

Chemical methods for decontamination of cesium-137 and strontium-90 radionuclide contamination in the environment and on technical surfaces

Chemiczne metody dekontaminacji skażeń radionuklidami cezu-137 i strontu-90 w środowisku i na powierzchniach technicznych



DOI: 10.15199/62.2025.10.8

A review, with 17 refs., of chem. methods used for decontamination of radionuclides ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in the environment and on technical surfaces. Mechanisms of sorption, ion exchange, precipitation, and complexation were discussed, together with the application of advanced sorbents (zeolites, metal ferrocyanides, graphene, MOFs, nanocellulose) in comparison with classical approaches. Key factors affecting performance (pH, ionic competition, diffusion limits) and field experience from Chernobyl and Fukushima were summarized, highlighting the need for selective sorbents and hybrid systems.

Keywords: radiological decontamination, cesium-137, strontium-90, sorption, chemical safety, radiological safety

Przedstawiono chemiczne metody dekontaminacji skażeń radionuklidami ¹³⁷Cs i ⁹⁰Sr w środowisku oraz na powierzchniach technicznych. Omówiono mechanizmy sorpcji, wymiany jonowej, strącania i kompleksowania oraz zastosowanie sorbentów, takich jak zeolity, ferrocjaniany metali, materiały grafenowe, struktury MOF i kompozyty nanocelulozowe. Wskazano czynniki wpływające na efektywność procesów (pH, konkurencja jonowa, ograniczenia transportu masy) oraz doświadczenia praktyczne z Czarnobyla i Fukushima, podkreślając znaczenie sorbentów selektywnych i systemów hybrydowych.

Słowa kluczowe: dekontaminacja radiochemiczna, cez-137, stront-90, sorpcja, bezpieczeństwo chemiczne, bezpieczeństwo radiologiczne

Zarówno cez-137 (¹³⁷Cs), jak i stront-90 (⁹⁰Sr) są głównymi produktami rozszczepienia jądrowego i stanowią poważne zagrożenie dla zdrowia oraz środowiska ze względu na długi okres połowicznego zaniku (30 lat dla ¹³⁷Cs, 28,8 roku dla ⁹⁰Sr) i wysoki poziom promieniowania β¹. W wyniku awarii elektrowni jądrowych (Czarnobyl 1986 r., Fukushima 2011 r.) znaczne obszary uległy skażeniu tymi nuklidami²⁻⁴, co wymusiło rozwój metod skutecznego usuwania ich z gleby, wód i powierzchni technicznych. Prace

badawcze skupiają się przede wszystkim na chemicznych i fizykochemicznych metodach unieszkodliwiania ¹³⁷Cs i ⁹⁰Sr z wody i gleby oraz zabezpieczaniu skażonych obiektów⁵⁻⁷. Techniki te obejmują m.in. sorpcję na materiałach organicznych i nieorganicznych, wymianę jonową, strącanie chemiczne, wiązanie związkami chelatującymi i efektywne przepłukiwanie skażonej powierzchni roztworami czynników wiążących radionuklidy⁵⁻⁸. Sorpcja i wymiana jonowa stanowią dominujące strategie oczyszczania ciekłych odpa-



Dr Barbara WIADEREK (ORCID: 0009-0005-4737-2690) w roku 2011 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Wrocławskiego. W 2018 r. uzyskała stopień doktora nauk chemicznych w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie. Obecnie jest adiunktem badawczym w Instytucie Bezpieczeństwa i Obronności Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Specjalność – zagadnienia neutralizacji bojowych środków trujących, takie jak chemia procesu, metody likwidacji skażeń materiałów konstrukcyjnych i technologie stosowane do odkażania; radiochemia, m.in. separacja radionuklidów z ciekłych odpadów promieniotwórczych z wykorzystaniem nanosorbentów nieorganicznych; bezpieczeństwo niemilitarne, w szczególności stosowane substancje niebezpieczne w nieuprawnionych aktach ich użycia.

* Adres do korespondencji:

Wojskowa Akademia Techniczna, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa 46, tel.: 261-837-935, e-mail: barbara.wiaderek@wat.edu.pl



Mgr Klaudia RZADKOWSKA (ORCID: 0009-0001-2690-090X) jest asystentem badawczym w Instytucie Bezpieczeństwa i Obronności Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Specjalność – zagadnienia dotyczące badań odporności sprzętu na zabiegi likwidacji skażeń; badania materiałów konstrukcyjnych na działanie bojowych środków trujących i ich podatności na odkażanie; bezpieczeństwo w zdarzeniach nieuprawnionego użycia materiałów niebezpiecznych.

dów radioaktywnych, ponieważ pozwalają obniżyć zawartość radionuklidów nawet do poziomów śladowych⁵⁻⁷.

W artykule skupiono się na porównaniu metod klasycznych (użycie zeolitów, sorbentów, żelazocyjanianów, wytrącanie wodorotlenków i fosforanów)⁵⁻⁸ z nowoczesnymi sorbentami (nanostruktury węgla, metaloorganiczne ramy MOF, nanoceluloza)⁹ dla systemów środowiskowych i powierzchni technicznych. Omówiono również mechanizmy chemiczne takich procesów (równania reakcji kompleksowania, strącania) oraz czynniki warunkujące efektywność (pH, konkurencja jonów K^+ , Na^+ , Ca^{2+})⁵⁻⁷. Przykłady zastosowań praktycznych (m.in. nawożenie gleby KCl w Fukushima) ilustrują realną skuteczność metod¹⁰.

Właściwości chemiczne i środowiskowe radionuklidów ^{137}Cs i ^{90}Sr

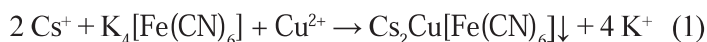
Cez i stront są pierwiastkami alkalicznymi (Cs^+ i Sr^{2+}) silnie hydrofilnymi w środowisku wodnym¹. Cez zwykle występuje jako jednowartościowy kation Cs^+ , podobnie jak kationy K^+ i Na^+ . Stront tworzy głównie jon Sr^{2+} , chemicznie podobny do Ca^{2+} , co warunkuje jego zachowanie w przyrodzie (np. wbudowuje się w kości istot żywych analogicznie do wapnia)^{1, 2}. Obydwa nuklidy wykazują słabą adsorpcję na większości gleb mineralnych, dlatego łatwa jest ich migracja w wodzie gruntowej¹¹. ^{137}Cs wiąże się nieco silniej niż ^{90}Sr z glebami bogatymi w drobnoziarniste minerały glinokrzemianowe, ale wysoki poziom potasu w podłożu znacznie ogranicza jego zatrzymywanie¹¹. Ponadto jony promieniotwórcze mogą być związane w formie mikroskopijnych szklistych cząstek (nośniki zawierające radioaktywne jony Cs)⁴. ^{90}Sr natomiast często wiąże się z tlenkami metali lub wodorotlenkami wapnia/magnezu, tworząc trudno rozpuszczalne fosforany lub węglany^{1, 2}. W kwaśnym środowisku ^{90}Sr pozostaje łatwo rozpuszczalny i mobilny. Systemowe modele oceny ryzyka i rekomendacje ochrony radiologicznej¹⁻³ podkreślają, że główną drogą narażenia ludzi na ^{137}Cs i ^{90}Sr jest droga pokarmowa, poprzez skażone plony i wodę. Stąd strategie dekontaminacji często koncentrują się na blokowaniu transferu do łańcucha pokarmowego (np. zwiększenie dostępności potasu w glebie), aby zahamować pobieranie radioaktywnego Cs przez rośliny¹⁰.

Mechanizmy chemicznej dekontaminacji radionuklidów

Procesy chemiczne stosowane w dekontaminacji ^{137}Cs i ^{90}Sr opierają się głównie na sorpcji (adsorpcji/fenomenologicznej adsorpcji i wymianie jonowej), wiązaniu w kompleksy oraz wytrącaniu⁵⁻⁷ (tabele 1–3).

Wymiana jonowa i sorpcja

Radionuklidy mogą być usuwane przez przeniesienie z roztworu na stałą fazę sorpcyjną. Typowe sorbenty to zeolity naturalne i syntetyczne, mikro- i makrokrystaliczne żele krzemionkowo-tytanowe, fosforomolibdenian amonu (AMP), specjalne żywice jonowymienne i mineralne cząstki tlenków i fosforanów. Przykładem jest zastosowanie błękitu pruskiego (heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III), $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$) jako sorbentu selektywnego dla $Cs^{8)}$. Mechanizm polega na wymianie jonów (K^+ , NH_4^+) obecnych w strukturze na Cs^+ i tworzeniu trudno rozpuszczalnych soli kompleksowych. W obecności jonów metali przejściowych (np. Cu^{2+} , Ni^{2+}) reakcję strącania można w uproszczeniu zapisać jako (1):



gdzie powstaje trudno rozpuszczalny heksacyjanożelazian(II) miedzi(II) cezu. Podobnie stosuje się analogi błękitu pruskiego, takie jak heksacyjanożelaziany niklu lub kobaltu, często wytwarzane w formie nanocząstek dla zwiększenia powierzchni sorpcyjnej⁸. Sorpcja ^{90}Sr zachodzi efektywnie na materiałach tlenkowych, takich jak hematyt ($\alpha-Fe_2O_3$), tlenek żelaza(III) (Fe_2O_3) oraz tlenki manganu, których struktura sprzyja wiązaniu kationów dwuwartościowych⁶. W procesach wymiany jonowej jony Sr^{2+} mogą zastępować jony Ca^{2+} w sieci krystalicznej minerałów⁵. W warunkach ograniczonej konkurencji jonów wapnia możliwe jest skuteczne strącanie Sr^{2+} .

Strącanie chemiczne (ko-precypitacja)

Proces ten polega na reakcji reagentów z izotopami promieniotwórczymi prowadzącej do tworzenia trudno rozpuszczalnych związków radionuklidów. W przypadku ^{137}Cs stosuje się heksacyjanożelaziany(II) metali, np. dodatek $K_4[Fe(CN)_6]$ w obecności jonów Cu^{2+} , Ni^{2+} lub Al^{3+} prowadzi do powstania trudno rozpuszczalnych soli, takich jak $Cs_2Cu[Fe(CN)_6]$, $Cs_2Ni[Fe(CN)_6]$ i $CsAl[Fe(CN)_6]$, które skutecznie wiążą Cs^+ (wydajność > 99% przy optymalnym



Dr inż. Tomasz SAŁACIŃSKI (ORCID: 0000-0002-4376-4081) jest członkiem Komitetu Technicznego nr 12 w Polskim Komitecie Normalizacyjnym. Brał udział w wielu pracach naukowo-badawczych realizowanych w Instytucie Przemysłu Organicznego związanych z materiałami wybuchowymi stosowanymi w technice wojskowej i cywilnej, w tym prowadził projekt badawczy dotyczący nowych modyfikatorów szybkości spalania stałych heterogenicznych paliw raketowych. Specjalność – badanie właściwości niebezpiecznych materiałów i wyrobów wybuchowych oraz analiza zagrożeń w ich produkcji, transporcie i stosowaniu.



Dr Patrycja BRYCZEK-WRÓBEL (ORCID: 0000-0001-7154-7335) w roku 2007 ukończyła studia z zakresu administracji na Uniwersytecie Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, a w 2017 r. uzyskała stopień doktora nauk o bezpieczeństwie na Wydziale Cybernetyki Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Jest dyrektorem Instytutu Bezpieczeństwa i Obronności na Wydziale Bezpieczeństwa, Logistyki i Zarządzania WAT, kierownikiem Laboratorium Zarządzania Kryzysowego i Ochrony Infrastruktury Krytycznej oraz członkiem zespołu redakcyjnego 2 czasopism naukowych: *Defence Science Review* i *Studia Bezpieczeństwa Narodowego*. Jest współredaktorką naukową *Encyklopedii bezpieczeństwa narodowego* (2023 r.), autorką i współautorką publikacji z obszaru wyzwań dla bezpieczeństwa społeczeństwa i państwa. Specjalność – bezpieczeństwo narodowe, w tym: bezpieczeństwo wewnętrzne, zarządzanie kryzysowe, komunikacja społeczna i zagrożenia dużych aglomeracji miejskich.

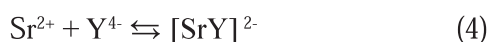
pH^{5, 6)}. W przypadku ⁹⁰Sr stosuje się strącanie w postaci trudno rozpuszczalnych soli, głównie fosforanów i węglanów, zgodnie z równaniami (2) i (3):



Strącanie Sr²⁺ można także osiągnąć przez ko-precypitację z siarczanami, o ile dostępne są odpowiednie warunki kwasowe⁶⁾.

Kompleksowanie (chelatacja)

W niektórych procesach stosuje się ligandy tworzące trwałe kompleksy z radionuklidami. EDTA (kwas etylenodiaminotetraoctowy) tworzy stabilny kompleks [SrY]²⁻ (gdzie Y⁴⁻ oznacza w pełni zdeprotonowaną formę EDTA), zgodnie z równaniem (4):



Powstały kompleks jest dobrze rozpuszczalny, co umożliwia jego wypłukanie z powierzchni lub usunięcie Sr²⁺ z fazy stałej⁶⁾. Związki kompleksujące stosowane są jednak wyłącznie zgodnie z precyzyjnymi wskazaniem, głównie w dekontaminacji powierzchni technicznych i w procesach płukania ukierunkowanego, a nie w szerokiej remediacji środowiska^{2, 3)}. Przykładem jest dekontaminacja betonu z wykorzystaniem przepływu elektroosmotycznego³⁾. W przypadku ¹³⁷Cs rolę „naturalnych ligandów” odgrywają jony K⁺ i NH₄⁺, konkurujące z Cs⁺ o miejsca sorpcyjne. Z tego względu stosuje się selektywne sorbenty, takie jak Ambersep Z1 (amoniowy heksacyjanożelazian(II) żelaza(III)), w których obecność wymiennych jonów NH₄⁺ ułatwia selektywne wychwytywanie Cs⁺.

Utrwalenie powierzchniowe i polimeryzacja

W dekontaminacji powierzchni technicznych stosuje się powłoki filmotwórcze, takie jak żywice poliakrylowe, poliuretanowe i epoksydowe, często z dodatkiem sorbentów selektywnych (np. błękitu pruskiego – heksacyjanożelazianu(II) żelaza(III), Fe₄[Fe(CN)₆]₃·xH₂O). Po związaniu jonów Cs⁺ powłoka tworzy trwały film, który po utwardzeniu może być usunięty mechanicznie wraz z radionuklidem^{3, 4)}. Rozwiązania tego typu łączą proces chemicznej adsorpcji z fizycznym usuwaniem skażonej warstwy i znajdują zastosowanie zwłaszcza w obiektach trudno dostępnych⁴⁾.

Dekontaminacja w środowisku

Gleba – nawożenie mineralne, wapnowanie, biowęgiel, zeolit

W warunkach gleb glejowych ¹³⁷Cs może być silnie zatrzymywany w horyzoncie organicznym oraz na miejscach wymiany w minerałach ilastych, natomiast jego mobilność rośnie przy niskim pH i niedoborze kationów potasu w roztworze glebowym. Działania chemiczne obejmują dozowanie potasu (KCl, K₂SO₄), co wyraźnie zmniejsza pobieranie cezu przez rośliny^{3, 10)} (efekt konkurencji jonowej; w prefekturze Fukushima raportowano ok. 8-krotne zmniejszenie¹⁰⁾). Wapnowanie i/lub magnezowanie gleby ogranicza biodostępność Sr²⁺ m.in. poprzez sprzyjanie tworzeniu trudno rozpuszczalnych fosforanów i węglanów strontu^{2, 3)}. Dodatki adsorpcyjne, takie jak węglan wapnia oraz glinokrzemiany, mogą zwiększać pojemność sorpcyjną gleb¹¹⁾. Istotnym podejściem jest zastosowanie biowęgla otrzymywanego w procesie pirolizy biomasy. Dzięki mikroporowatej strukturze i obecności grup tlenowych biowęgiel zwiększa sorpcję ¹³⁷Cs i ⁹⁰Sr oraz poprawia właściwości chemiczne gleby^{6, 12)}. Naturalne zeolity (klinoptylolit), poprzez wymianę Na⁺/K⁺ ⇌ Cs⁺ oraz Ca²⁺ ⇌ Sr²⁺, zwiększają współczynnik podziału K_d i ograniczają wymywanie cezu do głębszych warstw profilu glebowego^{5, 13)}.

Wody powierzchniowe i ścieki – sorbenty, heksacyjanożelaziany, ko-precypitacja

Chemiczne oczyszczanie wody skażonej ¹³⁷Cs i ⁹⁰Sr opiera się głównie na sorpcji i wymianie jonowej. Naturalne i syntetyczne zeolity (np. klinoptylolit) wykazują wysoką selektywność wobec Cs⁺ i Sr²⁺ dzięki obecności miejsc wymiany jonowej. Alternatywne sorbenty stanowią nieorganiczne wymiennicze jonowe, takie jak fosfomolibdenian(VI) amonu (AMP) i uwodnione tytaniany (HIT), cechujące się wysoką selektywnością i stabilnością chemiczną w szerokim zakresie pH⁵⁻⁷⁾.

Do najskuteczniejszych sorbentów należą heksacyjanożelaziany metali (MHCF), np. błękit pruski (Fe₄[Fe(CN)₆]₃·xH₂O) oraz jego analogi miedziowe (Cu₂[Fe(CN)₆]) i niklowe (Ni₂[Fe(CN)₆]), które dzięki strukturze krystalicznej umożliwiają wymianę jonów K⁺ lub NH₄⁺ na Cs⁺ nawet w obecności konkurujących



Mgr inż. Michał WIKTORKO (ORCID: 0000-0002-0848-1975) w roku 2000 ukończył studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej. Jest zatrudniony na stanowisku asystenta w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii w Warszawie. Specjalność – generacja kontrolowanych stężeń bojowych środków trujących w powietrzu.



Mgr Alicja POŁOSA w roku 2016 ukończyła studia na Wydziale Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Obecnie jest doktorantką na kierunku chemia na tej samej uczelni. Jest zatrudniona na stanowisku specjalisty badawczo-technicznego w Wojskowym Instytucie Chemii i Radiometrii w Warszawie. Specjalność – synteza organiczna.

Table 1. Characteristics of selected sorbents used in environmental decontamination and immobilization of radionuclides (^{137}Cs and ^{90}Sr)Tabela 1. Charakterystyka wybranych sorbentów stosowanych w dekontaminacji środowiska i immobilizacji radionuklidów (^{137}Cs i ^{90}Sr)

Material	Mechanizm wiązania radionuklidów	Typowe parametry	Zalety	Ograniczenia
Biowęgiel (węgiel drzewny z pirolizy biomasy)	sorpcja fizyczna w mikroporach; oddziaływania elektrostatyczne z grupami $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$; częściowo wymiana jonowa ^{12, 14}	Q_{max} dla Cs 20–50 mg/g; powierzchnia właściwa 200–400 m ² /g; skuteczność zależna od temperatury pirolizy ¹²	tani i dostępny surowiec (biomasa); poprawa właściwości agronomicznych gleby (retencja wody, struktura); możliwość modyfikacji powierzchni (np. impregnacja związkami kompleksującymi) ^{12, 14}	zmienna jakość w zależności od źródła biomasy i warunków pirolizy; mniejsza selektywność niż sorbentów mineralnych; ograniczona trwałość w glebie (starzenie, utlenianie) ¹²
Klinoptylolit (zeolit naturalny)	wymiana jonowa $\text{Na}^+/\text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Cs}^+$, $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}$; sorpcja w kanałach krystalicznych ^{5, 13}	K_d dla Cs 10^3 – 10^4 L/kg; Q_{max} 20–60 mg/g; stabilny w pH 4–10 ^{5, 13}	bardzo duża selektywność wobec Cs^+ ; stabilny chemicznie i mineralnie; udokumentowana skuteczność w Czarnobylu i Fukushima; łatwa aplikacja do gleby (proszek, granulaty) ^{5, 13}	selektywność spada w obecności dużych ilości K^+/NH_4^+ ; wydobycie i transport mogą być kosztowne; wymaga długotrwałego mieszania z glebą dla pełnego efektu ^{5, 13}
Żywice jonowymienne (organiczne i nieorganiczne)	wymiana jonowa kationów Cs^+ i Sr^{2+} na grupach funkcyjnych sulfonowych, iminodi(octanowych) oraz fosfonowych ^{6, 7}	Q_{max} 50–150 mg/g; DF w warunkach wodnych $> 100^6$	wysoka wydajność w systemach przepływowych; możliwość regeneracji; dobrze rozwinięte technologie przemysłowe ^{6, 7}	ograniczona selektywność przy dużym zasoleniu roztworów; degradacja w warunkach podwyższonej temperatury i promieniowania ⁷
Grafen/tlenek grafenu	sorpcja na grupach $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, oddziaływania kation- π ; częściowo kompleksowanie ¹⁵	Q_{max} dla Cs do 528 mg/g (pH ≈ 12), 180 mg/g (pH ≈ 3) ¹⁵	bardzo wysoka pojemność sorpcyjna; utrzymanie selektywności nawet w obecności Na^+ i K^+ ; możliwość funkcjonalizacji powierzchni (np. nanokompozyty z PB) ¹⁵	wysokie koszty produkcji; trudności z komercjalizacją na dużą skalę; agregacja płatków w roztworach wodnych ¹⁵
Nanoceluloza funkcjonalizowana	sorpcja i kompleksowanie na powierzchniach zmodyfikowanych grupami ferro-, cyano- lub karboksylowymi ^{16, 17}	Q_{max} dla Cs/Sr 50–100 mg/g w zależności od funkcjonalizacji ¹⁶	materiał biodegradowalny i odnawialny; możliwość precyzyjnej modyfikacji chemicznej; lekki i łatwy w aplikacji ^{16, 17}	mniejsza stabilność w środowisku wodnym; konieczność stabilizacji kompozytów; ograniczone dane z testów terenowych ¹⁷
Materiały metaloorganiczne (MOF, np. Nd-BTC)	sorpcja i kompleksowanie w porach krystalicznych; oddziaływania elektrostatyczne ⁹	Q_{max} dla Cs ok. 86 mg/g przy pH $\sim 8^9$	bardzo duża powierzchnia właściwa (> 1000 m ² /g); możliwość projektowania struktury pod kątem selektywności; duży potencjał regeneracyjny ⁹	wrażliwość na wilgoć i pH skrajne; wysokie koszty syntezy; brak szerokiej praktyki terenowej ⁹

jonów alkalicznych^{5, 8}). Strącanie cezu można prowadzić przez ko-precypitację z użyciem $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ i soli metali przejściowych; np. dodatek $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ prowadzi do powstania trudno rozpuszczalnego $\text{Cs}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]\downarrow$, praktycznie eliminującego Cs^+ z roztworu. ^{90}Sr usuwa się analogicznie poprzez wytrącanie trudno rozpuszczalnych związków, takich jak $\text{SrCO}_3\downarrow$ lub $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2\downarrow$, otrzymywanych po dodaniu Na_2CO_3 lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ^{5–7}). Uzupełniając stosuje się sorpcję na żelach tlenkowych, np. uwodnionym MnO_2 , który wykazuje powinowactwo zarówno do Sr^{2+} , jak i Cs^{+14}). Skuteczność oczyszczania wzrasta przy łączeniu metod, np. zastosowaniu żywic jonowymiennych wraz z sorbentami heksacyjanożelazianowymi (błękit pruski) albo ko-precypitacji wspomaganej koagulantami. W badaniach przemysłowych wykorzystywano m.in. system OPAL+ (koloidalny $\text{Cr}(\text{OH})_3$) w połączeniu z $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, co istotnie zwiększało efektywność wychwytu cezu^{6, 8, 14}).

Nowoczesne metody obejmują zastosowanie nanomateriałów węglowych, takich jak grafen i tlenek grafenu (GO), które dzięki dużej powierzchni właściwej i grupom tlenowym osiągają bardzo wysoką pojemność sorpcyjną względem Cs^+ (> 500 mg/g) przy pH ≥ 10 i zachowują selektywność nawet w obecności konkurencyjnych kationów Na^+ i K^+ ¹⁵).

Osady denne i ścieki przemysłowe – stabilizacja, solidyfikacja, flotacja

W przypadku skażonych zbiorników wodnych stosuje się usuwanie osadów dennych (*dredging*), często poprzedzone immobilizacją radionuklidów poprzez dodatek soli lantanowców (La^{3+}) lub azotanów ceru(IV), które tworzą trudno rozpuszczalne związki z Cs^+ i zmniejszają jego mobilność²). Osady morskie i rzeczne są traktowane podobnie jak gleby, po wydobyciu poddaje się je procesom solidyfikacji lub sta-

bilizacji (cementowanie, szklwienie), co ogranicza wtórne rozprzestrzenianie radionuklidów. Współczesne badania wskazują na wysoką skuteczność procesów flotacji i flokulacji z użyciem koagulantów (FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) oraz sorpcji na uwodnionych tlenkach metali, zwłaszcza $\text{Fe}(\text{OH})_3$, które dzięki dużej powierzchni i grupom $-\text{OH}$ efektywnie wiążą ^{137}Cs i ^{90}Sr obecne w cząstkach zawiesiny^{3, 6, 14}.

Dekontaminacja powierzchni technicznych (beton, metal, materiały porowate)

Powierzchnie betonowe, asfaltowe i metalowe skażone pyłem radioaktywnym są oczyszczane metodami łączącymi podejście mechaniczne i chemiczne. Do podstawowych technik należą: mycie pod ciśnieniem wodą (często z dodatkiem surfaktantów), czyszczenie ściernie (np. piaskowanie) oraz chemiczne zmywanie roztworami kwaśnymi (np. HCl) i kompleksującymi (cytryniany, EDTA)^{2, 3}. Reagenty chemiczne rozpuszczają zanieczyszczenia pierwotne (tlenki i wodorotlenki takich metali jak Ce , Ba , sporadycznie Co i Eu) i wiążą radionuklidy poprzez kompleksowanie i wymianę jonową. Przykładem jest zastosowanie wodnego roztworu EDTA w zakresie pH 5–6, nanoszonego na powierzchnię betonu. Chelat migruje w głąb mikroporów, tworząc stabilne kompleksy z radionuklidami (np. $^{137}\text{Cs}^+$, $^{60}\text{Co}^{2+}$), które następnie są spłukiwane wodą i kierowane do dalszej neutralizacji^{5, 6}. W przypadku powierzchni o silnych osadach lub głębszej penetracji radionuklidów stosuje się wstępnie roztwory zasad (np. NaOH) lub kwasów mineralnych (np. HNO_3), które powodują częściowe spęczenie struktury betonu i ułatwiają desorpcję jonów radioaktywnych. Procedury te wymagają jednak dodatkowej obróbki i bezpiecznej utylizacji powstałych odpadów żrących².

Dla powierzchni metalicznych (stal nierdzewna, stopy Al i Ni) niezbędne jest jednoczesne stosowanie inhibitorów korozji (fosforanów, azotanów(III), molibdenianów), szczególnie przy zmianach pH , aby zapobiec degradacji materiału konstrukcyjnego¹¹. Popularną techniką jest metoda LMC (*loose motion cleaning*), polegająca na nanoszeniu żeli chelatujących (cytrynianowych lub amfolitowych), które po związaniu radionuklidów ulegają zeszytwnieniu i są usuwane mechanicznie wraz z zaadsorbowanymi jonami⁶. Innym podejściem jest stosowanie powłok typu *strippable coatings*, cienkich warstw żywic akrylowych lub poliuretanowych z dodatkiem mikrometrycznych cząstek sorbentów selektywnych (np. błękitu pruskiego). Po związaniu Cs^+ powłoka tworzy jednolity film, który można zdjąć w postaci folii i zakwalifikować jako odpady stałe⁸.

W metodach kąpielowych i natryskowych kluczowym parametrem jest czas kontaktu oraz stężenie środka dekontaminacyjnego. Przykładowo, stosowanie roztworów wodno-amoniakalnych zawierających heksacyjanożelaziany metali umożliwia uzyskanie współczynników dekontaminacji rzędu kilkuset przy kąpielach trwających kilkadziesiąt

minut^{5, 8, 14}. Skuteczność maleje w obecności konkurujących kationów (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}), dlatego w praktyce monitoruje się skład chemiczny roztworu i prowadzi jego okresową regenerację^{6, 13}. Współczynnik dekontaminacji DF definiuje się jako stosunek aktywności promieniotwórczej przed procesem do aktywności po jego zakończeniu³. Na przykład $DF = 10$ oznacza zmniejszenie skażenia o 90%, natomiast $DF = 100$ odpowiada zmniejszeniu o 99%. W warunkach laboratoryjnych osiągnęto DF rzędu 10^2 – 10^3 za pomocą wodnych roztworów EDTA , szczególnie dla radionuklidów znajdujących się w warstwach powierzchniowych betonu (wg raportów dotyczących dekontaminacji obiektów jądrowych w Japonii)^{3, 5, 6}. Z kolei błękit pruski stosowany na powierzchniach glazurowanych osiągał $DF > 50$, wykazując wysoką skuteczność w usuwaniu ^{137}Cs ⁸. Należy podkreślić, że wartości DF są silnie zależne od parametrów operacyjnych, takich jak pH , czas kontaktu, stężenie ligandu, temperatura oraz struktura i porowatość powierzchni poddawanej dekontaminacji^{6, 13–15}.

Efektywność metod dekontaminacji i czynniki wpływające

Parametry efektywności (Q_{max} , K_d , DF)

Skuteczność procesów dekontaminacji radionuklidów ocenia się najczęściej za pomocą 3 parametrów: pojemności sorpcyjnej Q_{max} (mg Cs lub Sr na g sorbentu przy nasyceniu), współczynnika podziału K_d (L/kg, opisującego siłę i selektywność wiązania radionuklidu w danych warunkach) oraz współczynnika dekontaminacji DF (stosunek aktywności promieniotwórczej przed procesem do aktywności po jego zakończeniu)^{5–7}. Pojemność sorpcyjna Q_{max} jest ściśle zależna od struktury porowatej i chemii powierzchni sorbentu. Dla przykładu, tlenek grafenu osiągał Q_{max} względem Cs^+ do 528 mg/g przy pH zasadowym ($\text{pH} \approx 12$)¹⁴. Dla porównania naturalne zeolity klinoptylolitowe wykazują niższe wartości Q_{max} (rzędu kilkudziesięciu mg/g), ale charakteryzują się bardzo wysokimi współczynnikami K_d (10^3 – 10^4 L/kg), co wskazuje na ich wyjątkową selektywność i zdolność do usuwania nawet śladowych stężeń radionuklidów¹³. Heksacyjanożelaziany metali (np. niklu, miedzi) wiążą jony Cs^+ w ilościach przekraczających 200–300 mg/g, pod warunkiem odpowiednio rozwiniętej i dostępnej struktury krystalicznej⁸. Materiały oparte na fosforanie amonu i wanadu (AMIX) osiągają wartości Q_{max} dla Sr^{2+} rzędu 200 mg/g^{5, 6}. Nowoczesne materiały metaloorganiczne (MOF) charakteryzują się dużą powierzchnią właściwą i porowatością, co przekłada się na obiecujące właściwości sorpcyjne, np. dla układu Nd -BTC uzyskano $Q_{\text{max}} \approx 86$ mg/g wobec Cs^+ przy $\text{pH} \approx 8$ ⁹. Nanocelulozowe kompozyty funkcjonalizowane heksacyjanożelazianami wykazują pojemności rzędu 50–100 mg/g dla Cs i Sr , w zależności od udziału masowego grup aktywnych oraz sposobu modyfikacji powierzchni^{14–17}.

Table 2. Selected sorbents for ^{137}Cs and ^{90}Sr decontamination from environment and surfacesTabela 2. Charakterystyka wybranych sorbentów stosowanych w dekontaminacji środowiska i powierzchni technicznych z radionuklidów (^{137}Cs i ^{90}Sr)

Sorbent/material	Mechanizm usuwania	Q_{max} (Cs, mg/g)	Zakres pH efektywny	Komentarz/Literatura
Błękit pruski ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)	wymiana jonowa Cs^+/K^+ , adsorpcja w strukturze krystalicznej	150–300 (typowe)	5–8	bardzo selektywny, wysokie K_d dla Cs; skuteczność potwierdzona w Czarnobylu i Fukushima ^{8, 13)}
Klinoptylolit (zeolit naturalny)	wymiana jonowa $\text{Na}^+/\text{K}^+ \rightleftharpoons$ Cs^+ , $\text{Ca}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+}$	20–60	4–10	duża selektywność wobec Cs; mniejsza skuteczność w obecności K^+/NH_4^+ ^{5, 13)}
Fosforomolibdenian amonu (AMP)	wymiana jonowa Cs^+	150–300	5–10	wysokie K_d dla Cs; stosowany w japońskich oczysz- czalniach ^{6, 7)}
Grafen/tlenek grafenu	adsorpcja, kompleksowanie ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$)	180–528 (pH zależne)	3–12	Q_{max} rośnie przy pH zasadowym; niewrażliwy na obecność Na^+ i K^+ ¹⁵⁾
MOF (Nd-BTC)	adsorpcja jonowa	ok. 86	ok. 8	nowoczesny sorbent porowaty; wysoka selektyw- ność wobec Cs ⁹⁾
Nanoceluloza + analog błękitu pruskiego (Pb, Cu, Ni)	nośnik sorbentu cyjanożela- zianowego	50–100	5–9	innowacyjny materiał; wyniki w badaniach wstęp- nych ^{16, 17)}
Żel MnO_2 (biały pro- szek)	utlenianie/sorpcja	ok. 20 (dla Sr)	4–9	głównie dla Sr; poprawia efektywność w ściekach złożonych ¹⁴⁾
Hydroksyapatyt (HAP, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$)	wymiana $\text{Ca}^{2+}/\text{Sr}^{2+}$	ok. 100 (dla Sr)	obojętne	wiąże Sr kosztem Ca; stosowany w układach wod- nych ^{5, 6)}
EDTA (chelatujący ligand)	kompleksowanie Sr^{2+}	N/A	4–8	tworzy stabilny kompleks $[\text{Sr}(\text{EDTA})]^{2-}$; usuwa Sr z powierzchni; ograniczona przydatność dla Cs ^{2, 3)}
Powłoki utrwalające/ inhibitory	chelatacja + utrwalanie powierzchniowe	N/A	–	żywicze poliuretanowe, akrylowe, żele; usuwają radionuklidy metodą <i>peel-off</i> ¹¹⁾

Wpływ pH na procesy sorpcyjne

Odczyn roztworu jest jednym z kluczowych czynników determinujących skuteczność sorbentów. Dla materiałów węglowych, takich jak tlenek grafenu, wykazano wyraźną zależność od pH. Według Kaewmee i współpr.¹⁵⁾ maksymalna pojemność sorpcyjna względem Cs^+ ($Q_{\text{max}} = 528 \text{ mg/g}$) występowała przy $\text{pH} \approx 12$, podczas gdy w środowisku kwaśnym ($\text{pH} \approx 3$) spadała do ok. 180 mg/g ¹⁵⁾. Efekt ten tłumaczy się deprotonacją grup funkcyjnych $-\text{OH}$ i $-\text{COOH}$, która zwiększa ładunek ujemny powierzchni i sprzyja elektrostatycznemu wiązaniu kationów. Podobne zjawisko obserwuje się dla sorpcji metali alkalicznych na powierzchniach tlenków i uwodnionych tlenków metali, takich jak Al_2O_3 , FeOOH i MnO_2 ¹⁴⁾. Wzrost pH zwiększa stopień deprotonacji grup hydroksylowych $\equiv\text{M}-\text{OH}$, co poprawia powinowactwo do kationów. Jednak przy $\text{pH} > 12$ część sorbentów, szczególnie heksacyjanożelaziany metali (MHCF, np. $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), ulega częściowej degradacji strukturalnej i rozpuszczaniu, co prowadzi do obniżenia ich stabilności i selektywności⁸⁾. Naturalne zeolity (np. klinoptylolit) oraz sorbenty tlenkowe charakteryzują się optymalnym działaniem w zakresie pH od lekko kwaśnego do obojętnego ($\text{pH} 5\text{--}7$), przy którym utrzymana jest równowaga między selektywnością jonową a stabilnością struktury krystalicznej¹³⁾. W przypadku chelatów aminopolikarboksylowych, takich jak EDTA, najwyższą efektywność dekontaminacyjną uzyskuje się również w zakresie $\text{pH} 5\text{--}7$ ^{5, 6)}. W środowisku zasadowym ($\text{pH} > 9$) dochodzi bowiem do wytrącania jonów Ca^{2+} i Mg^{2+} w postaci trudno rozpuszczalnych węglanów lub wodorotlenków, co zaburza równowagę kompleksów Sr-EDTA i może prowadzić do wtórnego osadzania soli.

tlenków, co zaburza równowagę kompleksów Sr-EDTA i może prowadzić do wtórnego osadzania soli.

Interferencje jonowe (K^+ , NH_4^+ dla Cs; Ca^{2+} dla Sr)

Obecność konkurujących kationów ma istotny wpływ na skuteczność procesów dekontaminacji. W przypadku ^{137}Cs głównymi jonami zakłócającymi są K^+ i NH_4^+ , których promienie jonowe (K^+ $1,38 \text{ \AA}$, NH_4^+ $1,43 \text{ \AA}$, Cs^+ $1,67 \text{ \AA}$) i stopień uwodnienia są zbliżone do cezu¹¹⁾. Jeśli sorbent, np. naturalny zeolit (klinoptylolit), jest już wysycony kationami potasu, wymiana jonowa na Cs^+ staje się znacznie mniej efektywna, co ogranicza jego zdolność dekontaminacyjną. Z tego powodu w praktyce stosuje się materiały o wysokiej selektywności, takie jak heksacyjanożelaziany metali (MHCF, np. błękit pruski i jego analogi), które preferencyjnie wiążą Cs^+ i jednocześnie wykazują małe powinowactwo do Na^+ i K^+ . Według badań Kaewmee i współpr.¹⁵⁾ tlenek grafenu charakteryzuje się bardzo wysoką selektywnością wobec Cs^+ , jego zdolność sorpcyjna utrzymywała się nawet w obecności dużych stężeń konkurencyjnych kationów Na^+ , K^+ i Mg^{2+} . Mechanizm ten tłumaczy się występowaniem oddziaływań kation- π oraz koordynacją jonów Cs^+ przez grupy karboksylowe na powierzchni tlenku grafenu¹⁵⁾. W przypadku ^{90}Sr kluczowym kationem konkurującym jest Ca^{2+} , który wykazuje podobne właściwości chemiczne i tworzy analogiczne trudno rozpuszczalne sole, takie jak fosforany i węglany⁵⁾. Obecność Ca^{2+} w roztworze znacząco zmniejsza skuteczność strącania Sr^{2+} , ponieważ prowadzi do powstawania związków Ca-Sr-PO_4 o wyższej rozpuszczalności niż czysty fosforan strontu⁶⁾. W praktyce

przemysłowej stosuje się zatem wstępne usuwanie wapnia, np. poprzez demineralizację na wymiennikach jonitowych lub przez wytrącanie CaCO_3 . Dopiero po tym etapie prowadzi się selektywne strącanie Sr^{2+} w postaci fosforanów lub węglanów^{13, 16}.

Parametry operacyjne procesów (czas kontaktu, stężenie reagentów, temperatura, obciążenie aktywnością)

Kluczowym czynnikiem skuteczności jest kontrola podstawowych parametrów technologicznych. Czas kontaktu musi pozwalać na osiągnięcie równowagi sorpcyjnej lub zakończenie reakcji strącania: w systemach kolumnowych (przepływowych) typowe są czasy EBCT rzędu kilku–kilkunastu minut, natomiast w układach porcjowych (zbiornikowych) 0,5–4 h, zależnie od kinetyki materiału i stężenia radionuklidu^{5, 6}. Stężenie reagenta/sorbentu powinno zapewnić niewielki nadmiar stechiometryczny względem jonów radionuklidu; niedomiar powoduje niepełne związanie, a nadmierne dozowanie zwiększa ładunek odpadów wtórnych⁸. Temperatura umiarkowanie podwyższona (30–60°C) zwykle przyspiesza kinetykę sorpcji i ko-precypitacji, jednak w przypadku części materiałów polimerowych i biopolimerowych może powodować degradację lub pęcznienie matrycy, pogarszając właściwości transportowe^{16, 17}. Stężenie radionuklidu wpływa na obciążenie miejsc aktywnych; przy wysokich stężeniach obserwuje się wcześniejsze przełamanie kolumn (spadek efektywności) i obniżenie pozornej pojemności dynamicznej^{13–15}. W praktyce stosuje się układy wieloetapowe (np. kaskadowe prowadzenie przez kilka kolumn o zróżnicowanej selektywności), co pozwala kompensować ograniczenia pojedynczych etapów; całkowity efekt jest multiplikatywny względem DF poszczególnych stopni^{5, 6, 11}. Wysokie DF ($\approx 10^3$) uzyskuje się najczęściej w zoptymalizowanych sekwencjach sorpcja/ko-precypitacja/filtracja prowadzonych przy ścisłej kontroli pH, dawki reagentów, czasu kontaktu i mieszania^{5, 6}. Dla ^{137}Cs skutecznym podejściem jest ko-precypitacja heksacyjanożelazianów metali: wprowadzenie $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ w obecności jonów metalu przejściowego (np. Cu^{2+}) prowadzi do tworzenia trudno rozpuszczalnej soli kompleksowej (reakcja (1)). Proces prowadzi się zazwyczaj w pH obojętnym do zasadowego (7–10), co sprzyja strącaniu i stabilności MHCF; przy $\text{pH} > 12$ heksacyjanożelaziany mogą ulegać częściowej degradacji/rozpuszczaniu, co obniża selektywność i trwałość osadu^{5, 8}. Dla ^{90}Sr stosuje się strącanie fosforanów i węglanów (np. po dodaniu Na_2CO_3 lub $\text{Ca}(\text{OH})_2$), a także sorpcję na tlenkach i uwodnionych tlenkach metali; warunki pH dobiera się tak, by minimalizować konkurencję Ca^{2+} i zapewnić małą rozpuszczalność osadu^{5–7, 14}. Właściwy dobór czasu kontaktu, pH, dawki reagentów, temperatury i konfiguracji wieloetapowej (np. kolumny zeolit/MHCF → ko-precypitacja →

wymiana jonowa) pozwala rutynowo osiągać DF rzędu 10^2 , a w układach zoptymalizowanych $DF \approx 10^3$ dla ^{137}Cs i ^{90}Sr ^{5, 6, 8}.

Praktyczne wdrożenia dekontaminacyjne

Doświadczenia z awarii w Czarnobylu

Po awarii reaktora RBMK-1000 w 1986 r. wdrożono szeroki zestaw metod dekontaminacyjnych zarówno w rolnictwie, jak i w obszarach miejskich. W rolnictwie podstawowym narzędziem było nawożenie gleb nawozami potasowymi (najczęściej KCl), wykorzystujące konkurencję jonową między K^+ a $^{137}\text{Cs}^+$. Regularne stosowanie KCl obniżało współczynnik transferu ^{137}Cs z gleby do plonów nawet kilkudziesięciokrotnie^{2, 3, 7}. Dzięki temu ograniczono przedostawanie się radionuklidu do łańcucha pokarmowego. Na powierzchniach gospodarczych (drogi, chodniki, elewacje) stosowano preparaty myjące na bazie roztworów alkalicznych (NaOH , Na_2CO_3) oraz środków kompleksujących (EDTA), które skutecznie usuwały radionuklidy z warstw powierzchniowych^{5, 6}. W strefach silnie skażonych prowadzono również mechaniczną wymianę wierzchniej warstwy gleby (ok. 5 cm) na grunt czysty, najczęściej piasek, przy równoczesnym nawadnianiu i zagęszczaniu, co ograniczało wtórne pylenie². Problematiczna była migracja radionuklidów do wód gruntowych, bowiem ^{137}Cs i ^{90}Sr przedostawały się do systemów wodonośnych. W odpowiedzi zastosowano filtrację na zeolitach naturalnych (klineoptylolite) oraz heksacyjanożelazianach metali (MHCF)^{8, 13}. Na powierzchniach betonowych i asfaltowych stosowano impregnaty ochronne na bazie żywic epoksydowych i polimerów akrylowych, które tworzyły barierowe powłoki ograniczające kontakt ze skażonym podłożem¹¹. Dodatkowo budowano osłony inżynieryjne (np. nakładanie dodatkowych warstw asfaltu lub piasku), aby zmniejszyć dawki promieniowania od depozytów powierzchniowych^{2, 3}. Działania te były jednak doraźne i wymagały późniejszego wsparcia, m.in. poprzez budowę systemów barier wodnych i lokalne procedury filtracyjne^{6, 7}.

Doświadczenia z awarii w Fukushima

Po awarii elektrowni jądrowej Fukushima Daiichi w marcu 2011 r. na szeroką skalę wdrożono metody dekontaminacyjne skoncentrowane na ograniczeniu transferu ^{137}Cs do łańcucha pokarmowego oraz na ochronie wód. W rolnictwie, podobnie jak w Czarnobylu, stosowano nawożenie solami potasowymi (KCl , K_2SO_4), które ograniczało pobieranie cezu przez rośliny o 50–80% dzięki efektowi konkurencji jonowej. Dodatkowo prowadzono wapnowanie gleb (CaCO_3), aby ograniczyć biodostępność ^{90}Sr ⁵. W przypadku gleb o silnym skażeniu, szczególnie w prefekturze Fukushima, stosowano zdejmowanie i magazynowanie wierzchniej warstwy gleby (5–10 cm). Zebrane podłoże umieszczano w szczelnych kontenerach typu *flexible container bags*, magazynowano tymczasowo

Table 3. Overview of chemical decontamination methods for radionuclides (^{137}Cs i ^{90}Sr); operational parameters, efficiency, and technological considerationsTabela 3. Przegląd chemicznych metod dekontaminacji radionuklidów (^{137}Cs i ^{90}Sr); parametry operacyjne, efektywność i ograniczenia technologiczne

Metoda	Typowy czas kontaktu	Optymalne pH	Temperatura, °C	Typowe DF (zakres)	Uwagi technologiczne
Sorpcja – zeolit naturalny (klinoptylolit)	30–120 min (statycznie); sekundy–minuty w kolumnach	5–8	20–40	10–100	bardzo wysoka selektywność wobec Cs^+ ; DF maleje w obecności K^+ i NH_4^+ ; stabilne w długotrwałej eksploatacji ^{5, 6, 13)}
Sorpcja – heksacyjano-żelaziany metali (błękit pruski, Cu-HCF , Ni-HCF)	10–60 min	6–10	20–50	100–1000	silnie selektywne dla Cs^+ , nawet w obecności Na^+/K^+ ; w pH > 12 mogą ulegać częściowej degradacji ^{8, 14)}
Ko-precypitacja ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{I} + \text{CuCl}_2$)	30–60 min	≥ 11	20–60	> 1000	bardzo wysoka skuteczność (>99,9% Cs^+); wymaga kontroli nadmiaru reagentów i neutralizacji osadów ^{6, 8)}
Strącanie Sr jako $\text{SrCO}_3/\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	30–90 min	7–11	20–50	50–200	konkurencja z Ca^{2+} zmniejsza wydajność; zalecane wcześniejsze usuwanie Ca^{2+} ^{5, 13)}
Chelatacja EDTA (powierzchnie betonowe)	30–120 min	5–7	20–40	10^2 – 10^3 (laboratoryjnie)	skuteczna dla radionuklidów w porach betonu; wymaga neutralizacji i utylizacji odpadów ciekłych ^{3, 5, 6)}
Żele tlenkowe ($\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	20–60 min	5–9	20–40	20–100	efektywne wobec Sr^{2+} ; stosowane w połączeniu z flokulacją/koagulacją w oczyszczaniu wód ^{6, 14, 16)}

w ponad 1000 lokalnych składowisk, a następnie transportowano do centralnych instalacji neutralizacji⁷⁾. W testach polowych sprawdzano efektywność naturalnych zeolitów (klinoptylolit), które zwiększały współczynnik podziału K_d dla ^{137}Cs i zmniejszały jego migrację do wód gruntowych¹³⁾. Poważnym problemem była obecność radionuklidów w wodach gruntowych i w systemach chłodzenia reaktorów. Wprowadzono systemy SARRY (*simplified active water retrieve and recovery system*) oraz ALPS (*advanced liquid processing system*), wykorzystujące kombinację sorbentów (zeolity, MHCF, wymiennicze jonowe), które zmniejszały stężenia ^{137}Cs i ^{90}Sr poniżej wartości dopuszczalnych^{6, 8)}. Na powierzchniach technicznych (beton, stal w halach reaktorowych) stosowano kąpiele chemiczne z dodatkiem chelatów (EDTA, kwasy organiczne) oraz żele dekontaminacyjne typu *loose motion cleaning*^{5, 16)}. Dla dużych powierzchni infrastruktury publicznej wykorzystywano powłoki *strippable coatings* (akrylowe i poliuretanowe) wzbogacane sorbentami selektywnymi (np. MHCF), umożliwiające mechaniczne usunięcie radionuklidów wraz ze zdjętą folią¹¹⁾. Według danych MAFF i IAEA uzyskiwane w terenie współczynniki DF były zróżnicowane: od $DF \approx 10$ –20 dla prostego mycia powierzchni, przez $DF \approx 100$ dla nawożenia potasowego gleb, aż po $DF > 1000$ w systemach oczyszczania wód opartych na sorbentach żelazocyjanianowych^{2, 3, 6)}. Skuteczność zależała jednak od rodzaju powierzchni, składu chemicznego gleby i lokalnych warunków hydrologicznych, co podkreśla konieczność indywidualnego doboru metod dekontaminacji⁷⁾.

Doświadczenia z dekontaminacji po awarii w Czarnobylu i Fukushima pokazały, że metody chemiczne dekontaminacji odgrywają kluczową rolę w ograniczaniu skutków środowiskowych i zdrowotnych związanych z emisją ^{137}Cs i ^{90}Sr . W obu przypadkach konieczne było zastosowanie zróżnicowanych strategii, które obejmowały zarówno

proste działania terenowe, jak i zaawansowane procesy sorpcyjno-strącaniowe^{2, 3, 6, 7)}.

W Czarnobylu podstawowym narzędziem remediacji rolniczej było nawożenie potasem (KCl , K_2SO_4), które znacząco zmniejszało transfer ^{137}Cs do plonów dzięki konkurencji jonowej^{2, 3)}. Stosowano także środki kompleksujące (np. EDTA) do dekontaminacji powierzchni technicznych oraz impregnaty polimerowe, które redukowały wtórne pylenie radionuklidów^{5, 11)}. Gleby o największym skażeniu poddawano mechanicznej wymianie wierzchniej warstwy (ok. 5 cm)²⁾. Problemem długofalowym pozostawała migracja radionuklidów do wód gruntowych, co wymagało stosowania filtracji z użyciem zeolitów i heksacyjanożelazianów metali (MHCF)^{8, 11)}.

W Fukushima głównym wyzwaniem było skażenie rozległych terenów rolniczych i zasobów wodnych. Oprócz nawożenia potasem stosowano wapnowanie (CaCO_3), aby ograniczyć biodostępność ^{90}Sr ⁵⁾. Zdejmowanie i magazynowanie warstwy glebowej prowadzono na skalę masową, a wydobyty materiał pakowano w szczelne kontenery i deponowano w specjalnych instalacjach⁷⁾. W zakresie oczyszczania wód kluczowe okazały się systemy sorpcyjno-filtracyjne SARRY i ALPS, oparte na zeolitach, wymiennikach jonowych i heksacyjanożelazianach metali, które zmniejszały stężenia ^{137}Cs i ^{90}Sr o ponad 99%^{6, 8)}. Na powierzchniach technicznych stosowano żele dekontaminacyjne oraz powłoki *strippable*, co pozwalało na skuteczne usuwanie radionuklidów z betonu i metalu^{11, 16)}.

Analiza porównawcza – skuteczność i ograniczenia metod

W obu przypadkach potwierdzono, że gleba stanowi główny rezerwuuar ^{137}Cs , a jej chemiczne modyfikowanie (nawożenie potasem, wapnowanie, dodatki zeolitowe) jest najskuteczniejszym sposobem ograniczenia transferu radio-

nuklidów do łańcucha pokarmowego^{2, 3, 13}). Dekontaminacja powierzchni technicznych wymaga stosowania środków kompleksujących (EDTA, kwasy organiczne) oraz powłok utrwalających, które blokują wtórne uwalnianie radionuklidów^{5, 11}). Oczyszczanie wód jest najskuteczniejsze za pomocą sorbentów selektywnych (zeolity, heksacyjanożelaziany metali) oraz systemów wieloetapowych (SARRY, ALPS), które osiągają $DF > 1000$ ^{6, 8}).

Efektywność metod chemicznych silnie zależy od parametrów środowiskowych (pH, obecność kationów konkurujących, struktura gleby), co ogranicza przenoszenie wyników laboratoryjnych bezpośrednio na warunki terenowe^{14, 15}). Połączenie technik chemicznych i mechanicznych (np. nawożenie + wymiana gleby, sorpcja + filtracja membranowa) daje najlepsze rezultaty, a uzyskany spadek skażenia ma znaczenie zarówno radiologiczne, jak i społeczne (odtworzenie możliwości użytkowania terenów)^{2, 3, 6}).

Podsumowanie i perspektywa rozwoju

Przeprowadzona analiza wskazuje, że chemiczne metody dekontaminacji radionuklidów cezu-137 i strontu-90, oparte na procesach sorpcji, wymiany jonowej, kompleksowania i strącania, stanowią kluczowe narzędzia ograniczania ich mobilności w środowisku i na powierzchniach technicznych. Skuteczność tych metod została potwierdzona zarówno w badaniach laboratoryjnych, jak i w praktycznych działaniach podejmowanych po awariach w Czarnobylu i Fukushima.

W warunkach środowiskowych największą efektywnością charakteryzują się sorbenty mineralne (zeolity), materiały tlenkowe oraz heksacyjanożelaziany metali, które wykazują wysoką selektywność wobec jonów Cs^+ i Sr^{2+} . Ich stosowanie pozwala na osiąganie wysokich współczynników dekontaminacji, co umożliwia zmniejszenie stężeń radionuklidów do wartości zgodnych z normami ochrony radiologicznej.

Dalszy rozwój metod dekontaminacji powinien koncentrować się na: (i) integracji metod chemicznych i mechanicznych, co zwiększa skuteczność w warunkach terenowych, (ii) projektowaniu sorbentów nanostrukturalnych (grafen, nanoceluloza, struktury metaloorganiczne – MOF), które łączą wysoką selektywność, dużą pojemność sorp-

cyjną i możliwość regeneracji, (iii) tworzeniu systemów modułowych i regenerowalnych, umożliwiających szybkie wdrażanie w sytuacjach awaryjnych i ograniczających ilość wtórnych odpadów i (iv) uwzględnianiu czynników środowiskowych (pH, obecność kationów konkurujących, charakter podłoża), które warunkują możliwość przenoszenia wyników laboratoryjnych na praktykę terenową.

Podsumowując, skuteczna dekontaminacja skażeń radionuklidami wymaga elastycznego podejścia, łączącego klasyczne metody chemiczne z nowoczesnymi rozwiązaniami nanoinżynierskimi, a doświadczenia z Czarnobyla i Fukushima stanowią cenną podstawę do opracowania przyszłych standardów w tym obszarze.

Praca została sfinansowana przy wsparciu MNiSW w ramach projektu nr RID/SP/0042/2024/01 pt. „Podniesienie kompetencji w zakresie identyfikacji zagrożeń związanych z materiałami niebezpiecznymi”, realizowanego w WAT w latach 2024–2027.

Otrzymano: 05-09-2025

Zrecenzowano: 11-09-2025

Zaakceptowano: 17-09-2025

Opublikowano: 20-10-2025

LITERATURA

- [1] UNSCEAR, Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation, UNSCEAR 2008 Report, United Nations, New York 2010.
- [2] IAEA, Environmental Consequences of the Chernobyl Accident and their Remediation: Twenty Years of Experience, IAEA, Vienna 2006.
- [3] IAEA, The Fukushima Daiichi Accident. Report by the Director General, IAEA, Vienna 2015.
- [4] G. Steinhäuser, A. Brandl, T.E. Johnson, *Sci. Total Environ.* 2014, **470–471**, 800.
- [5] E. Kavitha, S. Prabhakar, *Desal. Water Treat.* 2022, **251**, 43.
- [6] H. Ma, X. Xu, D. Huang, *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2023, **20**, 1455.
- [7] A. Chakraborty, C. Földi, M.M. Rahman, *Environ. Sci. Eur.* 2022, **34**, 128.
- [8] D. Parajuli, H. Tanaka, N. Sakamoto, *J. Hazard. Mater.* 2008, **160**, 514.
- [9] W. Ma, H. Wang, Y. Wu, *JACS A* 2022, **2**, 1625.
- [10] T. Yasutaka, W. Naito, *J. Environ. Radioact.* 2017, **178–179**, 367.
- [11] A. Konoplev, A. Bulgakov, O. Skarlato, *J. Environ. Radioact.* 2013, **126**, 36.
- [12] Y. Uchimiya, I.M. Lima, K.T. Klasson, S. Chang, L.H. Wartelle, J.E. Rodgers, *J. Agric. Food Chem.* 2010, **58**, 5538.
- [13] M. Şenilä, E. Neag, C. Tănăsescu, L. Şenilä, *Materials* 2023, **16**, 2965, DOI: 10.3390/ma16082965.
- [14] M.M. Michel, L. Kiedrzyńska, *Przem. Chem.* 2012, **91**, nr 7, 1416.
- [15] P. Kaewmee, J. Manyam, P. Opaprakasit, G.T. Truc Le, N. Chanlek, P. Sreearunothai, *RSC Adv.* 2017, **7**, 38747, DOI: 10.1039/C7RA04868H.
- [16] A. Oszczak-Nowińska, L. Fuks, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 10, 1659.
- [17] A. Oszczak-Nowińska, *Przem. Chem.* 2020, **99**, nr 12, 1777.