

УДК 544.723; 544.58

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ НА ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛАХ – КОМПОНЕНТАХ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ

А.С. Семенкова^{1*}, О.А. Ильина², В.В. Крупская^{3,6}, С.В. Закусин^{3,4},
О.В. Доржиева³, Б.В. Покидько⁵, А.Ю. Романчук¹, С.Н. Калмыков¹

(¹кафедра радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; ²ООО «Компания Бентонит»; ³ИГЕМ РАН, лаборатория кристаллохимии минералов; ⁴кафедра инженерной и экологической геологии геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; ⁵кафедра коллоидной химии Института тонких химических технологий РТУ МИРЭА; ⁶Лаборатория комплексной оценки состояния радиационно опасных объектов ИБРАЭ РАН; *e-mail: semenkova.radiochem@gmail.com)

Сопоставлены сорбционные свойства различных глинистых минералов и материалов на их основе по отношению к Cs(I), Sr(II), U(VI), Eu(III), Pu(IV, V, VI). Для определения минерального состава все образцы исследованы методами рентгеновской дифракции и рентгеновской флуоресценции, определены величины удельной поверхности и проведены сорбционные эксперименты. Показано, что высокое содержание набухающих глинистых минералов (монтмориллонита и смешанослойных фаз) в барьерном материале будет способствовать высокой сорбционной способности по отношению к большинству исследованных радионуклидов.

Ключевые слова: инженерные барьеры безопасности, сорбция, радионуклиды, бентонит, каолин, каолинит.

Коэффициент распределения (K_d) радионуклидов на материалах инженерных барьеров безопасности (ИББ) служит одним из ключевых параметров, определяющих использование этих материалов при создании пунктов захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) [1]. Для обоснования выбора компонентов ИББ необходимы сведения о сорбционной способности наиболее перспективных материалов. Реализуемые в настоящее время стратегии захоронения радиоактивных отходов (РАО) по большей части включают использование бентонитовых глин как материала буферного слоя в виде изделий из уплотненного материала или гранул и пеллет разной плотности [2, 3], что обусловлено уникальным набором характеристик – высокой набухаемостью, сорбционной емкостью и в то же время крайне низкой фильтрующей способностью [2, 4–10].

Российская практика создания инженерных барьеров при консервации пунктов размещения особых РАО (ПРОРАО) и при эксплуатации ПЗРО предусматривает использование преимущественно глинистых смесей из нескольких компонентов. Как правило, в качестве компонентов смесей выступают различные глинистые минералы, среди которых наибольшее значение приобретают минералы группы смектитов (монтмориллониты), слюд, вермикулитов и каолинитов [11].

Монтмориллонит. Отличительные свойства бентонитовых глин обусловлены присутствием (65–75%) в их составе монтмориллонита [12–14]. Этот минерал относится к группе диоктаэдрических смектитов. Базовый элемент структуры смектитов представляет собой слой типа 2:1, состоящий из двух тетраэдрических сеток, заселенных катионами Si и Al, и октаэдрической сетки, заключенной между ними и заселенной катионами Al, Mg, Fe³⁺ и Fe²⁺. Изоморфные замещения в структуре приводят к возникновению отрицательного заряда слоя, локализованного преимущественно в октаэдрической сетке, компенсация которого происходит за счет вхождения обменных гидратированных катионов (например, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ и др.) в межслоевое пространство. Кроме того, для сорбции катионов доступны алюмогидроксильные и силанольные группы на поверхности частиц, связывание с которыми происходит по механизму комплексообразования.

Слюдистые минералы (слюды) относятся к одним из самых распространенных глинистых минералов. Они представляют собой слоистые силикаты (2:1), т.е. слой состоит из двух тетраэдрических и одной октаэдрической сетки. Понятие «слюдистые минералы» объединяет три группы минералов с негидратированными и необменными катионами (преимущественно K⁺

в межслое): группу истинных слюд (мусковит, флогопит, биотит и др.) с зарядом слоя 0,85–1,00 ф.е., группу слюд с дефицитом межслоя (иллит, глауконит и др.) с зарядом слоя 0,60–0,85 ф.е. и группу хрупких слюд (клинтонит, маргарит и др.) с зарядом слоя 1,80–2,00 ф.е., последние встречаются в природе довольно редко [15].

Вермикулит – слоистый силикат с типом слоя 2:1, как у смектитов и слюд, который, однако, выделяют в отдельную группу, так как он имеет фундаментальные структурные отличия. Заряд слоя у вермикулита существенно выше (0,60–0,90 ф.е.), чем у смектитов (0,20–0,60 ф.е.), но ниже, чем у слюд, следовательно, он недостаточно высок для прочной фиксации катионов калия в межслоевом пространстве, поэтому по характеру заполнения вермикулит похож на смектиты и содержит гидратированные обменные катионы [15]. Выделяют диоктаэдрические и триоктаэдрические вермикулиты. Триоктаэдрические разности гораздо лучше изучены, так как имеют крупный размер частиц (200–2000 мкм), но чаще встречаются высокодисперсные диоктаэдрические разности. Диоктаэдрические разности наиболее распространены в почвенных отложениях и не имеют промышленного применения ввиду невозможности обогащения и наличия небольших запасов. Триоктаэдрические разности являются преимущественно продуктом вторичных преобразований триоктаэдрических слюд. Они образуют промышленные скопления (например, на месторождении «Ковдор») и после специальных методов обогащения и пробоподготовки могут стать доступными на рынке сырья. Поскольку вермикулиты – продукты преимущественно трансформационных преобразований слюдистых минералов, они могут представлять собой при общей схожести морфологии не мономинеральные вермикулиты с описанным выше строением, а смешанослойные образования ряда слюда–вермикулит или слюда–смектит–вермикулит с разным характером переслаивания и соотношением слоев, как и будет показано ниже для изученного коммерческого продукта компании «Группа Магнезит».

Каолинит имеет тип слоя 1:1, который состоит из чередующихся сеток алюмосиликатных октаэдров и кремнекислородных тетраэдров. За счет крайне низкого числа изоморфных замещений этот минерал обладает зарядом слоя, приблизительно равным 0, в результате чего у него отсутствует доступное для связывания катионов межслоевое пространство. Каолиниты, также как

смектиты и слюдистые минералы, являются довольно широко распространенными компонентами природных глинистых пород. Глины, в составе которых преобладает каолинит, называются каолинами.

В настоящей работе изучены сорбционные свойства коммерческих продуктов на основе природных глин, которые доступны на российском рынке сырья (бентонит, каолин, вермикулит), и их индивидуальных компонентов по отношению к различающимся по химическим свойствам радионуклидам, входящим в состав РАО – Cs(I), Sr(II), Eu(III), U(VI), Pu(IV, V, VI).

Материалы и методы

Для проведения исследования в рамках настоящей работы была подобрана коллекция образцов, в которой представлены глинистые материалы, различающиеся по содержанию основного компонента, а именно: материалы с преобладанием набухающих глинистых минералов (смектита и вермикулит–смектита) и ненабухающих минералов (каолинита), которые также часто используют при разработке и создании ИББ в России.

В работе использован бентонит месторождения «10-й Хутор», каолин месторождения «Кантатское», вермикулитоподобный материал месторождения «Ковдорское» («Группа Магнезит»), а также каолинитовые материалы производства компаний «Aldrich» и «ГК Пальма». Стоит отдельно отметить, что дальнейшие исследования не позволяют назвать материал Ковдорского месторождения вермикулитом, о чем будет отдельно сказано ниже.

Для получения мономинерального образца каолинита проводили пробоподготовку, которая заключалась в следующем: образец «ГК Пальма» двукратно обрабатывали 0,1 М раствором NaOH с последующей двукратной промывкой на центрифуге избытком дистиллированной воды до получения нейтрального pH, после чего осуществляли двухэтапное центрифугирование (500 об/мин в течение 0,5 мин для удаления крупных частиц и 6000 об/мин в течение 10 мин для осаждения тонкой фракции). Полученную тонкодисперсную фракцию высушивали на воздухе и измельчали в агатовой ступке, после чего сушили до постоянного веса.

Для получения рентгеновских дифракционных картин применяли рентгеновский дифрактометр «Ultima-IV», «Rigaku» (Cu-K_α-детектор «D/Tech-Ultra», область сканирования 3–65° 2θ).

В работе использовали неориентированные препараты валовых образцов и глинистых фракций (<1 мкм), а также ориентированные препараты глинистых фракций (<1 мкм) как в воздушно-сухом состоянии, так и после насыщения парами этиленгликоля в эксикаторе в течение суток. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в [16, 17]. Количественный минеральный анализ проводили методом Ритвельда [18] в программном пакете PROFEX GUI для BGMN [18].

Химический анализ состава образца проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа по стандартной процедуре на спектрометре «АxiomAX». Удельную площадь поверхности определяли методом БЭТ («ASAP 144 2010N», «Micrometrics») путем адсорбции N₂ при 175 К.

Сорбционные эксперименты

Зависимость сорбции от значений pH изучали в среде модельной воды следующего состава: 96,0 мг/л NaHCO₃; 60,0 мг/л CaSO₄·2H₂O; 60,0 мг/л MgSO₄; 4,0 мг/л KCl. Масса твердой фазы составляла 1 г/л для экспериментов с Cs(I) и 0,5 г/л для экспериментов с Sr(II), Eu(III), U(VI) и Pu(IV, V, VI). Исследованные концентрации радионуклидов соответствуют 100 000 уровням вмешательства (УВ) по ¹³⁷Cs(I), 10 000 УВ по ⁹⁰Sr(II) и 100 000 УВ по ²³⁹Pu(IV, V, VI). Выбранные концентрации европия соответствуют 2000 УВ по ²⁴¹Am. Предварительно образец глины замачивали в растворе на 24 ч, после чего вносили аликвоту раствора, содержащего радионуклид, и устанавливали требуемое значение pH путем добавления разбавленных растворов NaOH и HClO₄. Образец помещали на орбитальный шейкер не менее, чем на 24 и 48 ч для экспериментов соответственно с Cs(I) и Sr(II), Eu(III), U(VI). В случае плутония использовали раствор Pu(V, VI). Известно, что окисленные формы плутония более мобильны, поэтому именно их использовали для эксперимента.

Для определения величины сорбции непосредственно перед отбором пробы определяли значения pH и отбирали аликвоту на центрифугирование с ускорением 20 000 g в течение 20 мин («Allegra 64R», «Beckman Coulter»). Активность надосадочной жидкости определяли методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии («Quantulus-1220», «Perkin Elmer»). Величину сорбции оценивали по разнице внесенной и оставшейся в растворе после взаимодействия активности радионуклида.

Результаты и обсуждения

Особенности минерального состава выбранных глин. Образец бентонита месторождения «10-й Хутор» по минеральному составу отличается довольно высоким содержанием набухающих глинистых минералов, представленных монтмориллонитом (73,4%), что характерно для этого месторождения [13, 20]. Среди примесей присутствуют кварц, полевые шпаты, кальцит, иллит и хлорит (табл. 1). Удельная площадь поверхности для бентонитов превышает значения для остальных изученных глинистых минералов, однако эта величина ниже многих значений, приводимых для бентонитов крупных месторождений [21–23]. Подобное явление можно объяснить отсутствием микропористости.

Образец, полученный из месторождения «Ковдорское», был выбран исходя из существующей практики добавления вермикулита в барьерные смеси при создании ИББ в ходе вывода из эксплуатации ядерно и радиационно опасных объектов (ВЭ ЯРОО) или строительстве ППЗРО [24–26]. Однако проведенные исследования не позволяют назвать данный материал вермикулитом, так как основная фаза представлена смешанослойным минералом ряда слюда–сметтит–вермикулит с содержанием ненабухающих компонентов (сметтитовых и вермикулитовых слоев) свыше 75% (табл. 1). Определение состава слюды, характера переслаивания и соотношения набухающих и ненабухающих слоев – довольно трудная задача, выходящая за рамки настоящего исследования. В изучаемом образце (по данным рентгеновской дифракции) обнаружена также примесь вермикулита и сметтита. Из неглинистых минералов представлен только амфибол в незначительном количестве.

Образец каолина из месторождения «Кантатское», который часто используется для изготовления барьерного материала [26, 27], представляет собой низкокачественное каолиновое сырье с довольно высоким содержанием сопутствующих минералов (табл. 1). Среди глинистых минералов присутствуют каолинит, смешанослойный минерал ряда каолинит–сметтит с содержанием сметтитовых пакетов порядка 10–20%, сметтит, смешанослойные минералы ряда иллит–сметтит с преобладанием сметтитовых межслоев и другие глинистые минералы (иллит, хлорит) в примесных количествах. Таким образом, на основании общего минерального состава и состава смешанослойных минералов (соотношения набухающих и не набухающих слоев) можно рассчитать

Т а б л и ц а 1

Минеральный состав и удельная площадь поверхности исследуемых образцов

Минерал	Образец (месторождение / фирма-производитель)				
	Бентонит («10-й хутор» / «Бентонит Хакасии»)	Слюда–сметит–вермикулит («Ковдорское» / «Группа Магнезит»)	Каолин («Канататское» / «Туран»)	Каолинит-70 («Aldrich»)	Каолинит-99 («ГК Пальма»)
Сметит	65,2	8,2	19,1***	4,5	–
Вермикулит	–	6,4	–	–	–
Каолинит	1,6	–	35,5	76,2	99
К/См ССМ*	–	–	17,0	–	–
Иллит	5,5	–	3,0	7,1	–
Хлорит	0,5	–	–	–	–
Сл/См/В ССМ**	–	78,5	–	–	–
Кварц	14,6	–	22,5	–	0,3
Калиевые полевые шпаты	6,1	–	0,7	6,5	–
Плагиоклазы	3,6	–	1,4	1,5	–
Кальцит	2,5	–	–	–	–
Анагаз	0,4	–	0,8	–	0,7
Амфибол	–	6,9	–	–	–
Удельная площадь поверхности, м ² /г	42	23	43	6	16

*Смешанослойный минерал ряда каолинит-сметит; **смешанослойный минерал ряда слюда-сметит-вермикулит;

***сметит и смешанослойные иллит-сметиты с преобладанием смектитовых межслоев.

содержание набухающих компонентов, которое может составлять для изученных каолиновых глин порядка 20–25%.

Для более корректного выявления особенностей сорбции на каолиновых материалах были изучены два образца промышленных каолинов с высоким содержанием каолинита: Каолинит-70 (>70%, «Aldrich») и Каолинит-99 (99%, «ГК Пальма») (табл. 1). Для чистого каолинита характерны довольно низкие значения удельной поверхности – не более 3–15 м²/г. Однако следует отметить, что величина удельной поверхности образца Каолинит-99 выше, чем образца Каолинит-70, несмотря на примесь других глинистых минералов. Методом рентгеновской дифракции проанализированы области когерентного рассеяния (ОКР) вдоль оси С для каолинитов из указанных выше образцов. Выявлено, что толщина частиц, соотносимая с величиной ОКР, для образца Каолинит-99 составляет 28 нм (4 монослоя по

7 Å – 4 N), а для образца Каолинит-70 – 42 нм (6 N). Проведенные ранее исследования [28] показывают, что толщина глинистых частиц в наибольшей степени сказывается на активности к физико-химическим взаимодействиям. Таким образом, можно утверждать, что в случае изучаемого нами материала различия в величине удельной поверхности для обогащенных каолиновых образцов связаны с толщиной частиц кристаллитов каолинитов.

Сорбционные свойства исследуемых образцов. Cs-137 является важным продуктом деления облученного уранового топлива и одним из основных компонентов РАО. Радиоактивный цезий, поступая в почву и воду, включается в процессы обмена, поскольку он всегда существует в высокорастворимой форме (Cs⁺). Кроме того, цезий химически похож на калий, что позволяет ему легко усваиваться живыми организмами [29–31]. Сорбция цезия происходит в результате нейтра-

лизации отрицательных зарядов на поверхности слоя (и межслоя), возникающих в глинистых минералах при замещении катионов Al^{3+} и Si^{4+} в структуре октаэдрических и тетраэдрических сеток катионами меньшего заряда. В случае каолинита некомпенсированные связи на краях и поверхностные гидроксильные группы могут вносить вклад в заряд и становиться сорбционными центрами. При этом всегда следует иметь в виду, что в природных глинах кроме каолинита присутствуют набухающие минералы, чей вклад в сорбцию Cs может оказаться более значительным. Так, на рис. 1 показано, что сорбционные характеристики образцов, обогащенных каолинитом (70 и 99%) довольно близки между собой, но значительно хуже, чем характеристики образцов природного каолина. Такие различия можно объяснить в первую очередь присутствием смектита и смешанослойных глинистых минералов ряда каолинит–смектит и иллит–смектит (табл. 1).

В рамках настоящей работы была показана высокая сорбция на образцах природных бентонитовых (образец Бентонит) и каолиновых (образец Каолин) глин, а также на образце обогащенного смешанослойного глинистого минерала (Слюда–смектит–вермикулит), что вполне согласуется с литературными данными [32–35]. Для подавляющего большинства глинистых материалов сорбция Cs практически не зависит от pH в широком диапазоне (рис. 1), что свидетельствует о взаимодействии по механизму ионного обмена. Повышение значения K_d при $pH > 7$ в случае вермику-

литоподобного образца Слюда–смектит–вермикулит может быть обусловлено связыванием на специфических сорбционных центрах (вероятнее всего, на боковых сколах), которые заняты ионами H^+ при более низких значениях pH [36].

Значения K_d для цезия в модельном растворе пресной воды снижаются в ряду Слюда–смектит–вермикулит > Бентонит > Каолин > Каолинит-70 >> Каолинит-99. Это согласуется с мнением, что сорбция данного радионуклида в значительной степени определяется содержанием минералов с доступным для связывания межслоевым пространством [34]. Наиболее высокие значения K_d на вермикулитоподобном материале обусловлены тем, что в его составе присутствуют вермикулитовые и слюдястые слои, отличающиеся более высоким зарядом. Близость значений K_d для Cs(I) на образцах каолина и бентонита, а также близкие и существенно более низкие значения на Каолините-70 и Каолините-99 свидетельствуют о решающем вкладе в связывание содержания смектита и смешанослойных глинистых минералов ряда каолинит–смектит и иллит–смектит.

Стронций может взаимодействовать с краевыми амфотерными гидроксильными группами глинистых минералов с образованием внутрисферных комплексов, а также связываться по механизму ионного обмена, аналогично Cs [37]. В случае Sr важно учитывать влияние образования в растворе карбонатных комплексов за счет растворения CO_2 воздуха. Согласно термодинамическому моделированию (рис. 2, Б), при

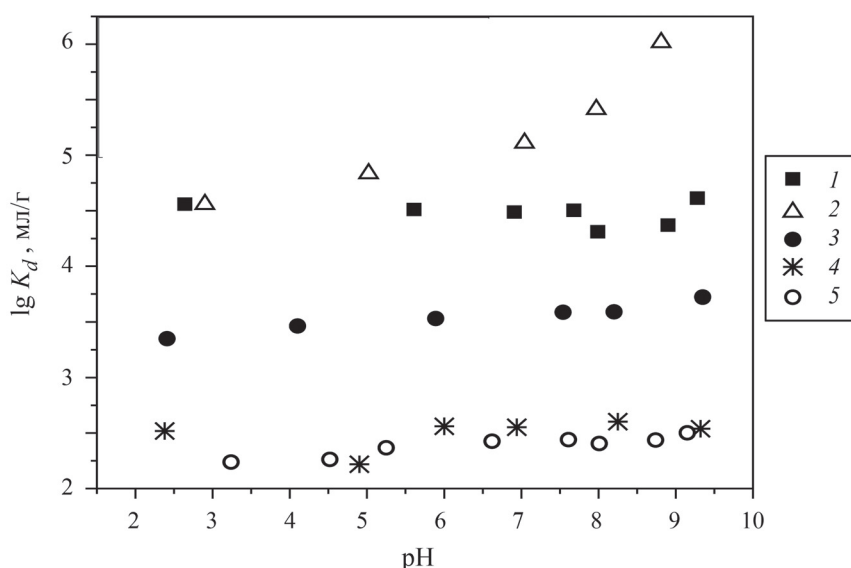


Рис. 1. Сорбция Cs(I) из модельного раствора пресной воды на исследуемых образцах: 1 – Бентонит, 2 – Слюда–смектит–вермикулит, 3 – Каолин, 4 – Каолинит-70, 5 – Каолинит-99 (г : ж = 1 г/л)

pH > 8 большая часть стронция в растворе находится в форме нейтрально заряженного карбонатного комплекса, что может в значительной мере понижать сорбцию. Также при высоком содержании стронция взаимодействие с карбонат-ионами может приводить к осаждению [38, 39]. Таким образом, эффективность связывания стронция различными сорбентами в значительной степени зависит от состава раствора.

Сорбция стронция на всех исследуемых образцах в модельной воде ниже, чем сорбция цезия (рис. 2, А). При этом наблюдается разница в сорбции на различных образцах. Наибольшие значения K_d для стронция наблюдаются на образцах Бентонит и Слюда–сметтит–вермикулит. Более низкие значения сорбции обнаружены на образцах, содержащих каолинит (Каолин, Каолинит-70 и Каолинит-99). В литературе ранее было показано, что селективность сорбции щелочных и щелочно-земельных катионов монтмориллонитом убывает в ряду $Cs^+ > K^+ > Na^+ \gg NH_4^+ > Ca^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+}$ [40]. Более низкую сорбцию стронция по сравнению с цезием можно объяснить низкой селективностью к нему глинистых минералов, а также конкуренцией с другими катионами, присутствующими в составе модельной пресной воды, и взаимодействием с карбонат-ионами.

В качестве аналога трехвалентных лантанидов, а также долгоживущих и радиотоксичных актинидов в экспериментах обычно используют Eu(III), имеющий сходный ионный радиус и заряд. Ранее [41–43] было показано, что связывание этого катиона с поверхностью глинистых минералов происходит двумя путями: по механизму ионного обмена и путем комплексо-

образования с функциональными группами на поверхности.

На рис. 3 представлены экспериментальные данные по сорбции Eu(III) на исследуемых образцах. Значения K_d для Eu(III) растут с увеличением pH, что отражает значительный вклад взаимодействия по механизму комплексообразования и соответствует литературным данным [44–47]. Процессы сорбции Eu(III) на образцах Бентонит, Слюда–сметтит–вермикулит и Каолин сходны во всем диапазоне pH, в то время как связывание ионов Eu(III) с образцом Каолинит-99 протекает существенно хуже. Это можно объяснить преобладанием в образце Каолинит-99 минерала с наименьшей способностью к ионному обмену за счет нулевого слоевого заряда и отсутствия доступно для обмена межслоевого промежутка.

Уран представляет опасность из-за длительного периода полураспада ряда его изотопов, высокой радио- и биотоксичности. Уран существует в разной степени окисления, однако в условиях окружающей среды наиболее часто встречаются такие формы, как U^{4+} , $U(V)O_2^+$ и $U(VI)O_2^{2+}$. В окислительных условиях наиболее стабильна форма U(VI), которая существует в виде уранил-катиона UO_2^{2+} . Именно она выбрана для проведения экспериментов. Ранее спектроскопическими методами было показано, что UO_2^{2+} взаимодействует с глинистыми минералами аналогично стронцию и европию. Этот процесс протекает по двум механизмам [48–50]: ионному обмену и комплексообразованию с краевыми сорбционными центрами. Уранил-катион является доминирующей формой в области pH < 5. С повышением pH начинается гидролиз UO_2^{2+} , а при pH

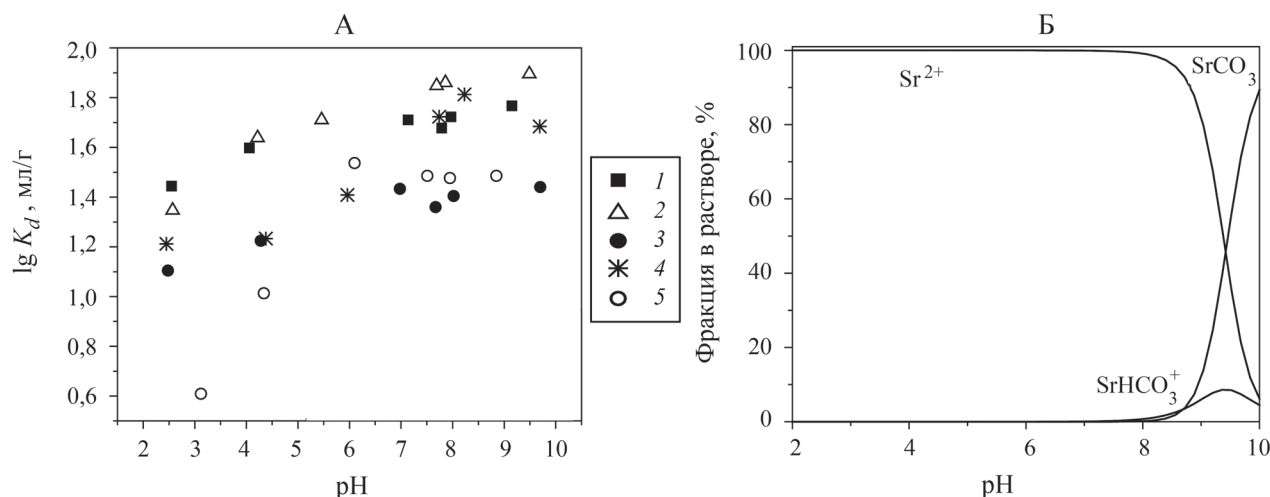


Рис. 2. А – сорбция Sr(II) из модельного раствора пресной воды (1 – Бентонит, 2 – Слюда–сметтит–вермикулит, 3 – Каолин, 4 – Каолинит-70, 5 – Каолинит-99); $\tau : \text{ж} = 0,5 \text{ г/л}$; Б – влияние карбонат-ионов на формы Sr(II) в растворе ($[Sr(II)] = 1 \cdot 10^{-7} \text{ М}$, $\lg P_{CO_2} = -3,5$; расчет выполнен с помощью программного обеспечения HYDRA MEDUSA)

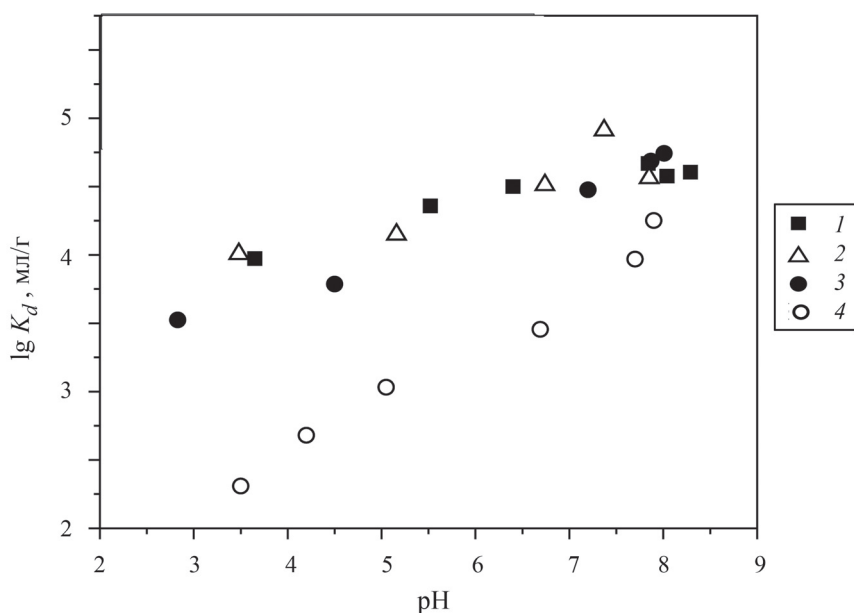


Рис. 3. Сорбция Eu(III) из модельного раствора воды (1 – Бентонит, 2 – Слюда–сметит–вермикулит, 3 – Каолин, 4 – Каолинит-99); $t : ж = 0,5$ г/л

> 6 существенно возрастает образование уранил-карбонатных комплексов (рис. 4, Б).

Экспериментально полученные зависимости K_d U(VI) от pH (рис. 4, А) имеют схожий характер для всех исследуемых образцов: увеличение K_d при pH 2–6 и резкое снижение при pH 6–10 (причем максимум наблюдаются при pH 6,2–6,4), что свидетельствует о доминирующей роли реакций комплексообразования в растворе в условиях эксперимента. Снижение сорбции U(VI) при pH > 6,5 обусловлено формированием отрицательно заряженных уранил-карбонатных и гидроксо-комплексов ($(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$, $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$), что препятствует взаимодействию с поверхностью

глинистых минералов. Вероятно, в случае урана вклад ионнообменных реакций крайне мал, поэтому существенной разницы между изученными образцами установлено не было.

При рассмотрении связывания плутония с глинами необходимо учитывать различные формы его существования в природных условиях. В экспериментах были использованы окисленные формы плутония Pu(V, VI), которые имеют тенденцию к восстановлению до Pu(IV) при сорбции на различных, в том числе глинистых, минералах [51–53]. Если реакция восстановления имеет место при взаимодействии Pu(V, VI) с исследуемым образцом, то достигаются высокие

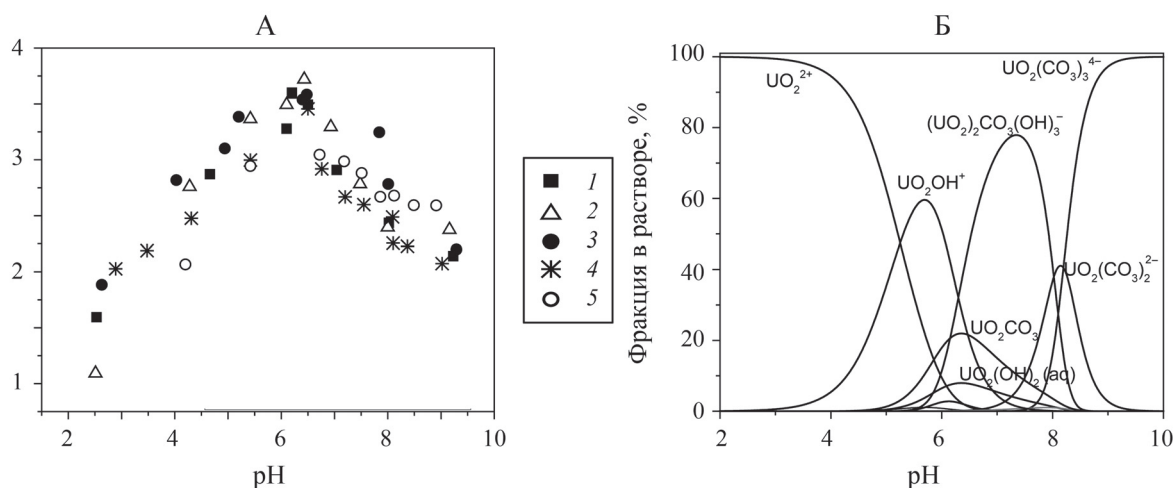


Рис. 4. А – сорбция U(VI) из модельного раствора воды ($t : ж 0,5$ г/л) (1 – Бентонит, 2 – Слюда–сметит–вермикулит, 3 – Каолин, 4 – Каолинит-70, 5 – Каолинит-99); Б – влияние карбонатов на формы U(VI) в растворе ($[U(VI)] = 2 \cdot 10^{-8}$ М, $lg P_{CO_2} = -3,5$, расчет выполнен с помощью программного обеспечения HYDRA MEDUSA)

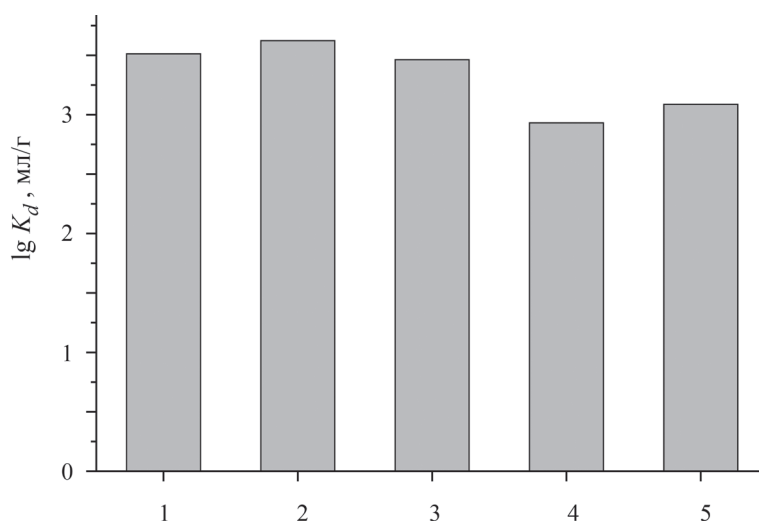


Рис. 5. K_d Pu(IV, V, VI) из модельного раствора воды (1 – Бентонит, 2 – Слюда-сметит-вермикулит, 3 – Каолин, 4 – Каолинит-70, 5 – Каолинит-99) ($\tau : \text{ж} = 0,5$ г/л, pH $7,9 \pm 0,1$)

значения сорбции по причине высокого сродства Pu(IV) к поверхности.

В рамках данной работе показано крайне высокое значение K_d плутония (рис. 2) для всех образцов, что свидетельствует о протекании реакции его восстановления. При этом значение K_d понижаются в ряду Слюда-сметит-вермикулит > Бентонит \geq Каолин > Каолинит-99 > Каолинит-70. На каолинитах значения K_d близки и существенно ниже, чем на остальных образцах.

В табл. 2 проведено сравнение значений K_d исследованных радионуклидов на образцах сорбентов при pH 7,9. Высокие значения ($K_d \approx 10^3 - 10^4$ мл/г) наблюдаются для Eu(III) (самое низкое отмечено на образце Каолинит-99). Несколько ниже ($\sim 10^4$ мл/г) этот параметр для Pu(IV, V, VI). В случае Cs(I) наибольшее значение K_d ($\sim 10^5$) наблюдается при взаимодействии Cs(I) с вермикулитоподобным материалом, обладающим высоким зарядом слоя, а также с образцами, содержащими значительное количество монтмориллонита ($\sim 10^3$). При снижении содержания монтмориллонита значения K_d снижаются до $\sim 10^2$.

Выводы

В работе сопоставлены сорбционные свойства полученных с разных месторождений образцов глин и глинистых материалов, которые различаются по компонентному составу и отношению к Cs(I), Sr(II), U(VI), Eu(III), Pu(IV, V, VI). Механизмы взаимодействия выбранных радионуклидов с глинами и глинистыми минералами различаются – Cs(I) сорбируется за счет реакций ионного обмена, а при связывании Sr(II), U(VI), Eu(III) и Pu(IV, V, VI) большой вклад вносят

реакции комплексообразования на поверхности частиц. В случае Sr(II) и U(VI) значительное влияние оказывает состав раствора (конкуренция с другими катионами, присутствие CO_3^{2-}), что свидетельствует о необходимости учитывать геохимические условия конкретного объекта исследований. В случае Cs(I) связывание в значительной степени определяется содержанием монтмориллонита в образце, наибольшие значения K_d наблюдаются на Бентоните и вермикулитоподобном материале Слюда-сметит-вермикулит, наименьшие – на образцах обогащенных каолинитов. В случае Sr(II), Eu(III) и Pu(IV, V, VI) влияние состава глинистых материалов менее выражено, однако прослеживается та же тенденция к снижению K_d при увеличении доли каолинита в образце.

Таким образом, можно утверждать, что большее содержание монтмориллонита и вермикулитоподобного материала в барьерном материале будет способствовать высокой сорбционной способности по отношению к большинству радионуклидов. Содержание каолинита, наоборот, приводит к снижению коэффициентов сорбционного распределения. Окончательный состав барьерного материала должен быть определен с учетом фильтрационных и диффузионных характеристик и требований к плотности материала.

Стоит отметить продемонстрированную в ходе исследования многофакторность влияния условий проведения сорбционных экспериментов на определение K_d , отражающую условия эксплуатации ИББ (концентрация радионуклидов, присутствие в растворе карбонатов и конкурирующих катионов). Поэтому указание требуемых зна-

Т а б л и ц а 2

Значения K_d (мл/г) для Cs(I), Sr(II), U(VI), Eu(III), Pu(IV, V, VI) при pH $7,9 \pm 0,1$ в модельном растворе воды

Образец					
	Cs(I)	Sr(II)	U(VI)	Eu(III)	Pu(IV, V, VI)
Бентонит	3900 ± 100	50 ± 3	300 ± 300	32 000 ± 2000	3250 ± 300
Слюда–сметит–вермикулит	258 500 ± 3000	70 ± 4	300 ± 150	137 000 ± 20 000	4200 ± 300
Каолин	2 250 ± 250	25 ± 6	600 ± 200	49 000 ± 3000	2 900 ± 300
Каолинит-70	370 ± 30	13 ± 3	300 ± 100	–	900 ± 200
Каолинит-99	270 ± 20	13 ± 3	600 ± 100	12000 ± 3000	1 200 ± 200

чений K_d должно быть неотделимо от сведений об условиях его определения: соотношения твердой и жидкой фаз, концентрации радионуклида, состава и pH раствора, температуры и др.

Сорбционные эксперименты выполнены при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-73-00135). Минеральный анализ проведен при частичной поддержке Российского

фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12115 мк). Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета «Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды» Конфликта интересов нет.

Дополнительных материалов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- РБ-117-16 «Оценка долговременной безопасности пунктов приповерхностного захоронения радиоактивных отходов», 2016.
- Pusch R.* // Clay Minerals. 1992. Vol. 27. P. 353.
- Delage P., Cui Y.J., Tang A.* // J. Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. 2010. Vol. 2. June. P. 111.
- Murali M.S., Mathur J.N.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2002. Vol. 254. N 1. P. 129.
- Galambos M. et al.* // J Radioanal Nucl Chem. 2010. N 284. P. 55.
- Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Сергеев В.И., Шимко Т.Г.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2014. P. 87.
- Yildiz B., Erten H.N., Kıs M.* // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2011. Vol. 288. N 2. P. 475.
- Borai E.H., Harjula R., Paajanen A.* // J. Hazardous Materials journal. 2009. Vol. 172. P. 416.
- Krumhansl J.L., Brady P.V., Anderson H.L.* // J. Contaminant Hydrology. 2001. Vol. 47. P. 233.
- Sellin P., Leupin O.X.* // Clays and Clay. 2014. Vol. 61. N 6. P. 477.
- Крупская В.В. и др.* // Радиоактивные отходы. 2018. Vol. 2. № 3. С. 30.
- Крупская В.В., Белоусов П.Е.* // Георесурсы. 2019. P. 79.
- Белоусов П.Е. и др.* // Георесурсы. 2020. Vol. 22. № 3. P. 38.
- Krupskaya V.V. et al.* Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of its Properties under the Treatment of Inorganic Acid Solutions. 2016. Vol. 49. P. 1.
- Guggenheim S. et al.* // Clay Minerals. 2006. Vol. 41. N 4. P. 863.
- Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. 1990.
- Moore D.M., Reynolds R.C.* J. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford, 1997.
- Post J.E.* // Rev. Mineral. Geochem. 1989. N 20. P. 277.
- Doebelin N., Kleeberg R.* // J. Applied Crystallography. 2015. Vol. 48. P. 1573.
- Belousov P., Chupalenkov N., Zakusin S., Morozov I., Dorzhieva O., Chernov M.K.V.* // Applied clay science (In press).
- Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А., Доржиева О.В.* // Геохимия. 2019. Vol. 64. P. 300.
- Krupskaya V.V. et al.* Experimental study of montmorillonite structure and transformation of its properties under treatment with inorganic acid solutions // Minerals. 2017. Vol. 7. N 4. P. 7040049.
- Verma P.K. et al.* // Applied Clay Science. 2019. Vol. 175. January. P. 22.
- Ильина О.А. и др.* // Радиоактивные отходы. 2019. Vol. 4. № 9. P. 71.
- Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А.* // Радиоактивные отходы. 2020. Vol. 3. P. 39.
- Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А.* // Радиоактивные отходы. 2020. P. 1.
- Чубреев Д.О. и др.* // Изв. Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Vol. 327. № 2. P. 83.
- Киселева И.А., Огородова Л.П., Крупская В.В., Мельчакова Л.В., Вигасина М.Ф., Лусе И.* // Геохимия. 2011. P. 839.
- Kerpen W.* // In Application of Distribution Coefficients to Radiological Assessment Models. 1986. P. 322.
- Coughtry P.J., Thorne M.C.* Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems: a critical review of data. Rotterdam, 1983.
- Lehto J., Hou X.* Chemistry and Analysis of Radionu-

- clides: Laboratory Techniques and Methodology. WileyCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.
32. *Missana T. et al.* // *Geochimica et Cosmochimica*. 2014. Vol. 128. P. 266.
 33. *Cornell R.M.* // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry Articles / Cornell R.M.* 1993. Vol. 171. N 2. P. 483.
 34. *Belousov P. et al.* // *Minerals*. 2019. Vol. 9. P. 625.
 35. *Semenkova A.S. et al.* // *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 166. P. 88.
 36. *Robin V. et al.* // *Applied Geochemistry*. 2015. Vol. 59. P. 74.
 37. *Yamaguchi A. et al.* // *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2018. Vol. 317. N 1. P. 545.
 38. *Sahai N. et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2000. Vol. 222. N 2. P. 198–212.
 39. *Carroll S.A. et al.* // *Geochemical Transactions*. 2008. Vol. 26. P. 1.
 40. *Dyer A., Chow J.K.K., Umar I.M.* // *J. Materials*. 2000. Vol. 10. N 12. P. 2734.
 41. *Majdan A.G.M.* // *J. Radioanal Nucl. Chem*. 2014. Vol. 301. P. 33.
 42. *Kimura T., Kato Y., Minai Y.* // *Environ. Sci. Technol*. 1999. Vol. 33. N 22. P. 4016.
 43. *Verma P.K. et al.* // *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 175. April. P. 22.
 44. *Coppin F. et al.* // *Chemical Geology*. 2002. Vol. 182. N 1. P. 57.
 45. *Stumpf B.T. et al.* Inner-sphere, outer-sphere and ternary surface complexes: a TRLFS study of the sorption process of Eu(III) onto smectite and kaolinite. 2002. Vol. 349. P. 345.
 46. *Tertre E. et al.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2006. Vol. 70. N 18. P. 4563.
 47. *Fernandes M.M., Scheinost A.C., Baeyens B.* // *Water Research*. 2016. Vol. 99. P. 74.
 48. *Chisholm-Brause C.J. et al.* // *J. Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 277. N 2. P. 366.
 49. *Morris D.E. et al.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. Vol. 58. N 17. P. 3613.
 50. *Turner G.D. et al.* // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. Vol. 60. N 18. P. 3399.
 51. *Zavarin B.M. et al.* // *Environmental Science and Technology*. 2012. Vol. 46. N 5. P. 2692.
 52. *Begg J.D. et al.* // *Applied Geochemistry*. 2018. Vol. 96. N V. P. 131.
 53. *Begg J.D. et al.* // *Environmental Science and Technology*. 2013. Vol. 47. P. 5146.

Поступила в редакцию 11.04.2021

Получена после доработки 14.04.2021

Принята к публикации 11.05.2021

A COMPARISON OF RADIONUCLIDE SORPTION ON VARIOUS CLAY MINERALS-COMPONENTS OF ENGINEERING SAFETY BARRIERS

A.S. Semenkova^{1*}, O.A. Ilina², V.V. Krupskaya^{3,6}, S.V. Zakusin^{3,4}, O.V. Dorzhieva³, B.V. Pokidko⁵, A.Yu. Romanchuk¹, S.N. Kalmykov¹

(¹chemistry department, radiochemistry division Lomonosov MSU; ²“Bentonite Company”; ³Mineral Crystallochemistry Laboratory, IGEM RAS; ⁴geology department, division of Engineering and Environmental Geology Lomonosov MSU; ⁵division of Colloid Chemistry of the Institute of Fine Chemical Technology RTU MIR; ⁶Laboratory for comprehensive assessment of radiation hazardous facilities IBRAE RAS; e-mail: semenkova.radiochem@gmail.com)

The sorption properties of various clay minerals and materials based on them in relation to Cs(I), Sr(II), U(VI), Eu(III), Pu(IV,V,VI) were compared. To determine the mineral composition, all samples were characterized using X-ray diffraction and X-ray fluorescence methods, the value of the specific surface for all samples was determined and sorption experiments were carried out. As a result of experiments it was shown that the high content of swelling clay minerals (montmorillonite and mixed-layered clay minerals) in the barrier material will contribute to its high sorption capacity in relation to the majority of the studied radionuclides.

Key words: sorption, radionuclides, engineering safety barriers, bentonite, kaolinite.

Сведения об авторах: Семенкова Анна Сергеевна – мл. науч. сотр. химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (semenkova.radiochem@gmail.com); Ильина Ольга Александровна – директор по науке ООО «Компания Бентонит» (ilina@bentonit.ru); Крупская Виктория Валерьевна – ст. науч. сотр. ИГЕМ РАН, ст. науч. сотр. ИБРАЭ РАН, канд. геол.-мин. наук (krupskaya@ruclay.com); Закусин Сергей Вячеславович – мл. науч. сотр. ИГЕМ РАН, вед. инженер Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (zakusinsergey@gmail.com); Доржиева Ольга Валерьевна – мл. науч. сотр. ИГЕМ РАН (dorzhievaov@gmail.com); Pokidko Борис Владимирович – доцент Института тонких химических технологий РТУ МИРЭА, канд. хим. наук (pokidko2000@mail.ru); Романчук Анна Юрьевна – ст. науч. сотр. химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (romanchuk.anna@gmail.com); Калмыков Степан Николаевич – декан химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, чл.-корр. РАН (stepan@radiochem.ru).