Г. Н. Пшинко, Л. Н. Пузырная, А. А. Косоруков

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, г. Киев

ЭФФЕКТИВНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ УРАНСОДЕРЖАЩИХ ВОД

Показана эффективность синтетических неорганических сорбентов — слоистых двойных гидроксидов (СДГ), интеркалированных комплексонами, для извлечения анионных и катионных форм урана (VI) в широкой области pH водных сред с повышенным солесодержанием, в том числе гидрокарбонат- и карбонат-ионов. Природный алюмосиликат, модифицированный полиэтиленимином, также может быть использован для сорбционной очистки сточных вод от урана (VI) при предварительном подкислении указанной водной среды до pH=4,5 (для разрушения комплексов UO₂(CO₃)₂^{2–}, UO₂(CO₃)₃^{4–}). Сравнение сорбционной способности слоистых двойных гидроксидов показало, что величины сорбции урана (VI) коррелируют с устойчивостью к диссоциации его комплексов с указанными лигандами в растворе.

Ключевые слова: уран (VI), урансодержащие сточные воды, сорбционная очистка, слоистые двойные гидроксиды, комплексоны, монтмориллонит, полиэтиленимин.

В настоящее время загрязнение радионуклидами водных объектов, являющихся природными накопителями токсических соединений, приобрело глобальные катастрофические масштабы, что обусловлено непрерывным увеличением количества радиоактивных веществ как природного, так и техногенного происхождения. К источникам радиоактивного загрязнения водных сред относятся повышенный природный радиоактивный фон, который формируют в основном U_{природ} (природный), ²²⁶Ra, ²³⁰Th, ²¹⁰Pb и ²¹⁰Po, выбросы радионуклидов вследствие испытаний ядерного оружия, возникновение внештатных ситуаций на предприятиях ядерноэнергетического комплекса и особенно экологические катастрофы на Чернобыльской АЭС (1986 г.) и «Фукусиме-1» (2011 г.).

Одним из радионуклидов, извлечение которого из водных сред представляет определенную трудность, является уран (VI). Так, согласно [1] показатели безопасности питьевой воды для природного урана (VI) не должны превышать 1 Бк/дм³ (0,040 мг/дм³). Специфическая особенность указанного радионуклида — высокая комплексообразующая способность, образование растворимых ди- и трикарбонатуранильных комплексов при рН, характерных для природных и сточных вод, которые и обусловливают его миграцию в окружающей среде. Повышенная концентрация урана (VI) наблюдается в подземных водах некоторых регионов Украины, что связано с широким распространением урансодержащих минералов в породах водоносных горизонтов, а также со сточными водами ураноперерабатывающих предприятий.

Методы коагуляционной и сорбционной очистки больших объемов вод от соединений урана (VI) с использованием природных минералов, являющихся катионообменниками, не всегда позволяют достигать требуемой степени очистки водных сред из-за образования в воде устойчивых анионных карбонатных комплексов указанного радионуклида [2-4]. В водных растворах сложного химического состава (например, шахтные сточные воды предприятий уранодобывающих и перерабатывающих предприятий) сорбционная емкость многих сорбентов в отношении урана (VI) снижается. Для большинства синтетических неорганических сорбционных материалов максимальное извлечение указанного радионуклида достигается только в узком диапазоне значений рН раствора [5, 6]. Авторами публикаций [7,8] предложено проводить сорбцию U(VI) титаносиликатными ионитами, аморфными сферически гранулированными фосфатами и фосфатосиликатами титана, однако основным недостатком этих сорбентов, а также природных глинистых минералов является их эффективность для извлечения только катионных форм радионуклида, т. е. из водных сред с pH≤5,5.

Обеспечение достаточного уровня радиационной безопасности источников водоснабжения одна из прерогатив экологической безопасности государства, поэтому существует острая необходимость в создании новых эффективных и селективных сорбентов для извлечения из водных сред как катионных, так и анионных форм урана (VI). Сорбционная емкость таких материалов может быть увеличена за счет функционализации поверхности минеральной или синтетической матрицы органическими реагентами [9, 10], которые эффективно связывают металлы в достаточно устойчивые комплексные соединения, иммобилизуя их таким образом в твердой фазе. В этом плане перспективно использовать в качестве матриц синтетические неорганические слоистые двойные гидроксиды (СДГ), а также природные минералы.

СДГ или гидроталькитоподобные материалы (анионообменные глины), относящиеся к двумерным

супрамолекулярным системам [11], представляют собой соединения состава $[(Me^{2^+})_{1-x} \cdot (Me^{3^+})_x \cdot (OH)_2]^{p^+} \times \times [(A^{n^-})_{x/n} \cdot mH_2O]$, где Me^{2^+} и Me^{3^+} — катионы в степенях окисления 2+ и 3+ соответственно, A^{n^-} — практически любой анион, в том числе хелатообразующий [12]. Изоморфное замещение Me^{2^+} на Me^{3^+} приводит к возникновению положительного заряда бруситоподобных слоев, способных удерживать между собой различные обменные анионы, замещение которых в межслоевом пространстве происходит без разрушения структуры, что является преимуществом СДГ по сравнению с другими слоистыми сорбентами [13].

Для сорбции катионных форм уранил-ионов из водных сред успешно могут быть использованы сорбенты, неорганические гидроталькитовые в межслоевом пространстве которых находятся карбонат-анионы [13, 14]. Однако при наличии HCO₃⁻ и CO₃²⁻ в водном растворе сорбция уранилионов такими сорбентами резко снижается. СДГ с хелатными лигандами в межслоевом пространстве достаточно эффективны для извлечения токсичных металлов-комплексообразователей [15, 16]. Увеличение длины метиленовой цепочки в гомологах этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) до п≥6 (п — число метиленовых групп) способствует уменьшению хелатного эффекта и снижению вероятности замыкания циклов. Поэтому константы устойчивости большинства хелатных комплексов металлов с гексаметилендиаминтетрауксусной кислотой (ГМДТА), по сравнению с аналогичными комплексами с ЭДТА, меньшие [17]. Напротив, диэтилентриаминпентауксусная кислота (ДТПА), являясь потенциально лигандом с повышенным количеством амино- и карбоксильных групп, образует более устойчивые, чем с ЭДТА, моноядерные комплексонаты с большинством металлов-комплексообразователей. Кроме того, возрастает специфичность такого комплексона, особенно к катионам большого размера (включая актиноиды и лантаноиды).

Цель работы — оценка эффективности синтезированных неорганических сорбентов на основе слоистых двойных гидроксидов (Zn, Al-СДГ), интеркалированных комплексонами, и модифицированных природных глинистых минералов полиэтиленимином разветвленной структуры для извлечения урана (VI) из сточных вод горнообогатительных комбинатов.

Для извлечения урана (VI) из водных сред исследованы гидроталькитоподобные сорбенты Zn, Al-СДГ (хелатные формы — Zn, Al-L), интеркалированные комплексонами, — ЭДТА ([–CH₂– –N–(COOH)₂]₂), ГМДТА ([–(CH₂)₃–N–(COOH)₂]₂), ДТПА ([–(CH₂)₄–(NH)₃–(COOH)₅]); монтмориллонит, модифицированный полиэтиленимином разветвленной структуры (ПЭИР), и для сравнения карбонатная форма — Zn, Al-CO₃, а также природный монтмориллонит Черкасского месторождения.

Методика проведения сорбционных экспериментов. Для приготовления уранилсодержащих растворов применяли UO₂(SO₄)₂·3H₂O (х.ч.). Также использовали ЭДТА (х.ч.), ГМДТА (ч.), ДТПА фирмы «Merck», полиэтиленимин (ПЭИР) фирмы «Fluka». Молекулярная масса макромолекулы ПЭИР составляет 10 кДа, элементарное звено содержит три атома азота разной основности (первичные ($-NH_2$), вторичные (-NH-) и третичные (-N<) аминогруппы). Кроме того, использовали сточную воду ураноперерабатывающего Восточного горнообогатительного комбината (ВГОК, г. Желтые Воды) с повышенным солесодержанием (1,5 г/дм³). Состав сточной воды (по макрокомпонентам) [4]:

Компонент	Среднее значение показателя,
	мг/дм ³
HCO ₃ ⁻	> 250
CO_{3}^{2-}	≈ 30
SO_4^{2-}	> 450
Ca^{2+}	pprox 170
Na^+	pprox 240
Uприрод	0,85

Ионную силу (*I*) водных растворов создавали с использованием растворов соли NaClO₄ (х.ч.).

Сорбцию урана (VI) проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение 1 ч (объем водной фазы — 50 см³, навески сорбентов — 0,5...6,00 г/дм³, $C_{U(VI)}$ =1·10⁻⁴ моль/дм³). После сорбции водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней равновесную концентрацию U(VI) с использованием арсеназо III в сильнокислой среде (5—7 моль/дм³ HNO₃) в видимой области спектра (λ =656 нм, толщина кювет *l*=2...5 см) на КФК-3-01 [18]. Молярный коэффициент светопоглощения комплекса в такой среде 6·10⁴. Нижний предел определения урана (VI) 5 мкг, ошибка измерения ± 5 %.

С помощью иономера И-160 М устанавливали необходимые значения pH исходного раствора.

Степень очистки (СО, %) рассчитывали следующим образом:

$$\mathrm{CO} = \frac{\left(C_0 - C_\mathrm{p}\right)}{C_0} \cdot 100 \,,$$

где C_0 , C_p — исходные и равновесные концентрации урана (VI), мкмоль/дм³.

Синтез и исследование химического состава комплексообразующих сорбентов Мт-т-ПЭИР и Zn, Al-СДГ. Для получения монтмориллонита, модифицированного ПЭИР, использовали метод функционализации сорбентов путем сорбции катионной формы полимера на поверхности минерала [19]. Навеску пылевидного монтмориллонита массой 25 г переносили в стакан и добавляли 150 см³ раствора ПЭИР с концентрацией 0,05 моль/дм³, перемешивали до состояния однородной суспензии, с помощью NaOH устанавливали pH=9,0 и встряхивали в течение 15 мин. После отстаивания сорбент отделяли декантацией и центрифугированием. Полученный образец многократно промывали дистиллированной водой для удаления слабозакрепленного ПЭИР, высушивали при 60 °С и растирали до получения фракции менее 0,25 мм. Концентрацию полимера, оставшегося в растворе, определяли спектрофотометрически в УФ-области по собственному поглощению полимера (λ=210 нм) и по поглощению комплекса Cu(II) с ПЭИ (λ=280 нм) на спектрофотометре Specord UV-VIS с использованием кварцевых кювет [10]. Содержание полимера в композиционном сорбенте составляло 350,4 мг/г сорбента (2.82 ммоль/г).

Синтез хелатных форм Zn, Al-СДГ (Zn, Al-L) проводили в три стадии: первая — получение [Zn₄Al₂(OH)₁₂]·CO₃·*n*H₂O (Zn,Al-CO₃); вторая получение Zn₄Al₂O₇ из синтезированного Zn, Al-CO₃ путем его термообработки при 450 °С на протяжении 1-2 ч; третья — получение хелатных форм Zn, Al-СДГ при взаимодействии смешанного оксида Zn₄Al₂O₇ с водными растворами того или другого комплексона в присутствии гидроксида аммония [20, 21]. Для предотвращения образования побочных продуктов регулировали рН исходного раствора комплексона 20 % аммиаком в области pH=2,5...8 перед введением смешанного оксида (Zn₄Al₂O₇). Полученные продукты 5—7 раз отмывали от примесей горячей дистиллированной водой на стеклянном фильтре № 4 и сушили при 50 °С в шкафу в течение 12 ч.

Схематически синтез Zn, Al-L можно изобразить следующим образом:

$$Zn_4Al_2O_7 + H_xL + (5+n)H_2O \rightarrow Zn_4Al_2(OH)_{12}] \cdot H_{x-2}L \cdot nH_2O.$$

Для идентификации полученных продуктов синтеза проводили химический анализ синтезированных образцов Zn, Al-L после растворения сорбентов в разбавленной (1:1) соляной кислоте, далее добавляли дистиллированную воду а (без СО₂). Содержание цинка и алюминия в навеске сорбента определяли атомно-абсорбционным методом, а общего органического углерода (содержание комплексонов) — хроматографическим методом [22]. Формулы Zn, Al-L установлены на основании результатов анализа по мольному содержанию Zn (II) и Al (III) и комплексонов. Содержание ОН-ионов определено исходя из нейтральности сорбента, а количество молекул кристаллизационной воды — по разнице общей массы сорбента и отдельных компонентов сорбента. На основании результатов анализа состав полученных сорбентов можно представить следующей формулой: $[Zn_4Al_2(OH)_{12}]\cdot H_{x-2}L\cdot 8H_2O$ для ЭДТА и ГМДТА. Следует заметить, что мольное отношение Al:ДТПА по результатам химического анализа составляет 4:1, т. е. ДТПА находится в межслоевом пространстве синтетического гидроталькита в виде четырехзарядного аниона $[HДТПА]^{4-}$. Установлено, что молярное соотношение компонентов на основании результатов анализа составляет Zn_{0.65}Al_{0.35}(OH)₂[HДТПА]_{0.088}·0,54H₂O.

Рентгенографические исследования комплексообразующих сорбентов. Фазовый состав исследуемых в работе комплексообразующих сорбентов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-2.0 с фильтрованным кобальтовым излучением.

Как видно из рис. 1, рентгенограммы разных форм Zn, Al-СДГ типичны для слоистых гидроталькитовых структур.

По мнению авторов работы [16], при вертикальном расположении лиганда гидроталькитовые слои должны находиться на расстоянии 1,12 нм друг от друга. Наблюдаемое меньшее расстояние между слоями (0,977 нм) указывает на то, что анионы ЭДТА расположены под наклоном к бруситоподобным слоям [15]. Если предположить, что одинаково заряженные анионы, например ГМДТА²⁻ и ЭДТА²⁻, геометрически отличаются только длиной цепочки (–N–С...С–N–), то можно вычислить разницу их длин в ее направлении. Экспериментально установлено, что увеличение парафиновой цепочки на один атом углерода приводит к удлинению молекулы в среднем на 0,126 нм [23].

Таким образом, при вертикальном расположении одинаково заряженных анионов лигандов в слоистых двойных гидроксидах, интеркалированных комплексонами, разница в расстояниях между бруситоподобными слоями должна составлять 0,126.4=0,504 нм. Наблюдаемая же величина меньше: 1,825-1,455=0,37 нм. Это подтверждает наклонное расположение интеркалированных анионов комплексонов в межслоевых промежутках; если молекулы ЭДТА и ГМДТА наклонены под одинаковым углом к базальной плоскости бруситоподобного слоя, этот угол $\alpha \approx 47,2^{\circ}$ (arcsin α =0,37 нм/0,504 нм). В то же время анионы ДТПА располагаются наклонно к плоскости, параллельной гидроталькитовым слоям, под большим углом, на что указывает меньшее межслоевое расстояние (рис. 1, г).

С целью выяснения места локализации ПЭИР на поверхности монтмориллонита получены дифрактограммы природного черкасского монтмориллонита и сорбента Мн-т-ПЭИР (рис. 2).



Рис. 1. Дифрактограммы Zn, Al-СДГ: *a* — Zn, Al-CO₃; *б* — Zn, Al-ЭДТА; *в* — Zn, Al-ГМДТА; *г* — Zn, Al-ДТПА



Рис. 2. Положение первого базального рефлекса монтмориллонита в воздушно-сухих (*a*), насыщенных этиленгликолем (б) и термообработанных при 400 °C в течение 1 ч (*в*) образцах: *1* — исходный природный монтмориллонит; 2 — Мн-т-ПЭИР

На дифрактограмме образца монтмориллонита в воздушно-сухом состоянии наблюдается первый базальный рефлекс при 1,51 нм, положение которого характерно для Са-формы этого минерала. После насыщения образца исследованного монтмориллонита парами этиленгликоля при 65 °С первый базальный рефлекс смещается к 1,72 нм вследствие внедрения молекулы этиленгликоля в межслоевое пространство изученного минерала, а термообработка при 400 °С приводит к сжатию монтмориллонитовых пакетов с образованием слюдоподобной структуры с межслоевыми ионами кальция; при этом первый базальный рефлекс смещается к 0,97 нм. В сорбционном материале Мн-т-ПЭИР положение первого базального рефлекса монтмориллонита наблюдается при 1,40 нм. Однако следует заметить, что его положение не меняется в зависимости от влажности воздуха в отличие от природного монтмориллонита. Кроме того, Мн-т-ПЭИР практически не набухает в этиленгликоле.



Рис. 3. Влияние pH на сорбцию урана (VI) из сточной воды ВГОК при *V*_{p-pa}=50 см³, *m*_{сорб}=0,100 г: *I* — Мн-т-ПЭИР; *2* — природный монтмориллонит

При термообработке образца сорбента Мн-т-ПЭИР при 400 °С положение первого базального рефлекса монтмориллонита уменьшается до 1,34 нм. Полученные рентгенографические данные показывают, что при взаимодействии с монтмориллонитом ПЭИР не только закрепляется на внешней поверхности минерала, но и входит в его межслоевое пространство.

Влияние pH урансодержащих вод на сорбцию урана (VI) исследуемыми сорбентами. Исследована эффективность сорбционного извлечения урана (VI) при разных pH из реальной сточной воды ВГОК г. Желтые Воды состава, приведенного в работе [4], сорбентом Мн-т-ПЭИР и для сравнения — природным монтмориллонитом (рис. 3). Указанный минерал обладает достаточно высокой, как для природного алюмосиликата, катионнообменной емкостью — 0,7 мг-экв/г.

Установлено, что при рН≈8 извлечение урана (VI) Мн-т-ПЭИР малоэффективно (54 %). Природный минерал позволяет из указанной водной среды удалить лишь около 1 % радионуклида. Это свидетельствует о нахождении в ней урана (VI) (pH≈8) в виде несорбируемых анионных форм (в том числе ди- и трикарбонатуранильных комплексов) (рис. 4).

Предварительное подкисление исследуемой сточной воды существенно улучшает её очистку: максимальное извлечение урана (VI) Мн-т-ПЭИР достигается при pH=4,5 и составляет 89 %. Это обусловлено тем, что в слабокислой и нейтральной областях pH сорбция урана (VI) происходит за счет комплексообразования на боковых гранях частиц, что характерно для металловкомплексообразователей, и осуществляется с образованием поверхностных комплексов при участии аминогрупп, сорбированных на поверхности монтмориллонита [19]. Подтверждением этому является также отсутствие изменений положения первого базального рефлекса сорбента Мн-т-ПЭИР после сорбции U(VI).



Рис. 4. Формы нахождения урана (VI) в водном растворе в присутствии ПЭИР(L): $C_{\rm U(VI)}=10^{-4}$ моль/дм³; $C_{\rm ПЭИР}=5\cdot10^{-4}$ моль/дм³



Рис. 5. Влияние pH на сорбцию урана (VI) различными СДГ при $C_{U(VI)}=1\cdot10^{-4}$ моль/дм³, $V_{p-pa}=50$ см³, $m_{cop6}=0,100$ г: I — Zn, Al-ДТПА; 2 — Zn, Al-CO₃

На рис. 5 показано влияние pH на сорбцию U(VI) из модельной водной среды с I=0,01 моль/дм³ разными формами Zn, Al-СДГ. Эффективное удаление U(VI) достигается в интервале pH=5÷10 на сорбенте Zn, Al-ДТПА, как и для других СДГ, интеркалированных комплексонами ЭДТА и ГМДТА [20, 24], что свидетельствует о поглощении не только катионных, но и анионных форм урана (VI), например растворимых карбонатных, образующихся в более щелочной области pH при контакте водного раствора с воздухом. Это обусловлено, очевидно, более прочным селективным связыванием урана (VI) с ДТПА, чем с CO₃^{2–}ионами, что полностью коррелирует с устойчивостью соответствующих комплексов (рис. 6).

Влияние карбонат-ионов на сорбцию урана (VI) исследуемыми сорбентами. Учитывая высокую склонность урана (VI) к комплексообразованию и нахождение его в природных и сточных водах преимущественно в анионных формах, было исследовано влияние концентрации карбонатионов в водных растворах на сорбцию урана (VI) указанными сорбентами [19, 20, 24].

Как видно из рис. 7, повышение концентрации карбонат-ионов в водном растворе приводит



к резкому (в 4 раза) снижению сорбции урана (VI) на Мн-т-ПЭИР, и извлечения анионных карбонатных форм радионуклида не происходит. При использовании хелатного сорбента — Zn, Al-ЭДТА — повышение концентрации CO₃²⁻-ионов практически не приводит к снижению величин сорбции, что обусловлено образованием более прочных комплексов урана (VI) с анионами хелатного реагента в межплоскостном пространстве — ЭДТА. Полученные данные говорят о возможности использования данного сорбента для очистки урансодержащих вод с повышенным содержанием карбонат- и гидрокарбонат-ионов, характерных для природных вод. Следует заметить, что для урана (VI) не обнаружено комплексов с гидрокарбонат-ионами, однако вследствие сдвига углекислотного равновесия в присутствии ионов металла в водном растворе образуются прочные карбонатные комплексы урана (VI).

Влияние дозы исследуемых сорбентов на сорбцию урана (VI). Проведена комплексная оценка эффективности извлечения урана (VI) из сточной шахтной воды разными хелатными формами Zn, Al-СДГ и Мн-т-ПЭИР (рис. 8). Как видно, при использовании Zn, Al-ЭДТА степень очистки







Рис. 8. Сравнительная оценка эффективности извлечения U(VI) из сточной воды ВГОК разными сорбентами при V_{p-pa}=50 см³: 1 — Zn₄Al₂O₇; 2 — Zn, Al-ЭДТА; 3 — Zn, Al-ГМДТА; 4 — Мн-т-ПЭИР

сточной шахтной воды от урана (VI) составляет 94 % (доза сорбента — 1 г/дм³), а при использовании Zn, Al-ГМДТА — 78 %; с повышением дозы сорбентов до 6 г/дм³ эффективность очистки воды возрастает для обоих сорбентов и достигает 98 % (Zn, Al-ЭДТА) и 93 % (Zn, Al-ГМДТА), что обусловлено образованием более устойчивых комплексов урана (VI) с анионами хелатных реагентов в межслоевом пространстве интеркалированных СДГ. Для сорбентов Zn₄Al₂O₇ и Мн-т-ПЭИР степень извлечения урана (VI) даже при увеличении концентрации указанных сорбентов до 6 г/дм³ составляет только 54 и 69 %, соответственно.

Выводы

Проведено сравнение эффективности синтетических неорганических сорбентов гидроталькитоподобной структуры, природного глинистого минерала монтмориллонита и модифицированного полиэтиленом для дезактивации водных сред, в том числе с повышенными солесодержанием и концентрацией карбонат-ионов, от соединений урана (VI). Показано, что хелатные формы Zn, Al-СДГ (в особенности интеркалированная ЭДТА) перспективны для извлечения как катионных, так и анионных форм урана (VI) в широком диапазоне рН водной среды, что обусловлено прочным связыванием радионуклида с комплексонами в межслоевом пространстве. Синтезированные сорбенты — слоистые двойные гидроксиды, интеркалированные комплексонами, — могут быть использованы для эффективного извлечения урана (VI) из сточных вод горно-обогатительных комбинатов.

Список использованной литературы

- ДСТУ 4808:2007. Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. — К.: Держспоживстандарт України, 2007. — 36 с.
- 2. *Bogolepov A. A.* The impact of complexing agents on the processes of sorption treatment of waters containing uranium / A. A. Bogolepov, G. N. Pshinko, B. Yu. Kornilovich // J.Water Chem. and Technol. — 2007. — T. 29, N 1. — P. 9—14.
- Pshinko G. N. Influence of humic substances on the sorption of radionuclides montmorillonite / G. N. Pshinko // J.Water Chem. and Technol. — 2009. — T. 31, N 3. — P. 163—171.
- Timoshenko T. G. Treatment of radioactively contaminated waters with an increased content of salts / T. G. Timoshenko, A. A. Bogolepov, G. N. Pshinko // J. Water Chem. and Technol. 2009. V. 31, N 1. P. 46—52.
- Никифоров А. С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А. С. Никифоров, В. С. Куличенко, М. И. Жихарев. — М. : Энергоатомиздат, 1985. — 184 с.
- Evaluation of sorption of uranium onto metakaolin using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies / Jamil R. Memon, Keith R. Hallam, Muhammad I. Bhanger et al. // Analytica Chimica Acta. — 2009. — V. 631, N 1. — P. 69—73.
- Псарева Т. С. Сорбция урана фосфатами и фосфоросиликатами титана / Т. С. Псарева, О. И. Закутевский, В. В. Стрелко // Доповіді НАН України. — 2003. — № 12. — С. 130—135.
- Сорбция урана титаносиликатными ионитами / В. В. Стрелко, Т. С. Псарева, О. И. Закутевский и др. // Доповіді НАН України. — 2005. — № 7. — С. 142—147.

- Очистка жидких радиоактивных отходов от урана методом комплексообразования и ультрафильтрации / Л. И. Руденко, В. Е. Хан, О. В. Джужа и др. // Доповіді НАН України. — 2007. — № 1. — С. 157—160.
- 10.*Гембицкий П. А.* Полиэтиленимин / П. А. Гембицкий, Д. С. Жук, М. А. Каргин. М. : Наука, 1984. 171 с.
- 11.*Müller A.* Supramolecular Inorganic Chemistry: Small Guests in Small and Large Hosts / A. Müller, H. Reuter, S. Dilinger // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 1995. — 34, N 21. — P. 2328—2361.
- 12. Романова И. В. Особенности синтеза и сорбционные свойства композитных материалов на основе гидроксидов алюминия и магния / И. В. Романова, А. В. Лозовский, В. В. Стрелко // Химия и технология воды. 2005. Т. 27, № 4. С. 313—320.
- 13.Сорбция U(VI) на слоистых двойных гидроксидах Mg, Al и Nd из водных растворов / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, И. В. Гредина, Л. В. Мизина // Радиохимия. — 2010. — Т. 52, № 6. — С. 553—560.
- Calcinated hydrotalcite a sorbent for purifying uraniferous waters / T. G. Timoshenko, A. A. Kosorukov, G. N. Pshinko, V. V. Goncharuk // J. Water Chem. and Technol. — 2009. — V. 31, N 4. — P. 250—255.
- 15.Uptake of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta / M. R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga et al. // Applied Clay Sci. 2006. V. 32. P. 245—251.
- 16. Tarasov K. A. Solid state chelation of metals ions by ethylenediaminetetraacetate intercalated in a layered double hydroxide / K. A. Tarasov, D. O'Hare, V. P. Isupov // Inorg. Chem. — 2003. — V. 42. — P. 1119—1127.

- 17. Stability constants of Metal Ion Complexes. Part B: Organic Ligands (IUPAC CHEMICAL DATA SERIES N 22) / Complied by Perrin D. D. — Oxford–New York–Toronto–Sydney–Paris–Frankfurt: Pergamon Press, 1979. — 1263 p.
- 18. *Немодрук А. А.* Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильнокислых растворах / А. А. Немодрук, Л. П. Глухова // Журн. аналит. химии. — 1963. — Т. 18, № 1. — С. 93—98.
- 19. Montmorillonite modified with polyethylenimines as a sorbent for recovering U(VI) from wastewaters / G. N. Pshinko, L. N. Puzyrnaya, A. A. Kosorukov, V. V. Goncharuk // Radiochemistry. 2010. T. 52, № 3. P. 291—298.
- 20. Layered double hydroxides intercalated with EDTA as effective sorbents for U(VI) recovery from wastewater / G. N. Pshinko, A. A. Kosorukov, L. N. Puzyrnaya, V. V. Goncharuk // Radiochemistry. 2011. T. 53, N 3. P. 303—307.
- 21.Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid / X. Liang, W. Hou, Y. Xu et al. // Colloids and Surfaces A. — 2010. — V. 366. — P. 50—57.

- 22.*Kaplan L. A.* Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in fresh waters / L. A. Kaplan // Limnol. Oceanogr. — 1992. — V. 5, № 37. — P. 1119—1125.
- 23. Brindley A. W. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification / A. W. Brindley, A. Brown. — London: Mineralogical Society, 1980. — 495 p.
- 24. Извлечение U(VI) из водных сред слоистыми двойными гидроксидами, интеркалированными комплексонами / А. А. Косоруков, Г. Н. Пшинко, Л. Н. Пузырная, С. А. Кобец // Химия и технология воды. — 2013. — Т. 35, № 3. — С. 188—202.

Получено 01.11.2013