.

Для одержання органофілізованих зразків була взята сіль чотиризаміщеного амонію – гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА, $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, Sigma-Aldrich). Після попередньої обробки на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-2Т протягом 3 хв. суспензії Na-глин змішували з розчином ГДТМА та витримували при 60 °С впродовж 4 год при постійному перемішуванні. Після відмивання водою до негативної реакції на Br^- модифіковані зразки висушували при 105 °С, розтирали і просіювали до отримання фракції ≤ 0.1 мм.

Методи досліджень органоглин.

Рентгенографічний аналіз вихідних та органофілізованих зразків проводили з використанням дифрактометра ДРОН-4-07 (2–60° 2 θ , CuK α -випромінювання). ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили на фур'є-спектрометрі Spectrum-One (Perkin-Elmer) в області 4000–450 см⁻¹ при двадцятиразовому скануванні методом таблетування з KBr.

Розмір агрегатів у зразках глин та величини ζ -потенціалу визначали за допомогою приладу Zetasizer Nano ZS Malvern Instrument за рівнянням Генрі, використовуючи наближення, запропоноване Ошимою [32–33].

Вивчення процесів сорбції. Сорбційні експерименти проводили з розчинами, склад яких за основними аніонними компонентами відповідав складу підземних мінералізованих вод біля сховища шламових відходів гідрометалургійної переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води). Склад останніх становив за аніонами: HCO₃⁻ – 450; Cl⁻ – 180; SO₄²⁻ – 2830; NO₃⁻ – 130 мг/дм³ і за катіонами: Ca²⁺ – 576; Mg²⁺ – 209; (Na⁺+K⁺) – 391; NH₄⁺ – 0.92; Ni²⁺ – < 0.05; Cu²⁺ – < 0.03; Co²⁺ – < 0.06; Mn_{сум} – 0.10; Zn²⁺ – < 0.01; Pb²⁺ – < 0.19; Cd²⁺ – < 0.01; Fe_{сум} – 0.05 мг/дм³ [34]. Вихідні розчини готували на основі відповідних натрієвих солей, загальний солевміст становив 5280 мг/дм³, рН 7.2. Як джерело урану(VI) використовували солі тригідросульфату уранілу (UO₂SO₄·3H₂O).

Для систематичного дослідження даної системи вивчено весь діапазон можливої зміни рН. Ізотерми сорбції були одержані при значенні рН, що відповідає рН реальних забруднених підземних вод біля сховищ рідких відходів гідрометалургійної переробки уранових руд. Попередні експерименти по вивченню кінетики процесів сорбції урану(VI) з мінералізованих вод у статичному режимі на зразках вихідних та органофілізованих глин, які проводили з вихідною концентрацією урану 100 мкмоль/дм³, показали, що адсорбційна рівновага встановлюється впродовж декількох хвилин. Тому в подальшому сорбцію проводили при безперервному струшуванні зразків впродовж 1 год (об'єм

водної фази 50 мл, наважка мінералу 0.1 г, концентрація U становила 10–200 мг/дм³). Після закінчення експерименту рідку фазу відділяли центрифугуванням (6000 об/хв) та визначали в ній рівноважну концентрацію металу спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) з використанням реагента Арсеназо III при довжині хвилі 665 нм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Характеристика зразків свідчить про успішне модифікування їхньої поверхні після обробки ГДТМА. Так, результати рентгенографічних досліджень (рис. 1 а) вказують на поступову інтеркаляцію молекул ГДТМА в міжшаровий простір монтморилонітових глин. Це видно зі збільшення базального рефлексу на дифрактограмах модифікованих зразків від 1.23 нм для вихідного зразка монтморилоніту до 2.03 і 2.81 нм для зразків, що були оброблені розчинами зі співвідношенням ПАР:КОЄ 1 та 5 відповідно. ІЧ-спектри це також підтверджують (рис. 2 а), про що свідчить поступове збільшення інтенсивності характеристичних смуг коливань груп (–CH₂–) сорбованих молекул ГДТМА при 2920 та 2850 см⁻¹ для зразків, які були модифіковані розчинами зі зростаючим вмістом ПАР.

Дифрактограми зразків палигорськітових глин до і після модифікування (рис. 1 б) є практично ідентичними, внаслідок незмінності їхньої стрічково-ланцюжкової структури в процесі обробки. Однак поява смуг при 2910 та 2840 см⁻¹ в ІЧ-спектрах (рис. 2 б), як і у випадку з монтморилонітом, свідчить про успішне модифікування поверхні мінералу.

Значення гідродинамічного діаметра частинок у розчині наведено у таблиці 1. Дані таблиці 1 свідчать про значну полідисперсність систем. У вихідних розчинах присутні частинки з діаметром: для монтморилонітових глин – ~570 нм та ~4900 нм, для палигорськітових глин – ~200 нм та ~5100 нм, з переважанням фракції дрібніших частинок. Модифікування глин призводить до збільшення розміру частинок.

Результати визначення величини ζ -потенціалу в залежності від рН водного середовища для вихідних та модифікованих глин наведені на рис. 3. Як видно, модифікування поверхні з використанням

ГДТМА суттєво змінює електроповерхневі характеристики досліджених глин. Для монтморилонітових глин величина ζ -потенціалу визначається дією двох факторів. По перше, це обумовлений нестехіометричним ізоморфізмом у структурних силікатних пакетах структурний негативний заряд, що визначає електричний потенціал на базальних поверхнях плоских

частинок і не залежить від рН. Окрім цього на бічних гранях формується заряд іншої природи, що, навпаки, залежить від рН і виникає внаслідок реакцій протонування-депротонування $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ і $=\text{Al}-\text{OH}$ груп, які утворюються по так званих «розірваних» зв'язках $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ і $=\text{Al}-\text{O}-\text{Al}=\text{}$ в структурі мінералу [35].

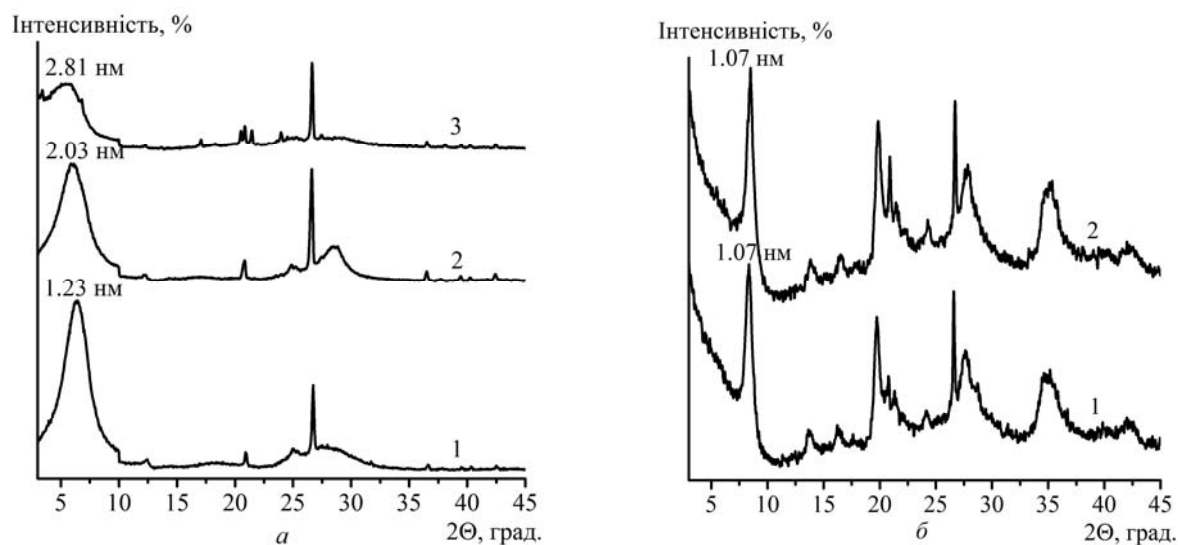


Рис. 1. Дифрактограми вихідного (1), модифікованого при співвідношенні ПАР:КОС 1 (2), 5 (3) зразків монтморилоніту (а) та вихідного (1) і модифікованого (2) палигорськїту (б)

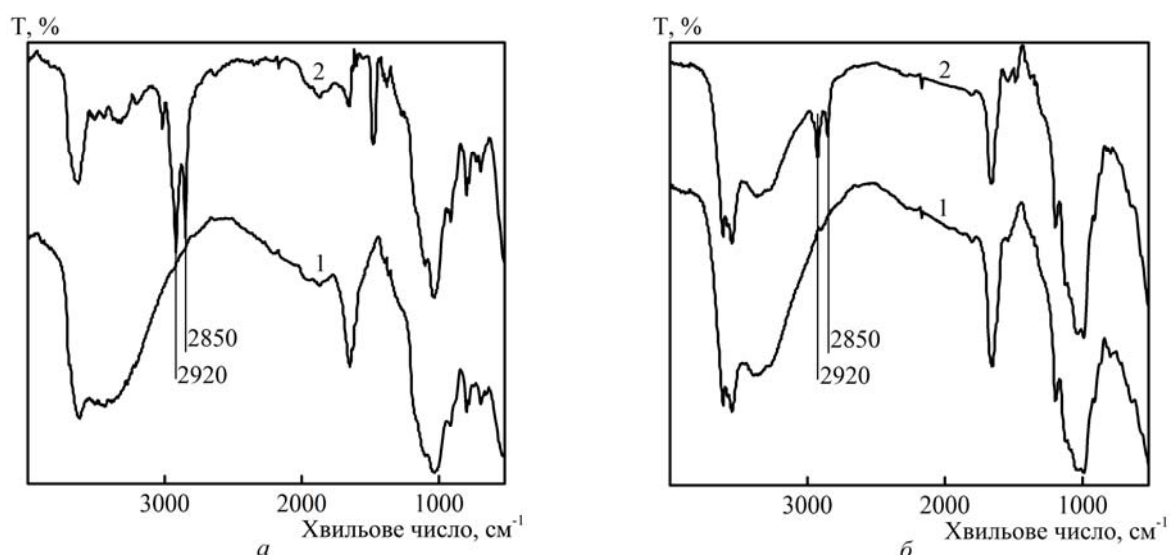


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного (1), модифікованого (2) монтморилоніту (а) та палигорськїту (б)

Таблиця 1. Значення гідродинамічного діаметра частинок, отримані з розподілу розміру частинок за інтенсивністю з даних динамічного розсіювання світла, та коефіцієнта полідисперсності (PdI) у розчині вихідних та модифікованих (зі співвідношенням ПАР:КОС 0.5; 1 та 5) монтморилоніту (ММТ) та палигорськіту (ПГ)

Зразок		d , нм	PdI
ММТ		$(57 \pm 2) \cdot 10^1, (49 \pm 3) \cdot 10^2$	0.36 ± 0.02
ПАР:КОС	0.5	$(12 \pm 2) \cdot 10^2, (24 \pm 8) \cdot 10^1, (54 \pm 1) \cdot 10^2$	0.68 ± 0.09
	1	$(46 \pm 3) \cdot 10^2, (76 \pm 8) \cdot 10^1$	0.7 ± 0.1
ММТ	5	$(77 \pm 9) \cdot 10^1, (18 \pm 4) \cdot 10^1, (53 \pm 1) \cdot 10^2$	0.44 ± 0.03
ПГ		$202 \pm 6, (51 \pm 2) \cdot 10^2$	0.21 ± 0.01
ПАР:КОС	0.5	$(24 \pm 1) \cdot 10^1, (50 \pm 3) \cdot 10^2$	0.34 ± 0.04
	1	$(50 \pm 8) \cdot 10^1, (15 \pm 3) \cdot 10^1$	1.0 ± 0.1
ПГ	5	$(69 \pm 5) \cdot 10^1$	0.5 ± 0.1

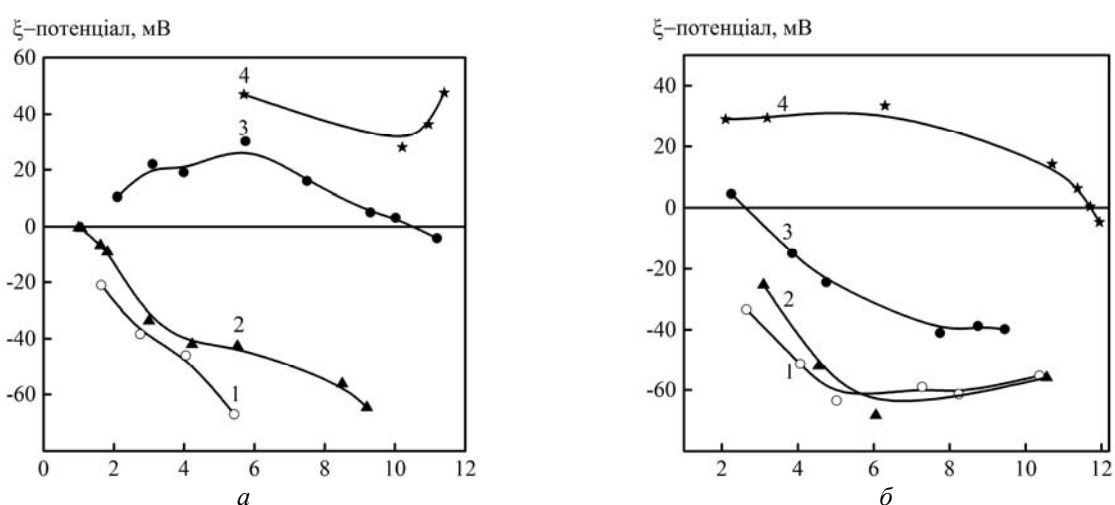


Рис. 3. Залежність ζ -потенціалу вихідних (1) та модифікованих (2-4) монтморилоніту (а) та палигорськіту (б) від рН середовища при співвідношенні ПАР:КОС 0.5 (2), 1 (3), 5 (4)

Значення ζ -потенціалу для вихідного монтморилоніту в усьому діапазоні рН є негативними і складають $-20 - -70$ мВ (рис. 3 а). Треба зазначити при цьому, що точка нульового заряду бічних граней монтморилоніту ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) знаходиться в межах $4.0 \div 5.3$ і тому основним фактором, який визначає величину загального ζ -потенціалу частинок, є сталий негативний заряд алюмосилікатних структурних пакетів [36].

На початкових стадіях процесу модифікування перш за все відбувається інтеркаляція молекул ГДТМА в міжшаровий простір монтморилоніту [37–38]. Тому крива залежності ζ -потенціалу від рН для зразків, що отримані при невеликих концентраціях модифікатора в розчині ПАР:КОС 0.5, мало відрізняється від такої для вихідної глини. В той же час при підвищенні концентрації ГДТМА в розчині до ПАР:КОС 1 на

базальних поверхнях частинок замість розвиненого дифузного подвійного електричного шару, що складається з гідратованих катіонів Na та інших катіонів лужних і лужноземельних металів, має місце формування щільного шару сорбованих катіонних ПАР. Це обумовлює збільшення ζ -потенціалу до позитивних значень і $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ зміщується до ~ 10 . При подальшому підвищенні вмісту ГДТМА в розчині (зразки ПАР:КОС 5) до значень близьких до критичної концентрації міцелоутворення, ζ -потенціал має позитивні значення в усьому діапазоні рН. На базальних поверхнях частинок при цьому можливо утворення подвійних шарів адсорбованих ПАР, так званих геміміцел [39–40]. Слід зазначити однак, що навіть при такому достатньо великому надлишку ПАР в модифікуючому розчині не досягається утворення суцільного

подвійного шару ГДТМА на поверхні глинистих частинок. Так при великому надлишку ПАР в модифікуючому розчині спостерігається подальше збільшення ζ -потенціалу до 40 мВ і вище, що свідчить про завершення формування подвійного шару ГДТМА.

Характер кривих залежності ζ -потенціалу від рН для зразків палигорськіту є подібним до таких для монтморилоніту (рис. 3 б). Однак при модифікуванні палигорськіту достатньо великі молекули ГДТМА не можуть пройти в вузькі «цеолітні» канали в структурі мінералу [41]. Тому формування поверхневих шарів відбувається тільки на зовнішній поверхні паличкоподібних частинок.

При розгляді процесів сорбції сполук U(VI) з мінералізованих вод важливим є аналіз форм, в яких уран існує в цих умовах. Для розрахунків було застосовано програмне

забезпечення Medusa, що широко використовується в аналітичній практиці [42]. Основними твердими фазами урану(VI) в водних системах є малорозчинні гідрати $UO_3 \cdot H_2O$ чи $UO_2(OH)_2$ ($\lg K_{sp} = -20.34 \div -23.5$) [43–44] та карбонат UO_2CO_3 ($\lg K_{sp} = -13.21 \div -14.26$) [45]. В той же час, для мінералізованих вод, навіть при достатньо високому вмісті в них урану, характерним є його практично повне зв'язування в сульфатні комплекси UO_2SO_4 та $UO_2(SO_4)_2^{2-}$ в кислій області, а також в карбонатні комплекси UO_2CO_3 , $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ та $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ в нейтральній та лужній області (рис. 4).

Криві залежності величин сорбції урану(VI) від рН мають характерний куполоподібний вигляд для обох типів глин з максимумом в діапазоні рН 5–7 (рис. 5).

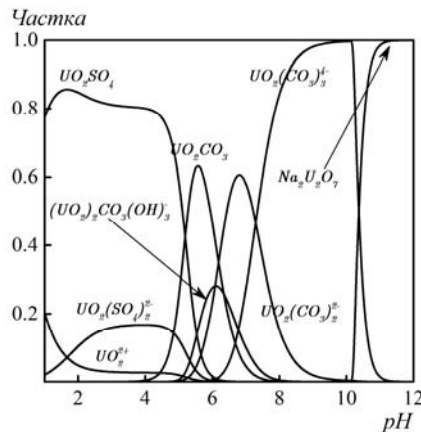


Рис. 4. Розподіл форм урану(VI) в мінералізованих водах при вмісті U(VI) 10 мг/дм³

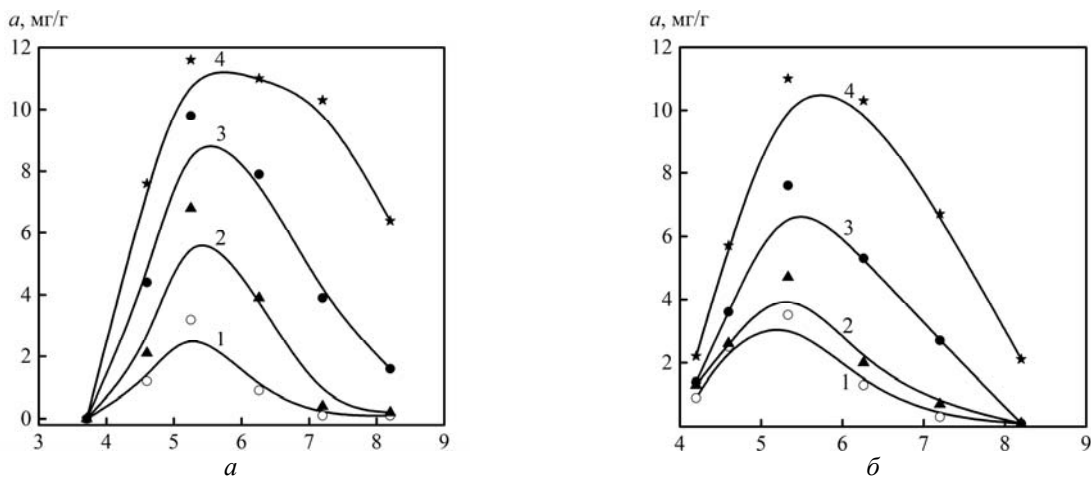
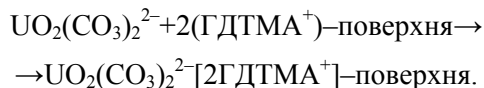


Рис. 5. Залежність величини сорбції U(VI) з мінералізованих вод на зразках вихідних (1) та модифікованих (2–4) монтморилоніту (а) та палигорськіту (б) від рН середовища при співвідношенні ПАР:КОС 0.5 (2), 1 (3), 5 (4)

Сорбція негативно заряджених форм урану з мінералізованих розчинів відбувається за рахунок взаємодії з подвійними шарами адсорбованих на поверхні частинок ПАР відповідно реакції:



При збільшенні ступеня заповнення поверхні для зразків ПАР:КОЕ від 0.5 до 5 спостерігається підвищення величин сорбції аніонних форм. Це збігається з описаними вище особливостями формування подвійного шару ПАР на поверхні глинистих частинок, що відбувається ступінчасто з можливим утворенням на початкових стадіях мозаїчної структури, яка містить як позитивно, так і негативно заряджені ділянки. Значне зниження величин сорбції в кислій області пов'язано з переважною присутністю урану в мінералізованих водах у вигляді нейтральних

сульфатних комплексів, що погано сорбуються на зарядженій поверхні модифікованих глин.

При розгляді механізму сорбції сполук урану на поверхні модифікованих глин не можна виключати і можливості осадження малорозчинних гідроксидів та інших сполук шестивалентного урану: отеніту, карнотиту, бейліїту та ін. [46]. В мінералізованих водах, на відміну від розведених вод, розчинність малорозчинних солей урану значно підвищується. Тому при концентраціях солей урану в водах, що відповідають таким в мінералізованих підземних водах і можуть сягати 10–20 мг/л [15], найбільш ймовірним механізмом зв'язування урану є сорбційний механізм.

Ізотерми сорбції сполук U(VI) з мінералізованих вод були отримані при рН 7.2, що відповідає значенню рН реальних підземних вод (рис. 6).

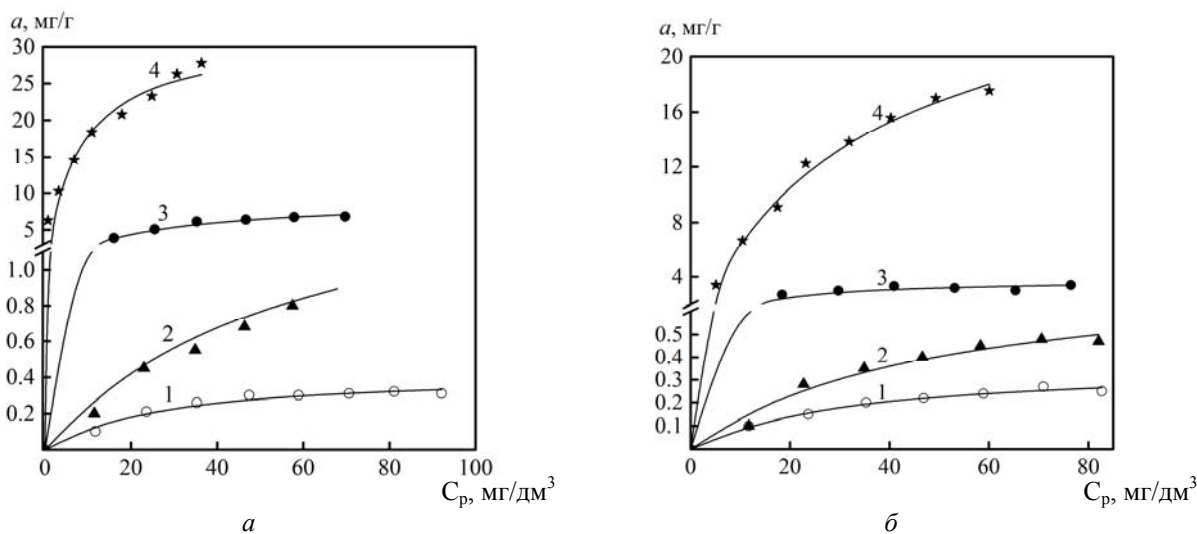


Рис. 6. Ізотерми сорбції урану(VI) з мінералізованих вод на зразках вихідних (1) та модифікованих (2–4) монтморилоніту (а) та палигорськіту (б) при співвідношенні ПАР:КОЕ 0.5 (2), 1 (3), 5 (4)

Ступінь вилучення урану з вод з вихідною концентрацією металу 10 мг/дм³ становить для зразків монтморилоніту 1.7 %, а для зразків, модифікованих зі співвідношенням ПАР:КОЕ 0.5; 1 і 5, – 3.4; 35.3; 94.1 %, відповідно. Для зразків палигорськіту ці величини складають 1.7 %, а для зразків, модифікованих зі співвідношенням ПАР:КОЕ 0.5; 1 і 5 – 2.5; 25.2; 57.1 %, відповідно.

Ізотерми сорбції були проаналізовані з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха; результати розрахунків відповідних коефіцієнтів наведені в таблиці 2. Одержані ізотерми добре описуються рівнянням мономолекулярної сорбції Ленгмюра (коефіцієнт кореляції $R^2 = 0.968 \pm 0.996$), що передбачає енергетичну однорідність активних центрів і, відповідно, близькі енергії сорбції іонів по мірі заповнення поверхні. Для емпіричного

рівняння Фрейндліха, що придатне, головним чином, для опису середніх ділянок ізотерм, коефіцієнт кореляції є нижчим ($R^2 = 0.934 \div 0.991$). Максимальні величини сорбції A_{\max} спостерігаються для зразків з високим ступенем покриття поверхні і утворенням на ній переважно подвійних

шарів ПАР (при співвідношенні ПАР:КОЄ 5), при цьому ці значення вищі для монтморилоніту і становлять близько 31 мг/г, в той час як для палигорськіту, що має значно меншу обмінну ємність, становлять близько 28 мг/г.

Таблиця 2. Коефіцієнти рівнянь Фрейндліха та Ленгмюра для ізотерм сорбції сполук урану(VI) з мінералізованих вод

Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
	A_{\max} , мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	K_F	$1/n$	R^2
ММТ	0.42	0.039	0.976	0.06	2.52	0.941
ПАР:КОЄ	0.5	1.64	0.018	0.07	1.66	0.937
	1	9.31	0.046	1.17	2.31	0.966
ММТ	5	31.46	0.138	6.99	2.61	0.991
	ПГ	0.37	0.032	0.993	0.04	2.21
ПАР:КОЄ	0,5	0.78	0.021	0.04	1.80	0.954
	1	3.85	0.099	1.13	3.85	0.934
ПГ	5	27.91	0.060	1.88	1.78	0.982

Одержані результати доцільно порівняти з такими по сорбції урану(VI) із забруднених поверхневих вод з малим солевмістом. У таких водах U(VI) знаходиться у вигляді як позитивно заряджених іонів уранілу UO_2^{2+} , так і нейтральних чи негативно заряджених гідросокомплексів і карбонатів. Для таких вод суттєві величини сорбції спостерігаються для вихідних глин, що є катіонообмінниками, за рахунок зв'язування іонів UO_2^{2+} переважно на активних центрах бічних граней (алюмінільних $=Al-OH$, силанільних $\equiv Si-OH$ або місткових групах $\equiv Al-OH-Si \equiv$). Для модифікованих зразків, навіть при невеликому вмісті модифікатора, має місце збільшення цих величин. Це відбувається за рахунок додаткової сорбції з розчину і негативно заряджених форм за участю позитивно заряджених геміміцел ПАР на частково вкритих ними пласких поверхнях глинистих частинок [47–48].

Характер сорбційних процесів є суттєво відмінним для сульфатно-карбонатних мінералізованих вод, котрі містять уран у вигляді тільки нейтральних або негативно заряджених форм. Суттєва сорбція спостерігається лише при значному надлишку ПАР при одержанні модифікованих глин, що, за даними

електрокінетичних досліджень, відповідає утворенню на поверхні дисперсних частинок суцільних позитивно заряджених подвійних шарів ГДТМА.

ВИСНОВКИ

Таким чином, модифіковані ПАР бентонітові і палигорськітові глини є ефективними дешевими сорбційними матеріалами для очищення забруднених сполуками урану мінералізованих підземних вод, які характерні для районів видобутку і переробки уранових руд. При цьому застосування методу органофілізації глин в природоохоронних технологіях, наприклад, при створенні проникних реакційних бар'єрів у ґрунті для вилучення з підземних вод негативно заряджених карбонатних та сульфатних комплексів урану є найбільш ефективним при застосуванні значних кількостей модифікатора і, відповідно, при високих ступенях модифікування поверхні. Такі умови призводять до утворення ділянок поверхні з нанесеними на них позитивно зарядженими подвійними шарами ПАР, що сприяє підвищенням значенням сорбції на модифікованих глинах аніонних форм урану, які переважають в забруднених мінералізованих водах.

Organophilic layered silicates for sorption removal of uranium(VI) from mine water

I.A. Kovalchuk, A.N. Laguta, B.Yu. Kornilovych, V.Yu. Tobilko

*Institute for Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine
13 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, kowalchukiryna@gmail.com
V.N. Karazin National University
4 Svoboda Square, Kharkov, 61022, Ukraine, lagutaanna22@gmail.com
National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"
37 Peremogy av., Kyiv, 03056, Ukraine, b_kornilovych@kpi.ua, vtobilko@gmail.com*

Surface modification of clay minerals from Cherkasy deposit (Ukraine) montmorillonite (layer silicate) and palygorskite (fibrous silicate) was performed using the cationic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (HDTMA). The successful modification of the surface of montmorillonite and palygorskite clays after treatment with HDTMA was confirmed by X-ray analysis and IR-spectra. The ζ -potential measurements of the organo-clays showed even a zeta potential reversion from negative to positive in the whole acidic pH range. In this case, the adsorbed surfactant molecules can form both mono and double layers on the surface of clay particles. The uranium(VI) sorption from mineralized groundwater on montmorillonite and palygorskite clays modified by HDTMA was investigated. The composition of the mineralized groundwater according to the main anionic components corresponded to the composition of the underground mineralized waters near the uranium ore mining and processing sites of the State Enterprise Eastern Mining and Processing Plant (Zhovty Vody, Ukraine), the total dissolved solids content was 5280 mg/l, pH 7.2. It has been shown that in contaminated mineralized groundwater, uranium(VI) is predominantly in anionic form, namely in the form of carbonate and sulfate complexes. Unmodified clays had no affinity to negative charged complexes while samples of HDTMA-modified clay minerals showed significant removal of uranium from mineralized water. The experimental data were applied to the Langmuir model of monomolecular adsorption and a good fit was obtained. It has been found that adsorption capacity increased with increasing HDTMA content in modified clays. The maximum sorption values in samples with a high degree of surface coverage and the formation of predominantly double layers of surfactants (ratio of surfactants exchange capacity 5) were obtained. These values for montmorillonite were higher (about 31 mg/g) than those for palygorskite, having a much smaller exchange capacity (about 28 mg/g). The method of organophilization of clays can be effectively used in environmental technologies for the removal of negatively and positively charged complexes of uranium from groundwater, for example, in the construction of permeable reaction barriers.

Keywords: uranium(VI), mineralized groundwater, layered silicates, cationic surfactants, sorption

Органофилизированные слоистые силикаты для сорбционного извлечения соединений урана(VI) из минерализованных вод

И.А. Ковальчук, А.Н. Лагута, Б.Ю. Корнилович, В.Ю. Тобилко

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина, kowalchukiryna@gmail.com
Харьковский университет имени В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина, lagutaanna22@gmail.com
Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»
просп. Победы, 37, Киев, 03056, Украина, b_kornilovych@kpi.ua, vtobilko@gmail.com*

Поверхность природных глинистых минералов монтмориллонита (слоистый силикат) и палыгорскита (слоисто-ленточный силикат) Черкасского месторождения (Украина) была модифицирована катионным поверхностно-активным веществом гексадецилтриметиламоний бромидом (ГДТМА). Результаты рентгенографических исследований и ИК-спектры подтверждают успешное модифицирование поверхности монтмориллонитовых и палыгорскитовых глин после обработки ГДТМА. Измерения ζ -потенциала показали, что для органоглин возможно даже изменение знака дзета-потенциала частиц с отрицательного до положительного во всем кислотном диапазоне pH. При этом адсорбированные молекулы ГДТМА могут

образовывать на поверхности частиц глин как моно-, так и двойные слои. Изучена сорбция урана(VI) на органофилизированных глинах из минерализованных подземных вод, состав которых по основным анионным компонентам соответствовал составу подземных минерализованных вод вблизи хранилища шламовых отходов гидрометаллургической переработки урановых руд Восточного горно-обогатительного комбината (г. Желтые Воды, Украина), общее солесодержание - 5280 мг/дм³, рН 7.2. Показано, что в загрязненных минерализованных подземных водах уран(VI) находится преимущественно в виде анионных форм, а именно карбонатных и сульфатных комплексов. Немодифицированные глины практически не сорбируют негативно заряженные U(VI) комплексы, в то время как для образцов глинистых минералов, которые были модифицированы ГДТМА, характерны значительные величины извлечения урана из минерализованных вод. Было показано, что экспериментальные данные хорошо согласуются с уравнением мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Установлено, что величины сорбции урана(VI) модифицированными глинами возрастают при увеличении содержания в них ГДТМА. Максимальные величины сорбции получены для образцов с высокой степенью покрытия поверхности и образованием на ней преимущественно двойных слоев ПАВ (при соотношении ПАВ:КОЕ 5). Эти значения выше для монтмориллонита и составляют около 31 мг/г, в то время как для палыгорскита, который имеет значительно меньшую обменную емкость, составляют около 28 мг/г. Метод органофилизации глин является перспективным для использования в природоохранных технологиях при создании проницаемых реактивных барьеров в почве для извлечения из подземных вод как положительно, так и отрицательно заряженных комплексов урана.

Ключевые слова: уран(VI), минерализованные подземные воды, слоистые силикаты, катионные ПАВ, сорбция

ЛІТЕРАТУРА

1. Merkel B., Schipek M. The New Uranium Mining Boom. – Springer: Berlin, Heidelberg, 2011. – 848 p.
2. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. – Київ, 2011. – 156 с.
3. Selvakumar R., Ramadoss G., Menon M.P. et al. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review // J. Environ. Radioact. – 2018. – V. 192. – P. 592–603.
4. Liu B., Peng T., Sun H. et al. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions // J. Environ. Radioact. – 2017. – V. 171. – P. 160–168.
5. Yin M., Sun J., Chen Y. et al. Mechanism of uranium release from uranium mill tailings under long-term exposure to simulated acid rain: Geochemical evidence and environmental implication // Environ. Pollut. – 2019. – V. 244. – P. 174–181.
6. Mao X., Jiang R., Xiao W. et al. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review // J. Hazard. Mater. – 2015. – V. 285. – P. 419–435.
7. Kim S.S., Han G.S., Kim G.N. et al. Advanced remediation of uranium-contaminated soil // J. Environ. Radioact. – 2016. – V. 164. – P. 239–244.
8. Newsome L., Morris K., Lloyd J.R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides // Chem. Geol. – 2014. – V. 363. – P. 164–184.
9. Bernhard G., Geipel G., Brendler V. et al. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas // J. Alloys Compd. – 1998 – V. 271–273. – P. 201–205.
10. Chen B., Wang J., Kong L. et al. Adsorption of uranium from uranium mine contaminated water using phosphate rock apatite (PRA): isotherm, kinetic and characterization studies // Colloids Surf. A. – 2017. – V. 520. – P. 612–621.
11. Muhr-Ebert E., Wagner F., Walther C. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques // Appl. Geochem. – 2019. – V. 100. – P. 213–222.
12. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал. – 2006. – Т. 50, № 5. – С. 55–63.
13. Misaelides P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review // Microporous Mesoporous Mater. – 2011. – V. 144, N 1–3. – P. 15–18.
14. Misaelides P. Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials // Clay minerals and zeolites for radioactive waste immobilization and containment: a concise overview. – Elsevier, 2019. – P. 243–274.
15. Langmuir D. Aqueous Environmental Geochemistry. – Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 1997. – 600 p.
16. Lee S.M., Tiwari D. Organo and Inorgano-Organic Modified Clays in the Remediation of Aqueous Solutions: An Overview // Appl. Clay Sci. – 2012. – V. 59–60. – P. 84–102.

17. *Kausar A. Iqbal M., Javed A. et al.* Dyes adsorption using clay and modified clay: A review // *J. Mol. Liq.* – 2018. – V. 256. – P. 395–407.
18. *Haggerty G. Bowman R.S.* Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite // *Environ. Sci. Technol.* – 1994. – V. 28, N 3. – P. 452–458.
19. *Brum M.C., Capitaneo J.L., Oliveira J.F.* Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite // *Miner. Eng.* – 2010. – V. 23, N 3. – P. 270–272.
20. *Bors J., Dultz S., Riebe B.* Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides: I. Adsorption of ionic fission products // *Appl. Clay Sci.* – 2000. – V. 16, N 1–2. – P. 1–13.
21. *Majdan M., Pikus S., Gajowiak A. et al.* Characterization of uranium (VI) sorption by organobentonite // *Appl. Surf. Sci.* – 2010. – V. 256, N 17. – P. 5416–5421.
22. *Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G.* Handbook of Clay Science. – Elsevier, 2006. – P. 1246.
23. *Xu S., Boyd S.A.* Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates // *Environ. Sci. Technol.* – 1995. – V. 29, N 12. – P. 3022–3028.
24. *Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J. et al.* Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface // *Adv. Colloid Interface Sci.* – 2003. – V. 103, N 3. – P. 219–304.
25. *Chiu C.-W., Huang T.-K., Wang Y.-C. et al.* Intercalation strategies in clay/polymer hybrids // *Prog. Polym. Sci.* – 2014. – V. 39, N 3. – P. 443–485.
26. *Lagaly G., Ogawa M., Dékány I.* Clay Mineral Organic Interactions // Handbook of Clay Science. – Elsevier, 2006. – P. 309–377.
27. *He H., Yhou Q., Martens W.N. et al.* Microstructure of HDTMA⁺- Modified Montmorillonite and its Influence on Sorption Characteristics // *Clays Clay Miner.* – 2006. – V. 54, N 6. – P. 689–696.
28. *Zadaka D., Radian A., Mishael Y.G.* Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers // *J. Colloid Interface Sci.* – 2010. – V. 352, N 1. – P. 171–177.
29. *Kotal M., Bhowmick A.K.* Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges // *Prog. Polym. Sci.* – 2015. – V. 51. – P. 127–187.
30. *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. – Киев: Наук. думка, 1975. – 351 с.
31. *Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И.* Химия почв. – Москва: Высшая школа, 2005. – 558 с.
32. *Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F., Hunter R.J. et al.* Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 309, N 2. – P. 194–224.
33. *Ohshima H.* A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles // *J. Colloid Interface Sci.* – 1994. – V. 168, N 1. – P. 269–271.
34. *Kornilovych B., Wireman M., Ubaldini S. et al.* Uranium Removal from Groundwater by Permeable Reactive Barrier with Zero-Valent Iron and Organic Carbon Mixtures: Laboratory and Field Studies // *Metals.* – 2018. – V. 8, N 6. – P. 408–423.
35. *Leroy P., Revil A.* A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – V. 270, N 2. – P. 371–380.
36. *Pecini E.M., Avena M.J.* Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite // *Langmuir.* – 2013. – V. 29, N 48. – P. 14926–14934.
37. *Xu S., Boyd A.* Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates // *Langmuir.* – 1995. – V. 11, N 7. – P. 2508–2514.
38. *Hojiev R., Ersever G., Karaağaçhoğlu I.E. et al.* Changes on montmorillonite characteristics through modification // *Appl. Clay Sci.* – 2016. – V. 127–128. – P. 105–110.
39. *Wang W., Gu B., Liang L. et al.* Adsorption and structural arrangement of cetyltrimethylammonium cations at the silica nanoparticle - water interface // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V. 108, N 45. – P. 17477–17483.
40. *Bryleva E.Y., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrossyan N.O. et al.* Interfacial properties of cetyltrimethylammonium-coated SiO₂ nanoparticles in aqueous media as studied by using different indicator dyes // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. – V. 316, N 2. – P. 712–722.
41. Galan E., Singer A. Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. V. 3. – Elsevier, 2011.
42. *Puigdomènech I., Colas E., Glive M. et al.* A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility // *MRS Online Proceedings Library Archive.* – 2014. – V. 1665. – P. 111–116.
43. *Fujiwara K., Yamana H., Fujii T. et al.* Solubility Product of Hexavalent Uranium Hydrated Oxide // *J. Nucl. Sci. Technol.* – 2005. – V. 42, N 3. – P. 289–294.
44. *Altmaier M., Yalçintas E., Gaona X. et al.* Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients // *J. Chem. Thermodyn.* – 2017. – V. 114. – P. 2–13.

45. Kramer-Schnabel U., Bischoff H., Xi R.H. et al. Solubility Products and Complex Formation Equilibria in the Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25 °C and I = 0.1 M // *Radiochim. Acta.* – 1992. – V. 56, N 4. – P. 183–188.
46. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – Москва: Изд. МГУ, 2000. – 336 с.
47. Ковальчук І.А., Голембіовський А.О., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів Cr(VI) та U(VI) палигорськітом, модифікованим катіонними поверхнево-активними речовинами // *Доповіді НАН України.* – 2011. – № 11. – С. 131–136.
48. Голембіовський А.О., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю., Жданюк Н.В. Вилучення сполук U(VI) з вод з використанням органоглин // *Наукові вісті Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут».* – 2011. – № 6. – С. 154–158.

REFERENCES

1. Merkel B., Schipek M. *The New Uranium Mining Boom.* (Berlin, Heidelberg: Springer, 2011).
2. Kornilovych B.Yu., Sorokin O.G., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.I. *Pryrodooxoronnii tekhnologiyi v uranovydobuvniji ta pererobnij promyslovosti.* (Kyiv: Norma, 2011). [in Ukrainian].
3. Selvakumar R., Ramadoss G., Menon M.P., Rajendran K., Thavamani P., Naidu R., Megharaj M. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: A review. *J. Environ. Radioact.* 2018. **192**: 592.
4. Liu B., Peng T., Sun H., Yue H. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions. *J. Environ. Radioact.* 2017. **171**: 160.
5. Yin M., Sun J., Chen Y., Wang J., Shang J., Belshaw N., Shen C., Liu J., Li H., Linghu W., Xiao T., Dong X., Song G., Xiao E., Chen D. Mechanism of uranium release from uranium mill tailings under long-term exposure to simulated acid rain: Geochemical evidence and environmental implication. *Environ. Pollut.* 2019. **244**: 174.
6. Mao X., Jiang R., Xiao W., Yu J. Use of surfactants for the remediation of contaminated soils: A review. *J. Hazard. Mater.* 2015. **285**: 419.
7. Kim S.S., Han G.S., Kim G.N., Koo D.S., Kim I.G., Choi J.W. Advanced remediation of uranium-contaminated soil. *J. Environ. Radioact.* 2016. **164**: 239.
8. Newsome L., Morris K., Lloyd J.R. The biogeochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides. *Chem. Geol.* 2014. **363**: 164.
9. Bernhard G., Geipel G., Brendler V., Nitsche H. Uranium speciation in waters of different uranium mining areas. *J. Alloys Compd.* 1998. **271–273**: 201.
10. Chen B., Wang J., Kong L., Mai X., Zheng N., Zhong Q., Liang J., Chen D. Adsorption of uranium from uranium mine contaminated water using phosphate rock apatite (PRA): isotherm, kinetic and characterization studies. *Colloids Surf. A.* 2017. **520**: 612.
11. Muhr-Ebert E., Wagner F., Walther C. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques. *Appl. Geochem.* 2019. **100**: 213.
12. Myasoedova G.V., Nikashina V.A. Sorption materials for the extraction of radionuclides from aqueous media. *Russ. Chem. J.* 2006. **50**(5): 55. [in Russian].
13. Misaelides P. Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011. **144**(1–2): 15.
14. Misaelides P. Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials. In: *Clay minerals and zeolites for radioactive waste immobilization and containment: a concise overview.* (Elsevier Inc. All rights reserved, 2019).
15. Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry.* (Prentice Hall: Upper Saddle River, NJ, USA, 1997).
16. Lee S.M., Tiwari D. Organo and Inorgano-Organic Modified Clays in the Remediation of Aqueous Solutions: An Overview. *Appl. Clay Sci.* 2012. **59–60**: 84.
17. Kausar A., Iqbal M., Javed A., Aftab K., Nazli Z.H., Bhatti H. N., Nouren S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. Mol. Liq.* 2018. **256**: 395.
18. Haggerty G., Bowman R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environ. Sci. Technol.* 1994. **28**(3): 452.
19. Brum M.C., Capitanio J.L., Oliveira J.F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. *Miner. Eng.* 2010. **23**(3): 270.
20. Bors J., Dultz S., Riebe B. Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides: I. Adsorption of ionic fission products. *Appl. Clay Sci.* 2000. **16**(1–2): 1.
21. Majdan M., Pikus S., Gajowiak A., Gładysz-Płaska A., Krzyzanowska H., Zuk J., Bujacka M. Characterization of uranium (VI) sorption by organobentonite. *Appl. Surf. Sci.* 2010. **256**(17): 5416.
22. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. *Handbook of Clay Science.* (Elsevier Science, 2006).

23. Xu S., Boyd S.A. Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. *Environ. Sci. Technol.* 1995. **29**(12): 3022.
24. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J., Biggs S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2003. **103**(3): 219.
25. Chiu C.-W., Huang T.-K., Wang Y.-C., Alamani B.G., Lin J.-J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Prog. Polym. Sci.* 2014. **39**(3): 443.
26. Lagaly G. Ogawa M., Dékány I. Clay Mineral Organic Interactions In: *Handbook of Clay Science*. (Elsevier, 2006).
27. He H., Yhou Q., Martens W.N., Klopogge T.J., Zuan P., Xi Z., Yhu J., Frost R.L. Microstructure of HDTMA⁺-Modified Montmorillonite and its Influence on Sorption Characteristics. *Clays Clay Miner.* 2006. **54**(6): 689.
28. Zadaka D., Radian A., Mishael Y.G. Applying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. *J. Colloid Interface Sci.* 2010. **352**(1): 171.
29. Kotal M., Bhowmick A.K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Prog. Polym. Sci.* 2015. **51**: 127.
30. Tarasevych Yu. I., Ovcharenko F.D. *Adsorption on clay minerals*. (Kyiv: Naukova Dumka, 1975). [in Russian].
31. Orlov D.S., Sadovnikova L.K., Sukhanova N.I. *Soil chemistry*. (Moscow: Vysshaya Shkola, 2005). [in Russian].
32. Delgado A.V., Gonzalez-Caballero F., Hunter R.J., Koopal L.K., Lyklema J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. **309**(2): 194.
33. Ohshima H. A simple expression for Henry's function for the retardation effect in electrophoresis of spherical colloidal particles. *J. Colloid Interface Sci.* 1994. **168**(1): 269.
34. Kornilovych B., Wireman M., Ubaldini S., Guglietta D., Koshik Yu., Caruso B., Kovalchuk I. Uranium Removal from Groundwater by Permeable Reactive Barrier with Zero-Valent Iron and Organic Carbon Mixtures: Laboratory and Field Studies. *Metals*. 2018. **8**(6): 408.
35. Leroy P., Revil A. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *J. Colloid Interface Sci.* 2004. **270**(2): 371.
36. Pecini E.M., Avena M.J. Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. *Langmuir*. 2013. **29**(48): 14926.
37. Xu S., Boyd A. Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. *Langmuir*. 1995. **11**(7): 2508.
38. Hojiev R., Ersever G., Karağaçoğlu I.E., Karakaş F., Boylu F. Changes on montmorillonite characteristics through modification. *Appl. Clay Sci.* 2016. **127-128**: 105.
39. Wang W., Gu B., Liang L., Hamilton W.A. Adsorption and structural arrangement of cetyltrimethylammonium cations at the silica nanoparticle – water interface. *J. Phys. Chem. B.* 2004. **108**(45): 17477.
40. Bryleva E.Y., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O., Samokhina L.V., Matveevskaya N.A., Tolmachev A.V. Interfacial properties of cetyltrimethylammonium-coated SiO₂ nanoparticles in aqueous media as studied by using different indicator dyes. *J. Colloid Interface Sci.* 2007. **316**(2): 712.
41. Galan E., Singer A. *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research*. V. 3. (Elsevier, 2011).
42. Puigdomènech I., Colas E., Glive M., Campos I., Garcia D. A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *MRS Online Proceedings Library Archive*. 2014. **1665**: 111.
43. Fujiwara K., Yamana H., Fujii T., Kawamoto K., Sasaki T., Moriyama H. Solubility Product of Hexavalent Uranium Hydrous Oxide. *J. Nucl. Sci. Technol.* 2005. **42**(3): 289.
44. Altmaier M., Yalçintas E., Gaona X., Neck V., Müller R., Schlieker M., Fanghänel T. Solubility of U(VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients. *J. Chem. Thermodyn.* 2017. **114**: 2.
45. Kramer-Schnabel U., Bischoff H., Xi R.H., Marx G. Solubility Products and Complex Formation Equilibria in the Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25 °C and I = 0.1 M. *Radiochim. Acta.* 1992. **56**: 183.
46. Titaeva N.A. *Nuclear geochemistry*. (Moscow: MGU, 2000). [in Russian].
47. Kovalchuk I.A., Golembiovskiy A.O., Kornilovych B.Yu. Sorption of Cr(VI) and U(VI) ions by palygorskite modified with cationic surfactants. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2011. **2011**(11): 131. [in Ukrainian].
48. Golembiovskiy A.O., Kovalchuk I.A., Kornilovych B.Yu., Zhdanyuk N.V. Remediation of the U(VI) Ions from Waters Using Organic Clays. *Naukovi visti NTUU – KPI*. 2011. **2011**(6): 154. [in Ukrainian].

Надійшла 02.09.2019, прийнята 25.05.2020