

**АКТУАЛЬНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ  
СОВРЕМЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
В РАДИОЭКОЛОГИИ МИРОВОГО ОКЕАНА**

**В.П. Мешалкин, И.Г. Тананаев**

Иван Гундарович Тананаев\*

Академический департамент ядерных технологий, Школа естественных наук, Дальневосточный федеральный университет, п. Аякс, 10, о. Русский, Владивосток, Российская Федерация, 690922

Кафедра химии и химической технологии, Институт атомной энергетики и промышленности, Севастопольский государственный университет, ул. Университетская, 33, Севастополь, Российская Федерация, 299053

E-mail: tananaev.ig@dvfu.ru, geokhi@mail.ru\*

Валерий Павлович Мешалкин

Международный Институт логистики ресурсосбережения и технологической инноватики, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, Российская Федерация, 125047

E-mail: vpmeshalkin@gmail.com

*Текущий 2021 год знаменателен важнейшим 125-летним Юбилеем открытия явления радиоактивности Анри Беккерелем и Марии Кюри. Сегодня ядерные технологии являются основой в продвижении электроэнергетики, медицины, использования изотопной продукции и др. Однако широкая эксплуатация объектов использования атомной энергии привела к крупным антропогенным изменениям окружающей среды, прежде всего, Мирового океана, приведших к негативным экологическим последствиям. Во многом они были связаны с неумением оценить последствия технических и экономических решений, а также с отсутствием компетенций в области реабилитации загрязненных территорий, в том числе, морских. С целью недопущения возможных экологических катастроф, развития новых радиоэкологических технологий на пути перехода к устойчивому развитию общества в 1994 году Президентом РФ был утвержден Указ № 236 «О государственной стратегии Российской Федерации по охране окружающей среды и обеспечению устойчивого развития». Настоящая статья посвящена решению поставленной выше задачи создания и внедрения новых современных технологий радиоэкологической реабилитации акваторий, загрязненных радиоактивными и токсическими химическими элементами, путем их локализации сорбционными методами с применением разработанных эффективных, недорогих и доступных, в основном, природных, отечественных сорбционных материалов. Среди таковых наиболее перспективными, по мнению авторов, выступают функционализированные наноматериалы, обладающие уникальными физико-химическими и эксплуатационными свойствами. В статье приводятся результаты по получению и исследованию сорбционных свойств высокопористых активированных углей; новых модификаций углерода (углеродные нанотрубки, фуллерены, графен); модифицированных древесных углей; наноалмазов детонационного синтеза; пенокорунда, ПУМа (пористого углеродного материала), а также высокопористых природных минералоподобных матриц с допированными нанодисперсными  $Fe^{\circ}$ ,  $Cu^{\circ}$ ,  $Se^{\circ}$  применительно к концентрированию и выделению наиболее опасных радионуклидов:  $^{137}Cs$ ;  $^{90}Sr$ ;  $^{99}Tc$ ;  $^{238}U$ ;  $^{237}Np$ ;  $^{239}Pu$ ;  $^{241,243}Am$  и др. Показано, что упомянутые сорбционные материалы, обладая эффективными сорбционными и высокими эксплуатационными характеристиками, количественно извлекают из сложных высокосолевых систем долгоживущие радионуклиды и токсичные элементы с коэффициентами распределения от  $10^4$  до  $10^6$  см<sup>3</sup>/г.*

**Ключевые слова:** функционализированные материалы, наноматериалы, радиоэкология, обращения с радиоактивными отходами, концентрирование и выделение радионуклидов, радиационная безопасность

## ACTUAL DIRECTIONS OF USING MODERN FUNCTIONALIZED MATERIALS IN RADIOECOLOGY OF WORLD OCEAN

V.P. Meshalkin, I.G. Tananaev

Ivan G. Tananaev\*

Academic Department of Nuclear Technologies, School of Natural Sciences, Far Eastern Federal University, Ajax, 10, Russky Isl., Vladivostok, 690922, Russia

Department of Chemistry and Chemical Technology, Institute of Atomic Energy and Industry, Sevastopolsky State University, 33 Universitetskaya str., Sevastopol, 299053, Russia

E-mail: tananaev.ig@dvfu.ru, geokhi@mail.ru\*

Valery P. Meshalkin

International Institute of Logistics, Resource Saving and Technological Innovation, D.I. Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya sq., 9, Moscow, 125047, Russia

E-mail: vpmeshalkin@gmail.com

*The current year 2021 marks the most important 125th Anniversary of the discovery of the phenomenon of radioactivity by Henri Becquerel and Marie Curie. Today, nuclear technologies are the basis for the promotion of electric power, medicine, the use of isotope products, etc. However, the widespread operation of nuclear facilities has led to major anthropogenic changes in the environment, primarily the World Ocean, which have led to negative environmental consequences. In many ways, they were associated with the inability to assess the consequences of technical and economic decisions, as well as with the lack of competence in the field of rehabilitation of contaminated areas, including marine ones. In order to prevent possible environmental disasters, the development of new radioecological technologies on the path of transition to sustainable development of society, in 1994 the President of the Russian Federation approved Decree No. 236 "On the state strategy of the Russian Federation for environmental protection and sustainable development." This article is devoted to solving the above problem of creating and introducing new modern technologies for radioecological remediation of contaminated water areas of radioactive and toxic chemical elements by their localization by sorption methods using developed effective, inexpensive and available, mainly natural, domestic sorption materials. Among these, the most promising, according to the authors, are functionalized nanomaterials with unique physicochemical and operational properties. The article presents the results of obtaining and studying the sorption properties of highly porous activated carbons; new modifications of carbon (carbon nanotubes, fullerenes, graphene); modified charcoal; detonation synthesis nanodiamonds; foamed corundum, PUM (porous carbon material), as well as highly porous natural mineral-like matrices with doped nanodispersed  $Fe^{\circ}$ ,  $Cu^{\circ}$ ,  $Se^{\circ}$  in relation to the concentration and release of the most dangerous radionuclides:  $^{137}Cs$ ;  $^{90}Sr$ ;  $^{99}Tc$ ;  $^{238}U$ ;  $^{237}Np$ ;  $^{239}Pu$ ;  $^{241,243}Am$ . It is shown that the above sorption materials, possessing effective sorption and high operational characteristics, quantitatively extract long-lived radionuclides and toxic elements from complex high-salt systems with distribution coefficients  $10^4 - 10^6 \text{ cm}^3/\text{g}$ .*

**Key words:** functionalized materials, nanomaterials, radioecology, radioactive waste management, concentration and release of radionuclides, radiation safety

### Для цитирования:

Мешалкин В.П., Тананаев И.Г. Актуальные направления использования современных функционализированных материалов в радиоэкологии Мирового океана. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 8. С. 24–34

### For citation:

Meshalkin V.P., Tananaev I.G. Actual directions of using modern functionalized materials in radioecology of World ocean. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 8. P. 24–34

Радиоактивное загрязнение окружающей морской среды возникло в 50-60-е гг. XX века в процессе глобальных выпадений радионуклидов

при испытаниях в атмосфере атомного оружия. В США, СССР, Франции, Великобритании и Китае в общей сложности было проведено не менее 2060

испытаний атомных и термоядерных зарядов в атмосфере, под водой и в недрах Земли, из них непосредственно в атмосфере 501 испытание. Так, после взрыва водородной бомбы, произведенной США в 1954 г., область загрязнения охватила акваторию Тихого океана на площади >25 тыс. км<sup>2</sup>, а морские течения через год расширили площадь до 2,5 млн. км<sup>2</sup>. Испытания в атмосфере в СССР с 1962 г. были запрещены [1].

Важными источниками упомянутых загрязнений явилась радиационная авария в ходе эксплуатации энергетической установки атомной подводной лодки (АПЛ) в бух. Чажма (1985 г.), аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.) и АЭС Фукусима-1 (2011 г.). Так, после чернобыльской аварии содержание <sup>137</sup>Cs в атмосфере Приморского края в 1986 г. увеличилось в 8-16 раз, а <sup>90</sup>Sr в 2-3 раза [2]. В результате загрязнения почв г. Владивостока продуктами глобальных выпадений концентрация <sup>137</sup>Cs, принимаемая в настоящее время за фоновую, достигает 3-10 Бк/кг, <sup>90</sup>Sr – 5-12 Бк/кг. В фауне и флоре фоновое содержание <sup>137</sup>Cs изменяется в пределах 1-6 Бк/кг, <sup>90</sup>Sr – от 2 до 8 Бк/кг [3]. Выбросы АЭС «Фукусима-1» в атмосферу земли и поступление радионуклидов с воздушными массами, перемещающимися с запада на восток, привели к появлению в объектах окружающей среды радионуклидов <sup>134,137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr [4].

С 60-70-гг развилась и была взята на вооружение практика затопления твердых радиоактивных отходов (ТРО) в Мировой океан. Первое затопление ТРО состоялось уже в 1946 г. в северо-восточной части Тихого океана в 80 км от побережья Калифорнии (США) без фиксации активности и радионуклидного состава. По упомянутому примеру затопления ТРО последовали Великобритания (Северная Атлантика, 1949 г.); Новая Зеландия, Южная Корея и Япония (Тихий океан, Японское море, 1954 г.); СССР (Баренцево и Карское моря, 1957 г.); Бельгия (Ла-Манш, близ побережья Франции, 1960 г.). Всего, начиная с 1946 г., затопление ТРО осуществило 14 стран в 47 районах Атлантического и Тихого океанов. В 1959 г. участники международной конференции в Монако пришли к заключению, что в море можно направлять радиоактивные отходы (РАО) только средней и низкой активности, а в 1960 г. Комитет, созданный Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ) разработал проект такого же содержания. В 1975 г. вступила в силу международная Лондонская конвенция по дампингу, направленная на предотвращение загрязнения морей при затопле-

нии РАО по упомянутым рекомендациям МАГАТЭ. В 1983 г. было принято решение Лондонской конвенции о моратории удаления РАО в моря, а в 1993 г. - о запрете затопления любых РАО в морях [5].

По данным первой инвентаризации (МАГАТЭ, 1991 г.), за 36 лет в морях Мирового океана было затоплено 1,24 МКи (46 ПБк) РАО без учета вклада СССР. Подавляющая их часть (98%) приходится на северную часть Атлантики. Здесь в 15 районах было затоплено 1,22 МКи/45,31 ПБк РАО, за счет ТРО, удаленных Великобританией (78%). В Тихом океане доминирует доля отходов США (97%). В СССР/России находятся 18 тыс. объектов различной степени радиационной опасности, которые в основном были затоплены в период «холодной войны» и содержат РАО от эксплуатации АПЛ Северного и ледокольного флотов. Объекты «наследия», содержащие обогащенный уран, относятся к классу ядерно-опасных: К-27 с двумя жидкометаллическими реакторами (1981 г.; залив Степового, Новая Земля); К-278 («Комсомолец») (1989 г.; Норвежское море); К-159 (2003 г.; Баренцевом море); пять реакторных отсеков с ядерно-энергетическими установками (ЯЭУ), две с отработанным ядерным топливом (ОЯТ); контейнер с экранной сборкой ОЯТ реактора ледокола «Ленин»; баржа с ОЯТ с аварийным реактором АПЛ заказ № 421 [6].

Другими важнейшими источниками радиоактивного загрязнения Мирового океана являются глобальные выпадения продуктов атмосферных ядерных испытаний и речной вынос техногенных радионуклидов в моря от радиохимических заводов по переработке ОЯТ. В качестве примера можно указать на данные по выбросам радиохимического завода в Селлафилде (Великобритания), где с момента ввода его в эксплуатацию (1957 г.) по настоящее время в Ирландское море было сброшено 1 МКи/37 ПБк <sup>137</sup>Cs и 150 Кки/5,5 ПБк <sup>90</sup>Sr. В результате водообмена в Баренцево море поступило около 200 ККи/7,4 ПБк <sup>137</sup>Cs и 45 ККи/1,7 ПБк <sup>90</sup>Sr. В этот период концентрация <sup>137</sup>Cs в южной части Баренцева моря достигла 30 Бк/м<sup>3</sup>, что в 5-6 раз превысило фоновый уровень, обусловленный глобальными радиоактивными выпадениями [7].

Поступившие в Мировой океан радионуклиды фиксируются биотой, находясь в морской воде в растворенном, коллоидном и абсорбированном на взвешенных веществах формах. Прекрасными аккумуляторами <sup>137</sup>Cs служат фитопланктон (главным образом, диатомовые), макрофиты, прибрежные бурые и красные водоросли, мягкие ткани беспозвоночных и рыб. <sup>90</sup>Sr накапливается лучеви-

ками, концентрирующими его в отростках-спикулах, кроме того, некоторыми зелеными водорослями, всеми видами бурых водорослей, панцирями ракообразных, раковинами моллюсков. Радиоитрий накапливается в оболочке икры рыб, в водорослях, ракообразных, в раковинах моллюсков,  $^{144}\text{Ce}$  – в водорослях, актиниях, в теле моллюсков;  $^{131}\text{J}$  – в водорослях и т. д. Если в рыбах коэффициент накопления (Кн) радионуклидов не высок, но для желтков яиц водоплавающей птицы Кн  $^{32}\text{P}$  превышает  $10^6$  [8].

Обеспечение морской радиоэкологии имеет огромное значение для Приморского Края как форпоста Российской Федерации в Азиатско-тихоокеанском регионе (АТР). Основными современными приоритетами Приморского края сегодня становится развитие промышленно-хозяйственной и социально-экономической деятельности региона в условиях освоения сырьевых ресурсов, в том числе биоресурсов. Важный тренд расширения экономической свободы и предоставление для отечественных инвесторов лучших условий для ведения бизнеса возможно только в условиях обеспечения экологической и радиационной безопасности территории Приморского Края. Однако эксплуатация, ремонт и утилизация судов с ядерными энергетическими установками на переломе XX и XXI вв вело к угрозам возможных аварийных ситуаций, радиационному загрязнению территорий, воздействию на население. Требовались меры по обеспечению радиационной безопасности Приморья, исключения пути выхода радионуклидов в окружающую природную среду. Требовались современные ядерные технологии, соответствующие мировым стандартам в части мониторинга радионуклидов в морских акваториях, обращения с жидкими радиоактивными отходами, содержащими морскую воду.

Наиболее удобным методом удаления радиоактивных и токсических элементов в части радиоэкологической реабилитации загрязненных объектов является сорбционный метод с применением эффективных, недорогих и доступных отечественных сорбционных материалов. Среди упомянутых материалов, на наш взгляд, наиболее перспективными выступают высокопористые углеродные объекты, наноструктурированные материалы.

В данном обзоре обобщены сведения в области: (1) разработки методов получения упомянутых материалов заданного состава и дисперсности; (2) оценки сорбционных механизмов; (3) физико-химических, механических, химических свойств, полученных наноматериалов; (4) новых методов и

подходов по их применению для очистки технических стоков, содержащих морскую воду, от долгоживущих радиоактивных ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , актиниды,  $^{99}\text{Tc}$ ) и токсичных элементов (Cr, Pb, Mo и др.).

Углерод, известный с древнейших времен, широко применяется в атомной промышленности. Графит стал основой для создания первых ядерных реакторов, которые первоначально были использованы для наработки ядерных компонентов. Однако в последнее время были открыты новые модификации углерода, обладающие уникальными свойствами (мезопористые угли, углеродные нанотрубки, фуллерены, графен и др.), которые также активно применяются в атомной энергетике.

Перспективные высокопористые активированные угли были получены методом электронно-лучевой конверсии лигно-целлюлозных композиций пучком ускоренных электронов (линейный ускоритель УЭЛВ-10-10Т, энергия 8 МэВ, ток пучка  $\leq 800$  мкА, мощность доз 2,1 кГр/с). Показано, что при использовании электронно-лучевого режима обработки материала он сохраняет структуру фибрилл, упрочняет и увеличивает его свободную поверхность и сорбционную емкость [9-13].

Предварительные эксперименты показали, что при использовании наноструктурированных функциональных активированных углей достигается высокая очистка от  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$  с коэффициентами распределения не ниже  $10^6$  см<sup>3</sup>/г [14-16].

Охарактеризован ряд образцов пористых материалов по изотермам адсорбции и десорбции паров бензола; рассчитаны основные параметры их адсорбционных свойств (характеристическая энергия адсорбции паров бензола, предельная величина адсорбции, объем микро- и мезопор, их размер и удельная поверхность). Выявлена линейная зависимость величины удельного поглощения масла материалом от удельной поверхности его мезопор. Установлены причины, обуславливающие процесс поглощения масла пористыми материалами. Показано, что поиск материалов, перспективных для использования в качестве поглотителей масла, необходимо проводить среди мезопористых сорбентов. Критерием, определяющим пригодность пористого материала для использования его, может являться величина удельной поверхности мезопор, которая должна составлять более 60 м<sup>2</sup>/г. Из исследованных поглотителей наиболее перспективной выступила углеродная высокой реакционной способности (УСВР) – гомогенная углеродная масса, состоящая из связанных Ван-дер-Ваальсовыми силами графенов – плоских элементов графитовой структуры, графитовых пакетов, а также продуктов

их хаотического сращивания. УСВР обладает высокой поглотительной способностью как по отношению к техническим маслам (доля вмещения до 39% от массы пробы). В свою очередь адсорбированный образец УСВР может быть последовательно иммобилизован в цементный камень с долей вмещения до 20% от массы компаунда.

Подобраны составы композиций, обеспечивающие получение маслосодержащих компаундов, удовлетворяющих нормативным требованиям, предъявляемым к отвержденным РАО. Предложена принципиальная технологическая схема для проведения отверждения масла по двустадийной технологии, в которой на первой стадии иммобилизации технического масла в углеродный поглотитель, который последовательно цементируют в твердую матрицу [17].

Определена также поглощающая способность нанопористых углей по отношению к загрязненному тритием и альфа-излучающими радионуклидами вакуумным маслом ВМ-1, ВМ-4, составляющая величину до 19,5 г/г. Установлено, что при иммобилизации высокопористого активного угля, содержащего 25% (объемн.) ВМ-1, в оксидную или цементную матрицу получают плотные (прочность на сжатие > 570 кг/см<sup>2</sup>) блоки, обладающие низкой степенью выщелачивания масла (< 0,01%) и скоростью его выщелачивания водой (< 1·10<sup>-5</sup> г/см<sup>2</sup>·сут). Показано, что кроме вакуумных масел [17-19], упомянутые угли могут быть эффективно применены для иммобилизации отработавших экстрагентов, прежде всего, трибутилфосфат (ТБФ), продуктов его радиационной деструкции, отходов нефтяной промышленности, а также для очистки природных вод от нефтепродуктов и токсикантов (тяжелых металлов) в процессах очистки пресной питьевой воды [20].

В ряду перспективных углеродных материалов большой интерес вызывают углеродные нанотрубки (УНМ) – одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде порошка. Их основные особенности состоят в большой поверхности, устойчивости в растворах кислот, щелочей и растворителях высокой сорбционной способности, хороших кинетических свойствах, легкости регенерации после извлечения, возможности модифицирования с целью повышения сорбционной емкости и избирательности извлечения, получения композиционных материалов. На предприятии ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов, Россия) разработана технология масштабного синтеза углеродных нановолокон с тор-

говой маркой «Таунит». На его платформе синтезированы, испытаны и внедрены композиционные неорганические сорбенты, содержащие ферроцианиды калия-железа(III) (ФЖ-Т); калия-никеля (ФН-Т); а также диоксид марганца (ДМ-Т). Показано, что коэффициенты распределения (Кр) <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>241,243</sup>Am при сорбции на указанных материалах из модельных технологических растворов с pH от 1 до 9 превышают величину 10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>/г, что выше, чем для промышленно выпускаемого российского сорбента марки МДМ [21-27]. Перспективными оказались образцы УНМ, функционализированные органическими макроциклическими экстрагентами – краун-эфирами [28].

Разработаны эффективные методы сорбционного концентрирования, извлечения опасных долгоживущих радионуклидов из сложных природных и техногенных объектов с последующей их локализацией с применением древесных углей, их продуктов окисления, а также оксида графена – перспективного углеродного материала, обладающего аномальными значениями удельной поверхности [29]. Изучена кинетика сорбции Th(IV), Pu(IV), Am(III), Eu(III), U(VI), Sr(II), Tc(VII) и Np(V) на оксиде графена в зависимости от времени контакта фаз, pH и концентрациях сорбата. Показано, что равновесие в системе устанавливается уже в течение первых 5 мин взаимодействия даже при низких концентрациях материала (0,1 г в 1 л) в растворе. При этом для всех исследованных радионуклидов обнаружена S-образная зависимость, характерная для сорбции катионов (за исключением Tc(VII) существующего в виде аниона). Обнаружено, что максимумы сорбции катионов оксидом графена достигаются при различных величинах pH, что позволяет осуществить селективное их извлечение. Например, при pH 1,5 количественно выделяются катионы Th(IV) и Pu(IV), при pH 2,3 – Am(III) и Eu(III) и т.д., тогда как другие из перечисленных выше катионов остаются в растворе.

В России разработаны технологии получения «детонационных» наноалмазов с содержанием алмазной фазы 98%, размером первичных частиц от 4 до 6 нм, плотностью 3,48 г/см<sup>3</sup> и удельной поверхностью от 400 м<sup>2</sup>/г. Они применены не только в качестве катализаторов, зародышей для выращивания алмазных пленок присадок к автомобильным маслам, гальваническим покрытиям и полировальным композициям, но и в качестве коллекторов для иммобилизации радионуклидов из различных техногенных жидких отходов. Показано, что из загрязненных радионуклидами растворов 1М NaClO<sub>4</sub> на образцах детонационных наноалмазов с Кр от 10<sup>3</sup>

до  $10^4$  см<sup>3</sup>/г количественно извлекаются такие радионуклиды, как <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, Am(III), Th(IV), Np(V), Eu(III), U(VI) и некоторые другие [29].

Подвергнутый термообработке при 900-1500 °С графит в определенных условиях приобретает форму «раскрытых лепестков» с сотовой микроструктурой. Образующийся материал – пенокорунд – также был использован для локализации тритийсодержащего вакуумного масла в цементные композиции, сорбированные пенографитом. Показано, что полученные композиты обладают высокой удерживающей способностью по отношению к выщелачиванию трития при контакте матрицы с водой: эффективные коэффициенты его диффузии составляют до  $10^{-16}$  м<sup>2</sup>/с [17].

Среди материалов, построенных из атомов углерода, особое место занимает так называемый активный углерод, или «пористый углеродный материал» (ПУМ). Пory различают по размерам: микропоры (< 2 нм), мезопоры (2-50 нм) и макропоры (> 50 нм). Благодаря наличию пор, ПУМ имеют развитую поверхность и способны адсорбировать жидкости, газы и аэрозоли, в том числе, радиоактивные [17].

Для перечисленных углеродных материалов большой интерес вызывает синтез, изучение физико-химических, сорбционных свойств и применение неорганических недорогих сорбентов, обладающих высокой сорбционной емкостью, механической, радиационной и окислительной стойкостью.

Среди таковых были предложены высокопористые природные или доступные минералоподобные матрицы – носители (MnO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, др.) с допированными в их объем нанодисперсными Fe<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup>, Se<sup>0</sup>. Показано, что при контакте упомянутых сорбентов с водными растворами металлов происходит редокс-превращение упомянутых допированных металлов в гидроксидные формы, которые методами реагентной адсорбции количественно захватывают наиболее опасные радионуклиды <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>60</sup>Co, <sup>238</sup>U, находящиеся в растворе в виде гидратированных катионов. Первичные эксперименты показывают, что вследствие высокой дисперсности допированных частиц Fe<sup>0</sup>, Cu<sup>0</sup>, Se<sup>0</sup>, их высокого содержания в матрице, емкость предлагаемых сорбентов превышает  $10^6$  см<sup>3</sup>/г по отношению к уранил-ионам в природных водах в зависимости от условий. При этом стабилизация наноразмерных частиц элементов в нулевой степени окисления происходит пористой структурой керамических матриц. Керамические матрицы –

носители, полученные методами, например, методом искрового плазменного спекания (ИПС) [30], остаются чрезвычайно устойчивыми даже в кислых растворах при нагревании, и надежно удерживают допированные компоненты сорбента [31].

Также были синтезированы образцы материалов на основе смешанных форм оксидов вольфрама с применением метода жидкофазного восстановительного осаждения гидратированных комплексов вольфрама (вольфрамовой сини) с последующей их термической дегидратацией при различных температурах на воздухе. Установлены особенности извлечения микро- и макроконцентраций стронция в статических и динамических условиях в широком диапазоне pH 2-12, в том числе, в присутствии конкурирующих ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>. По результатам исследования выявлено прямое влияние величин температуры термолиза на морфологию, фазовый состав, механические характеристики и сорбционные свойства образцов. Показано, что образцы, полученные при 600 и 900 °С, характеризуются смешанным составом твердой фазы в виде WO<sub>3</sub> и Na<sub>5</sub>(W<sub>14</sub>O<sub>44</sub>) и имеют рыхлую структуру. Они характеризуются низкой механической прочностью и при контакте в растворе пептизируются, что осложняет их отделение от жидких сред и ограничивает использование в динамическом режиме сорбции <sup>90</sup>Sr. В то же время материалы, прогретые при 100 и 300 °С, рентгеноаморфны, обладают высокой химической и гидромеханической прочностью, что делает возможным их применение в качестве сорбционного материала. Кроме того, в ходе изучения сорбционных характеристик установлено, что по мере роста температуры прокаливания происходит постепенное снижение значения предельной сорбции синтезируемых материалов по отношению к ионам Sr<sup>2+</sup> в нейтральных средах. Определено, что при 900 °С значительно снижаются сорбционные характеристики материала: значения  $G_{max}$  и  $K_I$ , рассчитанных по уравнению Ленгмюра, снижаются в 5,4 и 1,7 раза, соответственно. С точки зрения простоты получения и использования наибольшее предпочтение отдано материалу, полученному при 100 °С, обладающему высокой гидромеханической и химической прочностью, синтез которого не требует высоких температур. Сорбционные свойства упомянутого материала по отношению к <sup>90</sup>Sr были охарактеризованы в динамических условиях в присутствии конкурирующих ионов Na<sup>+</sup>, а также Ca<sup>2+</sup>. Показано, что наступление проскока радионуклида в 50% и более наступает при пропускании более 100 и 400 колоночных объемов модельных растворов,

содержащих  $0,1\text{M Ca}^{2+}$  и  $0,1\text{M Na}^+$ , соответственно. Полная динамическая обменная емкость сорбента составляет  $8,3\text{ мг/г}$  сорбента. На основании представленных результатов данный сорбент может быть рекомендован для удаления стронция из слабо- и среднеминерализованных жидких сред.

В поисках новых перспективных природных сорбционных материалов авторы обратили внимание на образцы на основе гуминовых кислот (ГК). Молекулярные массы ядер ГК составляют от 5 до  $1000\text{ кДа}$ , что позволяет определить эти вещества как наноструктурированные объекты. ГК, как класс высокомолекулярных соединений, не обладают определённой формулой, однако входящие в их состав семихиноны позволяют участвовать в различных окислительно-восстановительных процессах. Вследствие наличия азот-, углерод-, водород- и кислородсодержащих функциональных групп (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, аминокислотные), ГК обладают высокой ёмкостью поглощения катионов металлов (до  $1\text{ ммоль/г}$ ) за счет образования прочных комплексов [32].

В работе представлены результаты исследования сорбционных характеристик модифицированных гуминовых кислот, полученных из торфа Гуровского месторождения, расположенного в Алексинском р-не Тульской обл. (пос. Новогурьевский). В работе был проведен анализ функционального элементного состава, молекулярно-массовых характеристик компонентов сорбционных материалов методами, представленными в работе [33]. Среди таковых были использованы 5 синтетических гранулированных органо-неорганических сорбентов на основе ГК, в функциональном составе которых преобладают те или иные хелатные группы: карбоксильные, хинонные, кетонные и фенольные. На основании данных по массовому содержанию элементов были рассчитаны атомные соотношения Н/С, О/С, позволяющие оценить структуру полимера, содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп. В образцах ГК-1, ГК-3, ГК-4 и ГК-5 величина Н/С колеблется от 1,21 до 1,31, это свидетельствует о том, что в структуре гуминовых кислот ароматические фрагменты присутствуют в большем количестве, чем алифатические с линейным строением, в отличие от образца ГК-2. Анализ функционального состава материалов показывает наличие большего количества активных кислых групп фенольных и карбоксильных гидроксидов в образцах ГК-3, ГК-4, ГК-5, что свидетельствует о преобладающем ионообменном механизме сорб-

ции щелочных и щелочноземельных металлов, количество которых, возможно, будет стехиометрически соответствовать суммарному содержанию данных функциональных групп. Наличие в образцах ГК-1 и ГК-2 преимущественно фенольных и хиноидных групп свидетельствует о возможности извлечения металлов как за счет ионного обмена, так и за счет редокс-реакции, что может расширить область применения данных материалов.

Показано, что образцы ГК-1, ГК-2, ГК-3, ГК-4 имеют плотную, гладкую и монолитную структуру в местах разлома зерна, в отличие от образца ГК-5, структура поверхности которого является достаточно неоднородной и имеет микропоры. Образцы ГК-2 и Г-5 в местах излома имеют ярко выраженные включения, которые согласно результатам энергодисперсионного анализа в основном состоят из атомов S и O. В образцах ГК-1, ГК-3 и ГК-4 наблюдалось равномерное распределение элементов по всей поверхности материалов. По результатам эксперимента можно сделать вывод, что наиболее перспективными материалами для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  являются ГК-1, ГК-2 и ГК-5. Образцы ГК-1 и ГК-2 способны высокоэффективно сорбировать радионуклид в широком диапазоне рН, наибольшие значения сорбции достигаются при рН 6-7 и составляют  $\geq 95\%$ , при этом значения  $K_p \geq 5 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$ .

Установлено, что при исследовании сорбции  $^{137}\text{Cs}$  в присутствии ионов Na или K с концентрацией от 25 до  $100\text{ мг/л}$  наилучшие сорбционные свойства проявляют образцы ГК-1 и ГК-5, значения  $K_p$  при этом составляют от  $3 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  до  $1,6 \cdot 10^4\text{ см}^3/\text{г}$  в присутствии  $\text{Na}^+$ , и от  $1 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  до  $8 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  в присутствии  $\text{K}^+$ . При повышении концентрации до  $500\text{ мг/л}$  значения коэффициентов распределения остаются постоянными и составляют  $1 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  и  $0,4 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  при  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  соответственно. Высокое конкурирующее воздействие на сорбцию радиоцезия наряду с ионом  $\text{K}^+$  проявляют ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , наибольшие значения  $K_p$  достигаются при использовании образцов ГК-1 и ГК-5 и составляют  $6,5 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  и  $4,3 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  соответственно при Ca, и  $4,9 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  и  $3,5 \cdot 10^3\text{ см}^3/\text{г}$  при Mg.

Показано, что селективность образцов ГК к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$  уменьшается в следующем ряду присутствующих ионов  $\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ , что напрямую связано с радиусом данных ионов. На образцах ГК-1 и ГК-5 максимальные  $K_p$  достигаются при содержании конкурирующих ионов в количестве до  $100\text{ мг/л}$  и составляют  $3,0 \cdot 10^3 - 1,6 \cdot 10^4\text{ см}^3/\text{г}$ . Образец ГК-2 имеет

наименьшие характеристики сорбционного процесса в сравнении с ГК-1 и ГК-5, что, вероятно, связано с низким содержанием фенольных и карбоксильных групп.

При сорбции  $^{90}\text{Sr}$  в присутствии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  сохраняется единообразие значений  $K_p$ , что говорит о высокой избирательности к Cs полученных материалов. Отмечается низкая селективность по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  в обоих образцах в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , где значение  $K_p$  не превышает  $1 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $1,6 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно (ГК-3) и  $0,5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $1,25 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно (ГК-5).

Установлено, что эффективность сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах ГК-3 и ГК-5 уменьшается в ряду конкурирующих ионов  $\text{Na}^+ \geq \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} \geq \text{Ca}^{2+}$ , что прямо пропорционально увеличению радиуса гидратированных ионов и плотности заряда. Наибольшие коэффициенты распределения в присутствии конкурирующих ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  были получены при их содержании 25 мг/л и составили  $2,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $1,9 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $1,2 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $0,5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно (ГК-3) и  $1,9 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $1,1 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $1,6 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $0,95 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$  соответственно (ГК-5).

В результате проведенного исследования были изучены сорбционные материалы на основе гуминовых кислот различного состава. Показана зависимость эффективности извлечения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  от функционального состава ГК. Установлено, что основными сорбционными центрами выступают фенольные, карбоксильные и хинонные функциональные группы. На основании исследования сорбции радионуклидов из модельных растворов различного типа, можно рекомендовать синтезированные материалы для широкого применения в целях извлечения Cs и Sr из объектов окружающей среды, в том числе для создания противомиграционных и фильтрационных барьеров.

#### ВЫВОДЫ

Основными современными приоритетами Дальнего Востока и Восточной Арктики являются развитие промышленно-хозяйственной и социально-экономической деятельности в условиях освоения сырьевых ресурсов, в том числе биоресурсов; создание новых рабочих мест и увеличение народонаселения в среде безопасного и комфортного проживания. Обеспечение ресурсной базы, развитие новых производств требуют активного инвестиционного вклада в условиях гарантированной экологической, радиэкологической и радиационной безопасности региона. Напротив, на тер-

ритории ДФО выявлены очаги масштабных загрязнений морских акваторий и побережий нефтепродуктами, недиспергируемыми токсичными органическими веществами, тяжелыми и радиоактивными металлами, обуславливающими повышенную степень экологического риска. Для понимания механизмов переноса техногенных токсикантов в уникальных экосистемах Дальнего Востока, мониторинга изменений миграционных свойств наиболее опасных токсикантов, разработки методов очистки морской и пресной воды, побережий и атмосферы были проведены систематические научно-ориентированные исследования и созданы новые сорбционных материалы и технологии с применением эффективных, недорогих и доступных отечественных сорбционных материалов. Среди упомянутых материалов, на наш взгляд, наиболее перспективными выступают высокопористые углеродные объекты, такие как: активированные угли, в том числе, допированные оксидом железа и диоксидом марганца; окисленные модифицированные древесные угли; углеродные нанотрубки, фуллерены, графен; наноалмазы детонационного синтеза; пенокорунд и пористый углеродный материал, а также природные минералоподобные матрицы. Упомянутые сорбционные материалы обладают такими особенностями, как большая поверхность; устойчивость в растворах кислот, щелочей, растворителей; высокая сорбционная способность; хорошие кинетические свойства; легкость регенерации после извлечения токсикантов; возможность модифицирования с целью повышения сорбционной емкости и избирательности извлечения; получения композиционных материалов. Показано, что коэффициенты распределения ( $K_p$ )  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  и других долгоживущих радионуклидов при сорбции на указанных материалах из модельных технологических растворов с pH от 1 до 9 превышают величину от  $10^4$  до  $10^6 \text{ см}^3/\text{г}$ , что выше, чем для промышленно выпускаемых российских сорбентов. Полученные данные и технологии по обеспечению экологической и радиационной безопасности и мониторинга водных объектов Дальнего Востока и Востока Арктики в современных условиях носят стратегический и геополитический характер.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят А.Н. Дранькова, А.Э. Токаря, Е.К. Папынова за научный вклад в подготовке данного обзора, а также В.В. Платонова за предоставление для исследований сорбционных материалов на основе гуминовых кислот.



Исследования выполнены при финансовой поддержке Севастопольского государственного университета, идентификатор проекта 42-01-09/169/2021-7.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П., Высоцкий В.Л., Губин А.Т., Данилян В.А., Кобзев В.И., Крышев И.И., Лавковский С.А., Мазокин В.А., Никитин А.И., Петров О.И., Пологих Б.Г., Скорик Ю.И. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию. Радиоэкологические последствия удаления радиоактивных отходов в Арктика. Экология арктические и дальневосточные моря («Белая книга-2000»). М.: ИздАТ. 2005. 624 с.
2. Абрамов В.А., Молев В.П. Эколого-радиометрический мониторинг Южного Приморья. г. Владивосток: Дальнаука. 2005. 314 с.
3. Доклад об экологической ситуации в Приморском крае в 2019 году. Владивосток: Изд-во Администрации Приморского края. 2019. 269 с. <https://www.ecoindustry.ru/gosdoklad/view/625.html>.
4. Тананаев И.Г., Авраменко В.А., Крюков Д.Г., Писляк В.Г. Перспективы развития ядерного образования и науки на Дальнем Востоке. Тез. докл. VI Междун. Симпоз. «Химия и химическое образование». Владивосток: Изд-во Дальневост. Федер. Ун-та. 2014. С. 285-287.
5. Inventory of Radioactive Material Entering the Marine Environment: Sea Disposal of Radioactive Waste. IAEA. TECDOC-588. Vienna. 1991. 173 p.
6. Саркисов А.А., Высоцкий В.Л., Сивинцев Ю.В., Никитин В.С. Проблемы радиационной реабилитации арктических морей, способы и пути их решения. *Арктика. Экология и экономика*. 2011. № 1. С. 70-81.
7. Jones S.R., Smith A.D., Williams S.M. Review of the discharge history and population doses from the Sellafield reprocessing plant in Cumbria, United Kingdom. Proceedings of a Symposium, Environmental Impact of Radioactive Releases. Vienna. IAEA-SM-339. 1995. P. 165-189.
8. Половинкин В.Н., Фомичев А.Б. Загрязнение радионуклидами Мирового океана. 26.12.2012. / Электронный ресурс. Электронный журнал ProAtom <http://www.proatom.ru/modules.php?file=article&name=News&sid=4231>.
9. Шалымина Д.П., Черезова Е.Н., Пономарев А.В., Тананаев И.Г. Фенольные продукты радиационно-термического разложения лигнина как ингибиторы термополимеризации стирола. *ХВЭ*. 2008. Т. 42. № 5. С. 388-394. DOI: 10.1134/S0018143908050020.
10. Ершов Б.Г. Радиационные технологии: возможности, состояние и перспективы применения. *Вестн. РАН*. 2013. Т. 83. № 10. С. 885-895. DOI: 10.7868/S0869587313100046.
11. Холодкова Е.М., Тананаев И.Г., Пономарев А.В. Электронно-лучевой синтез углеродных сорбентов. Тез. докл. V Юбилейная молодежн. научно-практич. конф. «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы». Озерск: Изд-во ПО Маяк. 2009. С. 45-46.
12. Холодкова Е.М., Блуденко А.В., Чулков В.Н., Пономарев А.В., Тананаев И.Г. Влияние температуры и дисперсности на электронно-лучевую перегонку целлюлозы. Тез. докл. Сб. IV Всерос. Конф. «Актуальные проблемы химии высоких энергий». М.: Изд-во РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2009. С. 96-97.

The research was carried out with the financial support of the Sevastopol State University, project identifier 42-01-09 / 169 / 2021-7.

#### REFERENCES

1. Sivintsev Yu.V., Vakulovsky S.M., Vasiliev A.P., Vysotsky V.L., Gubin A.T., Danilyan V.A., Kobzev V.I., Kryshev I.I., Lavkovsky S.A., Mazokin V.A., Nikitin A.I., Petrov O.I., Pologikh B.G., Skorik Yu.I. Technogenic radionuclides in the seas washing Russia. Radioecological consequences of the disposal of radioactive waste in the Arctic. Ecology of the Arctic and Far Eastern seas ("White Book-2000"). M.: IzdAT. 2005. 624 p. (in Russian).
2. Abramov V.A., Molev V.P. Ecological and radiometric monitoring of Southern Primorye. Vladivostok: Dalnauka. 2005. 314 p. (in Russian).
3. Report on the environmental situation in the Primorsky Territory in 2019. Vladivostok: Izd-vo Administratsii Primorskogo kraia. 2019. 269 p. (in Russian).
4. Tananaev I.G., Avramenko V.A., Kryukov D.G., Pisyak V.G. Prospects for the development of nuclear education and science in the Far East. Sat. reports at the 6th International Symposium "Chemistry and Chemical Education". Vladivostok: Izd-vo Dalnevost. Federal. Un-ta. 2014. 285-287 p. (in Russian).
5. Inventory of Radioactive Material Entering the Marine Environment: Sea Disposal of Radioactive Waste. IAEA. TECDOC-588. Vienna. 1991. 173 p.
6. Sarkisov A.A., Vysotsky V.L., Sivintsev Yu.V., Nikitin V.S. Problems of radiation rehabilitation of the Arctic seas, methods and ways of their solution. *Arktika. Ecologiya Ekonomika*. 2011. N 1. P. 70-81 (in Russian).
7. Jones S.R., Smith A.D., Williams S.M. Review of the discharge history and population doses from the Sellafield reprocessing plant in Cumbria, United Kingdom. Proceedings of a Symposium, Environmental Impact of Radioactive Releases. Vienna. IAEA-SM-339. 1995. P. 165-189.
8. Polovinkin V.N., Fomichev A.B. Pollution by radionuclides of the World Ocean. 12/26/2012. / Electronic resource. Electronic journal ProAtom <http://www.proatom.ru/modules.php?file=article&name=News&sid=42319> (in Russian).
9. Shalyminova D.P., Cherezova E.N., Ponomarev A.V., Tananaev I.G. Phenolic products of radiation-thermal decomposition of lignin as inhibitors of styrene thermopolymerization. *High Energy Chem*. 2008. V. 42. N 5. P. 342-345. DOI: 10.1134/S0018143908050020.
10. Ershov B.G. Radiation technologies: opportunities, state and prospects of application. *Vestn. RAN*. 2013. V. 83. N 10. P. 885-895 (in Russian). DOI: 10.7868/S0869587313100046.
11. Kholodkova E.M., Tananaev I.G., Ponomarev A.V. Electron beam synthesis of carbon sorbents. Sat. reports to the Fifth Anniversary Youth Scientific and Practical Conference "Nuclear-Industrial Complex of the Urals: Problems and Prospects". Ozyorsk: Izd-vo PO Mayak. 2009. P. 45-46 (in Russian).
12. Kholodkova E.M., Bludenko A.V., Chulkov V.N., Ponomarev A.V., Tananaev I.G. Influence of temperature and dispersion on electron-beam distillation of cellulose. Sat. reports at the IV All-Russian conference "Actual problems of high-energy chemistry". M.: Izd-vo Mendeleev Russian Chemical Technical University. 2009. P. 96-97 (in Russian).

13. **Попова Н.Н., Быков Г.Л., Блуденко А.В., Чулков В.Н., Пономарев А.В., Петухова Г.А., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Изучение физико-химических свойств модифицированных углеродных наноматериалов, предназначенных для сорбционного извлечения радионуклидов. II. Сорбционные свойства древесного угля, образующегося при электронно-лучевой переработке растительных материалов. *Физикохимия пов-ти и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 2. С. 204-210. DOI: 10.1134/S2070205113010073.
14. **Попова Н.Н., Быков Г.Л., Петухова Г.А., Павлов Ю.С., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Изучение физико-химических свойств модифицированных углеродных наноматериалов, предназначенных для сорбционного извлечения радионуклидов. III. Влияние окислительной обработки на сорбцию Am(III) из водных растворов. *Физикохимия пов-ти и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 3. С. 289–293 DOI: 10.1134/S2070205113030131.
15. **Попова Н.Н., Быков Г.Л., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Физико-химические свойства и сорбционная способность модифицированных древесных материалов по отношению к радионуклидам. *Хим. технология*. 2011. № 4. С. 237-243.
16. **Попова Н.Н., Быков Г.Л., Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Концентрирование технеция (VII) перспективными сорбционными материалами. Тез. докл. III Междунар. Симпоз. по сорбции и экстракции (ISSE-2001). Владивосток: Изд-во ДВГНУ. 2001. С. 142-145
17. **Волкова Т.С., Тананаев И.Г., Волков В.С., Слюнчев О.М.** Удаление радионуклидов из отработанных технических масел. *Радиохимия*. 2013. Т. 55. № 1. С. 88–92. DOI: 10.1134/S1066362213010256.
18. **Сазонов А.Б., Аунг Джо Тхун, Магамедбеков Э.П., Пономарев А.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.** Углеродные сорбенты для иммобилизации масляных тритийсодержащих отходов. *Рос. хим. ж.* 2010. Т. LIV. № 3. С. 94-100. DOI: 10.1134/S1070363211090465.
19. **Волкова Т.С., Тананаев И.Г., Волков В.С., Слюнчев О.М.** Изучение химической стойкости полимерных компаундов, содержащих отработанное вакуумное масло, загрязненное радионуклидами. *Радиохимия*. 2013. Т. 55. № 4. С. 374–377. DOI: 10.1134/S1066362213040188.
20. **Бондарева Л.Г., Тананаев Н.И., Тананаев И.Г.** Научные основы технологий очистки питьевой воды от долгоживущих радионуклидов и токсических элементов в условиях чрезвычайных ситуаций с применением наноструктурированных сорбционных материалов. Тез. докл. Междунар. форум «Крым Hi-Tech–2014». Севастополь. 2014. С. 220-222.
21. **Попова Н.Н., Якшин В.В., Тананаев И.Г., Жиллов В.И., Демин С.В., Цивадзе А.Ю.** Извлечение радионуклидов из многокомпонентных растворов с использованием макроциклических полиэфигов. Тез. докл. VI Рос. Конф. по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2009». М.: Изд-во РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк». 2009. С. 132.
22. **Милютин В.В., Гелис В.М., Кулюхин С.А., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.** Сорбционное концентрирование радионуклидов углеродным наноструктурным материалом «Таунит» и модифицированными сорбентами на его основе. Тез. докл. VI Рос. Конф. по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2009». М.: Изд-во РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк». 2009. С. 162.
13. **Popova N.N., Bykov G.L., Bludenko A.V., Chulkov V.N., Ponomarev A.V., Petukhova G.A., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Study of physicochemical properties of modified carbon nanomaterials intended for sorption extraction of radionuclides. II. Sorption properties of charcoal formed during electron-beam processing of plant materials. *Fizikkhim. Pov-ti Zashchita Mater.* 2013. V. 49. N 2. P. 204-210 (in Russian). DOI: 10.1134/S2070205113010073.
14. **Popova N.N., Bykov G.L., Petukhova G.A., Pavlov Yu.S., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Study of physicochemical properties of modified carbon nanomaterials intended for sorption extraction of radionuclides. III. Effect of oxidative treatment on the sorption of Am (III) from aqueous solutions. *Fizikkhim. Pov-ti Zashchita Mater.* 2013. V. 49. N 3. P. 289–293 (in Russian). DOI: 10.1134/S2070205113030131.
15. **Popova N.N., Bykov G.L., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Physicochemical properties and sorption capacity of modified wood materials in relation to radionuclides. *Khim. Tekhnol.* 2011. N 4. P. 237-243 (in Russian).
16. **Popova N.N., Bykov G.L., Morgalyuk V.P., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Concentration of Technetium (VII) by promising sorption materials. Sat. reports at the III International Symposium on Sorption and Extraction (ISSE-2001). Collection of works. Vladivostok: Izd-vo Far Eastern State National University. 2001. P. 142-145 (in Russian).
17. **Volkova T.S., Tananaev I.G., Volkov V.S., Slyunchev O.M.** Removal of radionuclides from used industrial oils. *Radiokhimiya*. 2013. V. 55. N 1. P. 88–92 (in Russian). DOI: 10.1134 / S1066362213010256.
18. **Sazonov A.B., Aung Joe Thun, Magamedbekov E.P., Ponomarev A.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.** Carbon sorbents for immobilization of oily tritium-containing waste. *Ros. Khim. Zhurn.* 2010. V. LIV. N 3. P. 94-100 (in Russian). DOI: 10.1134/S1070363211090465.
19. **Volkova T.S., Tananaev I.G., Volkov V.S., Slyunchev O.M.** Study of the chemical resistance of polymer compounds containing waste vacuum oil contaminated with radionuclides. *Radiokhimiya*. 2013. V. 55. N 4. P. 374 – 377 (in Russian). DOI: 10.1134/S1066362213040188.
20. **Bondareva L.G., Tananaev N.I., Tananaev I.G.** Scientific bases of technologies for purification of drinking water from long-lived radionuclides and toxic elements in emergency situations using nanostructured sorption materials. Sat. reports at the International Forum "Crimea Hi-Tech-2014". Sevastopol. 2014. P. 220-222 (in Russian).
21. **Popova N.N., Yakshin V.V., Tananaev I.G., Zhilov V.I., Demin S.V., Tsivadze A.Yu.** Extraction of radionuclides from multicomponent solutions using macrocyclic polyesters. Sat. reports to the Sixth Russian conference on radiochemistry "RADIOCHEMISTRY-2009". M.: Izd-vo RITs VRB FSUE PA Mayak. 2009. P. 132 (in Russian).
22. **Milyutin V.V., Gelis V.M., Kulyukhin S.A., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.** Sorption concentration of radionuclides by carbon nanostructured material "Taunit" and modified sorbents on its basis Coll. reports to the Sixth Russian conference on radiochemistry "RADIOCHEMISTRY-2009". M.: Publishing house of RITs VRB FSUE PA Mayak. 2009. P. 162 (in Russian).

23. **Мясоедов Б.Ф., Тананаев И.Г.** Современные методы выделения, разделения и концентрирования в радиохимии. Техногенные радионуклиды в подземных системах – методы концентрирования и определения физико-химических форм. Тез. конф. Всерос. Науч. школа по аналитической химии. Краснодар: Изд-во ООО «Альталюкс». 2011. С. 5-6.
24. **Popova N.N., Bykov G.L., Petukhova G.A., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Sorption of Tc (VII) and Am(III) by Carbon Materials: Effect of Oxidation. *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 2013. V. 298. N 3. P. 1463-1472. DOI: 10.1007/s10967-013-2659-8.
25. **Попова Н.Н., Быков Г.Л., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Извлечение радионуклидов из природных и техногенных растворов с использованием наноразмерных углеродных сорбентов. Тез. докл. IX Междун. науч-практич. Конф. «Современные научные достижения - 2013». Прага, Чехия. С. 66-68.
26. **Попова Н.Н., Быков Г.Л., Петухова Г.А., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Изучение пористой структуры и сорбционных свойств в отношении Am(III) окисленных углеродных наноматериалов. Тез. докл. Всеукр. Конф. с междун. участием «Химия, физика и технология поверхности». Киев, Украина. 2013. С. 54.
27. **Попова Н.Н., Быков Г.Л., Петухова Г.А., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г.** Влияние окислительной обработки углеродных наноразмерных материалов на их сорбционные свойства в отношении радионуклидов. Тез. докл. VII Рос. Конф. по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». Дмитровград: Изд-во ООО «ВДВ «ПАК». 2012. С. 439.
28. **Попова Н.Н., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.** Сорбционное концентрирование и выделение технеция-99 из различных техногенных отходов. Тез. докл. IV Всерос. Симп. с междун. уч. «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар: Изд-во ООО «Альталюкс». 2014. С. 161.
29. **Tananaev I.G., Sarychev G.A., Myasoedov B.F.** Nanomaterials in nuclear engineering and radioecology. *Nanotechnol. Russia.* 2016. V. 11. N 1. P. 63–72. DOI: 10.1134/S1995078016010158.
30. **Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu., Modin E.B., Portnyagin A.S., Tkachenko I.A., Belov A.A., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A.** Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics. *Nanotechnol. in Russia.* 2017. V. 12. N 1–2. P. 49–61. DOI: 10.1134/S1995078017010086.
31. **Баторшин Г.Ш., Кириллов С.Н., Смирнов И.С., Сарычев Г.А., Тананаев И.Г., Федорова О.В.** Комплексное выделение ценных компонентов из техногенных радиоактивных отходов как вариант создания рентабельного ЗЯТЦ. *Вопр. радиац. безопас-ти.* 2015. № 3. С. 30-36.
32. **Волков И.В., Поляков Е.В.** Взаимодействие гуминовых кислот с микроэлементами/радионуклидами в сорбционных системах. *Радиохимия.* 2020. Т. 62. № 2. С. 93–113. DOI: 10.31857/S003383112002001X.
33. **Прилуцкая Н.С., Корельская Т.А., Попова Л.Ф.** Исследование структурно-функционального состава гумусовых кислот почв Евроарктического региона методом УФ/видимой спектроскопии. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 97-103. DOI: 10.6060/tcct.20186102.5610.
23. **Myasoedov B.F., Tananaev I.G.** Modern methods of isolation, separation and concentration in radiochemistry. Technogenic radionuclides in underground systems - methods of concentration and determination of physical and chemical forms. Sat. reports to the All-Russian Scientific School of Analytical Chemistry. Krasnodar: Izd-vo LLC "Altalyux". 2011. P. 5-6 (in Russian).
24. **Popova N.N., Bykov G.L., Petukhova G.A., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Sorption of Tc (VII) and Am(III) by Carbon Materials: Effect of Oxidation. *J. Radioanalyt. Nucl. Chem.* 2013. V. 298. N 3. P. 1463-1472. DOI: 10.1007/s10967-013-2659-8.
25. **Popova N.N., Bykov G.L., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Extraction of radionuclides from natural and technogenic solutions using nanosized carbon sorbents. Sat. reports at the IX International Scientific and Practical Conference "Modern Scientific Achievements - 2013". Prague, Czech Republic. P. 66-68.
26. **Popova N.N., Bykov G.L., Petukhova G.A., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Study of the porous structure and sorption properties in relation to Am (III) oxidized carbon nanomaterials. Sat. reports to the All-Ukrainian conference with international participation "Chemistry, physics and technology of the surface". Kiev, Ukraine. 2013. P. 54 (in Russian).
27. **Popova N.N., Bykov G.L., Petukhova G.A., Tananaev I.G., Ershov B.G.** Influence of oxidative treatment of carbon nanosized materials on their sorption properties in relation to radionuclides. Sat. reports to the Seventh Russian conference on radiochemistry "RADIOCHEMISTRY-2012". Dimitrovgrad: Izd-vo LLC "VDV" PAK ". 2012. P. 439 (in Russian).
28. **Popova N.N., Tananaev I.G., Myasoedov B.F.** Sorption concentration and separation of Technetium-99 from various industrial wastes. Sat. reports at the IV All-Russian symposium with international participation "Separation and concentration in analytical chemistry and radiochemistry". Krasnodar: Izd-vo LLC "Altalyux". 2014. P. 161 (in Russian).
29. **Tananaev I.G., Sarychev G.A., Myasoedov B.F.** Nanomaterials in nuclear engineering and radioecology. *Nanotechnol. Russia.* 2016. V. 11. N 1. P. 63–72. DOI: 10.1134/S1995078016010158.
30. **Papynov E.K., Shichalin O.O., Mayorov V.Yu., Modin E.B., Portnyagin A.S., Tkachenko I.A., Belov A.A., Gridasova E.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A.** Spark Plasma Sintering as a High-Tech Approach in a New Generation of Synthesis of Nanostructured Functional Ceramics. *Nanotechnol. Russia.* 2017. V. 12. N 1–2. P. 49–61. DOI: 10.1134/S1995078017010086.
31. **Batorshin G.Sh., Kirillov S.N., Smirnov I.S., Sarychev G.A., Tananaev I.G., Fedorova O.V.** Complex isolation of valuable components from technogenic radioactive waste as an option for creating a rent-free nuclear power plant. *Vopr. Radiats. Bezopas-ti.* 2015. N 3. P. 30-36 (in Russian).
32. **Volkov I.V., Polyakov E.V.** Interaction of humic acids with trace elements / radionuclides in sorption systems. *Radio-khimiya.* 2020. V. 62. N 2. P. 93–113 (in Russian). DOI: 10.31857/S003383112002001X.
33. **Prilutskaya N.S., Korel'skaya T.A., Popova L.F.** Study of structural and functional composition of soil humus acids of euro-arctic region by molecular absorption spectroscopy (UV / visible). *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.].* 2018. V. 61. N 2. P. 97–103 DOI: 10.6060/tcct.20186102.5610.

Поступила в редакцию (Received) 16.04.2021  
 Принята к опубликованию (Accepted) 24.06.2021