УДК 544.58+546.36

# СОРБЦИЯ Cs(I) НА ГЛИНАХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ МАРКОВСКОЕ (БЕЛАРУСЬ) И 10-й ХУТОР (ХАКАСИЯ, РОССИЯ)

# © 2022 г. А. А. Баклай<sup>*a*, \*,</sup> Н. А. Маковская<sup>*a*</sup>, Т. Г. Леонтьева<sup>*a*</sup>, Д. А. Кузьмук<sup>*a*</sup>, Л. Н. Москальчук<sup>*a*, <sup>*б*</sup></sup>

<sup>а</sup> Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, 220109, Минск, а/я 119 <sup>б</sup> Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а \*e-mail: a.baklay@tut.by

Поступила в редакцию 05.04.2021, после доработки 19.06.2021, принята к публикации 22.11.2021

Изучены минеральный состав и сорбционные характеристики образцов природных глин месторождений Марковское (Беларусь) и 10-й Хутор (Хакасия, Россия). Содержание основных глинистых минералов в образцах глин данных месторождений составляет, мас%: Марковское – монтмориллонит 37.6, иллит 3.6, каолинит 14.7; 10-й Хутор – монтмориллонит 58.8. Время установления сорбционного равновесия для изученных образцов глин при концентрации Cs<sup>+</sup> в растворе  $3.5 \times 10^{-9}$  и  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> составляет около 24 ч. Установлено, что pH раствора в диапазоне значений 4.0-10.5 практически не влияет на сорбцию Cs<sup>+</sup> глинами. Определено, что глины имеют два типа сорбционных центров – T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub>, различающихся своей селективностью и емкостью по отношению к Cs<sup>+</sup>. Сорбционные емкости центров типа T<sub>1</sub> и T<sub>2</sub> глин месторождений по отношению к Cs<sup>+</sup> составляют соответственно: Марковское –  $3.2 \times 10^{-5}$  и 0.03 моль/кг, 10-й Хутор –  $2.5 \times 10^{-6}$  и 0.07 моль/кг. Установлено, что сорбция <sup>137</sup>Cs из растворов с удельной активностью не более  $1.3 \times 10^{10}$  Бк/дм<sup>3</sup> выше на глине месторождения Марковское по сравнению с глиной месторождения 10-й Хутор. Сделан вывод о возможности ее использования в составе подстилающего экрана пункта захоронения низко- и среднеактивных радиоактивных отходов Белорусской АЭС.

Ключевые слова: природная глина, монтмориллонит, иллит, цезий, сорбция, сорбционные центры, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831122020113, EDN: FPIGYW

В 2020 г. в Беларуси введен в эксплуатацию первый энергоблок Белорусской АЭС. В этой связи особую актуальность приобретает проблема долговременного безопасного захоронения в геологической среде радиоактивных отходов (РАО) различного состава, которые будут образовываться и накапливаться на Белорусской АЭС. Согласно постановлению Совета Министров Республики Беларусь от 02.06.2015 № 460 «Об утверждении стратегии обращения с радиоактивными отходами Белорусской атомной электростанции» долговременная безопасность захоронения РАО должна обеспечиваться реализацией принципа многобарьерности, основанного на применении системы барьеров (естественных и инженерных) на пути распространения ионизирующего излучения и радиоактивных веществ в окружающую среду. Исходя из вышеизложенного для решения проблемы изоляции РАО Белорусской АЭС от окружающей среды планируется строительство приповерхностного пункта захоронения радиоактивных отходов (ПЗРО) с использованием многобарьерной защитной системы, представляющей собой совокупность естественных и инженерных барьеров. Буферная засыпка, подстилающий

Шифр образца	Наименование образца	Наименование месторождения (место отбора образца)	
ГМ	Глина	Марковское (Гомельская обл., Беларусь)	
ΓХ	Глина	10-й Хутор (Хакасия, Россия)	

Таблица 1. Образцы природной глины, отобранные для исследований

и покрывающий экраны являются элементами системы инженерных барьеров приповерхностного ПЗРО [1], для создания которых требуется большое количество глинистых материалов. Исходя из принципа МАГАТЭ для стран, эксплуатирующих АЭС, рекомендовано использовать местные глинистые материалы для снижения стоимости строительства ПЗРО [2].

Целью данной работы является изучение сорбционных характеристик природных глин, залегающих на территориях Беларуси и России, и оценка возможности использования белорусской глины в составе подстилающего экрана ПЗРО Белорусской АЭС.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали образцы природной глины, представленные в табл. 1.

Выбор природной глины месторождения Марковское обусловлен тем, что по сравнению с ранее исследованными образцами глин, отобранными из 7 месторождений Беларуси [3], находящихся в промышленной эксплуатации, она обладает наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к цезию. Выбор глины месторождения 10-й Хутор связан с тем, что в России она рассматривается в качестве перспективного глинистого материала для создания барьеров безопасности при изоляции РАО [4]. Образец данной природной глины, основным глинистым минералом в которой является монтмориллонит, предоставило для исследований ООО «Компания Бентонит» (Россия). Характеристики образца: содержание монтмориллонита 58.8 мас%, емкость катионного обмена 45.6 мг-экв/100 г.

Исследования природных глин проводили в следующей последовательности: минеральный состав–удельная поверхность–сорбционные свойства. Минеральный состав образца природной глины месторождения Марковское определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV, Rigaku (Япония) с использованием Cu $K_{\alpha}$ -излучения в диапазоне съемки  $2\theta = 2^{\circ}-70^{\circ}$ . Для расшифровки рентгенограмм использовали программу Jade 6.5 (MDI) с порошковой базой данных PDF-2. Количественный минеральный состав данного образца глины определяли методом Ритвельда [5] в программном пакете PROFEX GUI для BGMN [6]. Соотношение глинистых минералов в тонкой фракции (менее 2 мкм) образца глины месторождения Марковское рассчитывали методом математического моделирования рентгеновских дифракционных картин от ориентированных препаратов в воздушно-сухом и насыщенном этиленгликолем состояниях в программном пакете Sybilla (Sevron).

Удельную поверхность образцов природных глин определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) с использованием прибора ASAP-2010 (Micromeritics, США). Емкость катионного обмена (ЕКО) определяли по адсорбции метиленового голубого согласно ГОСТ 21283–93 [7].

Сорбционные характеристики образцов природных глин определяли с использованием радиоактивного и стабильного цезия [8]. Перед проведением исследований образцы глин высушивали в сушильном шкафу при температуре  $105 \pm 5^{\circ}$ С до постоянной массы, затем растирали в ступке и просеивали через сито с размером ячеек 1 мм. Модельные радиоактивные растворы готовили путем добавления радиоактивной метки <sup>137</sup>Cs в дистиллированную воду. Удельная активность растворов составляла 1.5 × 10<sup>6</sup> Бк/дм<sup>3</sup>. Ионную силу растворов (0.01 моль/дм<sup>3</sup>) устанавливали с использованием NaClO<sub>4</sub> марки ч.д.а.

Эксперименты по изучению сорбции цезия (Cs) из растворов проводили в статических условиях при температуре  $20 \pm 2^{\circ}$ С путем периодического перемешивания образца глины фракции менее 0.63 мм с аликвотой раствора [9]. Время, необходимое для установления сорбционного равновесия в системе глина–модельный раствор, определяли на основании изучения кинетики сорбции цезия с использованием <sup>137</sup>Cs в качестве

194

радиоактивной метки. Кинетические эксперименты проводили при pH 6.5 с концентрацией Cs, равной 3.5 × 10<sup>-9</sup> (низкая) и 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup> (высокая). По результатам экспериментов рассчитывали степень сорбции (*S*, %) и коэффициент распределения ( $K_d$ , дм<sup>3</sup>/кг) Cs по формулам:

$$S = \frac{A_0 - A_p}{A_0} \times 100\%, \qquad (1)$$

$$K_{\rm d} = \frac{A_0 - A_{\rm p}}{A_{\rm p}} \times \frac{V}{m}, \qquad (2)$$

где  $A_0$ ,  $A_p$  — соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате после сорбции соответствующего радионуклида, Бк/дм<sup>3</sup>; V— объем жидкой фазы, дм<sup>3</sup>; m — масса сорбента, кг.

Зависимость сорбции Cs образцами глин от pH раствора изучали при изменении значений pH в интервале от 2 до 11, которые регулировали растворами HCl и NaOH с концентрацией 1.0 и 0.1 моль/дм<sup>3</sup> соответственно.

Изотермы сорбции Cs получали при заданном значении pH от 6 до 7 и концентрации NaClO<sub>4</sub>, равной 0.01 моль/дм<sup>3</sup>, изменяя концентрацию цезия в растворе от  $10^{-10}$  до  $10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>. Для экспериментов с высокой концентрацией Cs (более  $10^{-7}$  моль/дм<sup>3</sup>) к радиоактивной метке добавляли необходимое количество стабильного CsNO<sub>3</sub> марки х.ч. Содержание цезия в растворе ( $C_p$ , моль/дм<sup>3</sup>) и твердой фазе образца глины ( $C_{\rm T}$ , моль/кг) рассчитывали по формулам

$$C_{\rm p} = \frac{C_0}{(1 + K_{\rm d} \times \frac{m}{V})},$$
 (3)

$$C_{\rm r} = (C_0 - C_{\rm p}) \times \frac{V}{m}, \qquad (4)$$

где  $C_0$  и  $C_p$  – исходная и равновесная концентрация цезия в растворе, моль/дм<sup>3</sup>.

Емкость селективной сорбции определяли по изотермам сорбции цезия в координатах  $\lg C_{\rm T} - \lg C_{\rm p}$ . Для оценки влияния концентрации калия ( $C_{\rm K}$ , моль/дм<sup>3</sup>) в растворе на сорбцию <sup>137</sup>Cs образцами природных глин строили зависимость коэффициента распределения <sup>137</sup>Cs ( $K_{\rm d}$ , дм<sup>3</sup>/кг) от  $C_{\rm K}$  в координатах  $\lg K_{\rm d}$ - $\lg C_{\rm K}$ . Концентрацию калия в растворе регулировали добавлением KNO<sub>3</sub> марки х.ч.

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы валового образца глины ГМ (а) и его глинистой фракции (б). Межплоскостные расстояния даны в ангстремах. Красная линия (1) – воздушно-сухой препарат, зеленая линия (2) – препарат, насыщенный этиленгликолем. Обозначения рефлексов отдельных минеральных фаз: І – иллит, К – каолинит, Q – кварц, F – полевые шпаты.

Отношение твердой и жидкой фаз во всех экспериментах составляло 10 г/дм<sup>3</sup>. Жидкую и твердую фазу разделяли центрифугированием при 8000 об/мин в течение 30 мин. В полученном фильтрате определяли удельную активность <sup>137</sup>Cs прямым спектрометрическим методом по линии  $E_{\gamma} = 662$  кэВ с использованием универсального спектрометрического комплекса РУС-91М.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика образцов исследуемых глин. Исследование минерального состава природной глины месторождения Марковское (ГМ) методом РФА для оценки возможности ее использования в составе подстилающего экрана ПЗРО показало, что в валовом образце содержатся следующие минеральные фазы: монтмориллонит, каолинит, кварц, микроклин, а также следовые количества альбита и анатаза (рис. 1).

# БАКЛАЙ и др.

1	1 1	· 1 / 1		L
Шифр образца	Месторождение	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	ЕКО, мг-экв/100 г	Содержание монтмориллонита, мас%
ГМ	Марковское	$42.7 \pm 2.4$	$24.2\pm0.8$	$37.6 \pm 2.0$
ΓХ	10-й Хутор	$48.9 \pm 1.5$	45.6 <sup>a</sup>	58.8 <sup>a</sup>

Таблица 2. Характеристика образцов глин месторождений Марковское и 10-й Хутор

<sup>а</sup> Данные предоставлены ООО «Компания Бентонит» (Россия).

Положение рефлекса (d<sub>001</sub>) на рис. 1, а для образца ГМ составляет 14.57 Å и указывает на то, что монтмориллонит в межпакетных позициях содержит преимущественно катионы кальция и магния [10]. При исследовании валового образца ГМ следовые количества такой минеральной фазы, как иллит, не установлены. Дополнительные исследования ориентированных препаратов глинистой фракции с размером частиц менее 2 мкм, выделенной из образца глины ГМ (рис. 1, б), показали, что монтмориллонитовая фаза состоит из переслаивающихся смешанных иллит-монтмориллонитовых слоев [11, 12], среди которых 9% составляют иллитовые слои. По результатам исследований установлен минеральный состав образца глины месторождения Марковское, мас%: монтмориллонит 37.6, иллит 3.6, каолинит 14.7, кварц 34.3, микроклин 6.7, альбит 2.3 и анатаз 0.8.

В работах [13–15] показано, что сорбционные свойства природных глин по отношению к <sup>137</sup>Cs зависят в основном от их удельной поверхности, содержания глинистых минералов монтмориллонита, иллита, каолинита и конкурирующих ионов в растворе. По данным работы [15], глины с высоким содержанием монтмориллонита являются наилучшими для создания противомиграционных и противофильтрационных барьеров для обеспечения безопасности приповерхностного ПЗРО. Результаты исследований удельной поверхности, ЕКО и содержания глинистого минерала монтмориллонита приведены в табл. 2.

Согласно данным табл. 2 и работ [13–15], сорбция цезия из растворов должна быть выше для образца глины из месторождения 10-й Хутор (Россия).

**Изучение сорбции Cs(I) образцами глин.** Одна из основных функций слоя глины в составе подстилающего экрана ПЗРО – препятствовать выходу радионуклидов за его пределы в случае разгерметизации емкостей с РАО. В работе [16] показано, что цезий в условиях окружающей среды присутствует в форме моновалентного катиона Cs<sup>+</sup>, и это обусловливает его высокую растворимость и миграционную подвижность. Радионуклид <sup>137</sup>Cs образуется при делении топлива АЭС на основе урана и является основным компонентом низко-, средне- и высокоактивных РАО, удельная активность которых составляет соответственно  $10^{6}$ – $10^{7}$ ,  $10^{7}$ – $10^{10}$  и более  $10^{10}$  Бк/кг. В связи с этим эксперименты по изучению кинетики сорбции Cs<sup>+</sup> на образцах глин ГМ и ГХ выполняли при концентрациях Cs<sup>+</sup> в растворе  $3.5 \times 10^{-9}$  (низкая) и  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (высокая), что соответствует удельной активности <sup>137</sup>Cs, равной  $1.5 \times 10^{6}$  и  $4.4 \times 10^{11}$  Бк/дм<sup>3</sup>. На рис. 2 представлены зависимости степени сорбции  $^{137}$ Cs (*S*, %) изучаемыми образцами глин от времени контакта с радиоактивным раствором.

Как видно из рис. 2, при вышеуказанных концентрациях Cs<sup>+</sup> в растворе его сорбция на образцах исследуемых глин (ГМ и ГХ) имеет схожий характер. Наиболее быстро сорбция протекает в начальный период времени. Форма кинетической кривой показывает, что сорбция Cs<sup>+</sup> за первые 7 ч взаимодействия образца глины с раствором возрастает, чему соответствует резкий подъем кривой. Затем сорбция замедляется, и в течение 24 ч устанавливается сорбционное равновесие Cs<sup>+</sup> в системе глина-раствор. Установлено, что при низкой концентрации максимальная степень сорбции Cs<sup>+</sup> на образцах глин ГМ и ГХ составляет соответственно 99.1 и 94.1% (рис. 2, а), а при высокой – 68.8 и 91.1% (рис. 2, б). Здесь и далее приведены средние значения соответствующих величин 3-х параллельных экспериментов. Максимальное стандартное отклонение величины степени сорбции <sup>137</sup>Сs (S, %) составляло не более 1.5% (рис. 2 и 3). На основании полученных результатов дальнейшие сорбционные эксперименты выполняли при времени контакта образца глины с раствором 72 ч.

Известно [9], что pH водного раствора является одним из параметров, влияющим на сорбцию радионуклидов. На рис. 3 приведены зависимости сорбции Cs<sup>+</sup> от pH для образцов глин ГМ и ГХ при его низкой и высокой концентрациях в растворе.



**Рис. 2.** Кинетика сорбции Cs<sup>+</sup> при концентрации  $3.5 \times 10^{-9}$  (а) и  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (б) на образцах глин ГМ и ГХ. pH  $6.5 \pm 0.1$ ,  $I(\text{NaClO}_4) = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>, m/V = 10 г/дм<sup>3</sup>; то же на рис. 3–5.



**Рис. 3.** Зависимость сорбции  $Cs^+$  от pH раствора на образцах глин ГМ и ГХ при  $[Cs^+] = 3.5 \times 10^{-9}$  (а) и  $10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> (б).

Из рис. 3 видно, что для обеих концентраций Cs<sup>+</sup> в растворе степень его сорбции на образцах глин в диапазоне pH 4–10.5 практически не изменяется и снижается при pH < 4. В работе [17] показано, что при pH < 4 или pH > 10 может иметь место значительное растворение глинистых минералов, входящих в состав глин. Поэтому снижение сорбции Cs<sup>+</sup> на образцах глин при pH < 4 может быть связано с его конкуренцией как с высвобождающимися ионами при частичном растворении глинистых минералов, так и с H<sup>+</sup>.

На рис. 4 представлены изотермы сорбции цезия для образцов глин ГМ и ГХ в виде зависимостей концентрации цезия в твердой фазе образца глины  $(C_{\rm T}, {\rm моль/kr})$  и коэффициента распределения цезия  $(K_{\rm d}, {\rm дм}^3/{\rm kr})$  от его равновесной концентрации в растворе  $(C_{\rm p}, {\rm моль/дm}^3)$  в билогарифмических координатах.

Приведенные на рис. 4 данные позволяют определить емкости сорбции различных сорбционных центров из линейных участков и сравнивать значения величин коэффициента распределения цезия для образцов глин. Если сорбция Cs на образце глины линейна, то изотерма в координатах  $lgC_{T}$ - $lgC_{p}$ будет выглядеть как прямая линия с наклоном, равным единице. Обработку экспериментальных результатов проводили методом наименьших квадратов с использованием уравнения линейной регрессии

$$\lg C_{\rm T} = A \lg C_{\rm p} + B,\tag{5}$$

где *А*, *В* – константы.

Установлено (рис. 4, а), что сорбция  $Cs^+$  на образцах глин отклоняется от линейной, так как тангенс угла наклона (параметр *A*) уравнения линейной регрессии (5) для образцов ГМ и ГХ значительно отличается от единицы. Уравнения линейной регрес-

197

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



**Рис. 4.** (а) изотермы сорбции Cs на образцах глин ГМ и ГХ (красная линия – сорбционные центры типа T<sub>1</sub>, зеленая линия – сорбционные центры типа T<sub>2</sub>), (б) зависимость коэффициента распределения Cs от его равновесной концентрации в растворе.

сии для образцов ГМ и ГХ имеют соответственно следующий вид:

$$\lg C_{\rm T} = 0.65 \lg C_{\rm p} + 0.83,\tag{6}$$

$$\lg C_{\rm T} = 0.78 \lg C_{\rm p} + 1.50. \tag{7}$$

При этом на изотермах сорбции (рис. 4, а) можно выделить два линейных участка, для которых тангенс угла наклона близок к единице. Уравнения линейной регрессии в диапазонах равновесных концентраций цезия  $1.5 \times 10^{-11}$ — $7.7 \times 10^{-9}$  и  $8.6 \times 10^{-7}$ — $1.9 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> для образца ГМ (8), (9) и  $9.5 \times 10^{-11}$ — $1.0 \times 10^{-9}$  и  $8.6 \times 10^{-7}$ — $9.5 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> для образца ГХ (10), (11) имеют следующий вид:

$$lgC_{\rm T} = 0.98 lgC_{\rm p} + 4.01, \tag{8}$$

$$lgC_{\rm T} = 0.94 lgC_{\rm p} + 2.34, \tag{9}$$

$$\lg C_{\rm T} = 0.99 \lg C_{\rm p} + 3.53,\tag{10}$$

$$\lg C_{\rm T} = 0.92 \lg C_{\rm p} + 2.31. \tag{11}$$

Перегибы на изотермах сорбции Cs свидетельствуют о существовании в образцах глин ГМ и ГХ двух типов сорбционных центров (Т<sub>1</sub> и Т<sub>2</sub>). До насыщения сорбционных центров T<sub>1</sub> сорбция цезия является линейной (участок постоянного значения K<sub>d</sub> в пределах ошибки эксперимента, рис. 4, б). После насыщения центров T<sub>1</sub> наблюдается другой участок линейной сорбции с постоянным значением  $K_{d}$  (рис. 4, б). Это соответствует наличию сорбционных центров второго типа (Т2). Величины  $K_{\rm d}$  больше для сорбционных центров T<sub>1</sub>, чем для T<sub>2</sub> (рис. 4, б).

Согласно данным работ [16, 18], глинистые минералы монтмориллонит и каолинит имеют один тип сорбционных центров, а иллит несколько типов сорбционных центров. Появление в образцах глин ГМ и ГХ двух сорбционных центров, различающихся селективностью И емкостью, связано, по-видимому, с присутствием смешанных иллит-монтмориллонитовых слоев, которые могут структурно приводить к существованию в монтмориллоните таких же селективных сорбционных центров, как в иллите [16]. Сорбционная емкость по цезию сорбционных центров типа Т1 и Т2 образцов глин ГМ и ГХ определяли из прямолинейных участков изотерм сорбции (рис. 4, а). Для образцов глин ГМ и ГХ величины емкости сорбции по цезию центров типа  $T_1$  составляют соответственно 3.2 × 10<sup>-5</sup> и 2.5 ×  $10^{-6}$  моль/кг, а центров T<sub>2</sub> – 0.03 и 0.07 моль/кг.

Согласно данным работы [19], необходимая масса природной глины для предотвращения выхода <sup>137</sup>Cs за пределы ПЗРО в случае разгерметизации емкостей с РАО обратно пропорциональна  $K_d$  <sup>137</sup>Cs для данной глины. Из рис. 4, б видно, что для образца глины ГХ значения  $K_d$  <sup>137</sup>Cs для центров типа T<sub>1</sub> меньше, а для центров типа T<sub>2</sub> больше по сравнению с образцом глины ГМ. Установлено, что при концентрации Cs<sup>+</sup> в растворе не более 3 × 10<sup>-5</sup> моль/дм<sup>3</sup>, что эквивалентно удельной активности <sup>137</sup>Cs 1.3 × 10<sup>10</sup> Бк/дм<sup>3</sup>, значения  $K_d$  <sup>137</sup>Cs для образца глины ГМ больше, чем для образца глины ГХ.

В работах [9, 20] показано, что катион К<sup>+</sup>, являясь аналогом цезия, среди конкурирующих катионов Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> в грунтовой воде ока-

зывает наибольшее влияние на  $K_d$ <sup>137</sup>Cs в глинах. Концентрация калия в грунтовых водах может меняться в достаточно широких пределах: от 0.5 до 25 ммоль/дм<sup>3</sup> [21]. При эксплуатации ПЗРО возможен контакт грунтовых вод с его подстилающим экраном. В связи с этим изучено влияние концентрации иона K<sup>+</sup> в растворе на коэффициент распределения <sup>137</sup>Cs для образцов глин ГМ и ГХ. В процессе изучения сорбции <sup>137</sup>Cs образцами глин из солевого раствора KNO<sub>3</sub> изменения рН не наблюдалось. На рис. 5 приведены зависимости значений  $K_d$ <sup>137</sup>Cs для образцов глин ГМ и ГХ от исходной концентрации иона K<sup>+</sup> в растворе.

Представленные на рис. 5 результаты свидетельствуют о том, что образцы глин ГМ и ГХ селективно сорбируют <sup>137</sup>Cs из раствора при концентрации иона K<sup>+</sup> менее 2 и 1 ммоль/дм<sup>3</sup> соответственно. Значения  $K_d$  <sup>137</sup>Cs для изученных образцов глин закономерно снижаются при дальнейшем увеличении концентрации K<sup>+</sup> в растворе. Кроме того, из рис. 5 видно, что значения  $K_d$  <sup>137</sup>Cs для образца глины ГМ во всем диапазоне изменения концентрации K<sup>+</sup> в растворе от 0.5 до 100 ммоль/дм<sup>3</sup> больше, чем для образца глины ГХ.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

результате проведенных В исследований установлено, что образцы глин месторождений Марковское (ГМ) Гомельской обл. Беларуси и 10-й Хутор (ГХ) Хакасии, Россия имеют два типа сорбционных центров Т<sub>1</sub> и Т<sub>2</sub>, которые отличаются своей селективностью и емкостью. Емкость сорбционных центров типа Т<sub>1</sub> образца глины ГМ  $(3.2 \times 10^{-5} \text{ моль/кг})$  больше в 12.8 раз, чем образца глины ГХ (2.5 × 10<sup>-6</sup> моль/кг). При концентрации цезия в растворе не более  $3 \times 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> (эквивалентно удельной активности <sup>137</sup>Cs, равной  $1.3 \times 10^{10}$  Бк/дм<sup>3</sup>) сорбция Cs<sup>+</sup> образцом глины ГМ выше по сравнению с образцом глины ГХ, что, по-видимому, связано с тем, что данный процесс контролируется В основном сорбционными центрами типа Т<sub>1</sub>.

Следовательно, глину месторождения Марковское (Гомельская обл., Беларусь) можно использовать в качестве компонента подстилающего экрана при строительстве пункта захоронения низко- и среднеактивных радиоактивных отходов Белорус-

РАДИОХИМИЯ том 64 № 2 2022



**Рис. 5.** Зависимость  $K_d$  <sup>137</sup>Cs от концентрации иона K<sup>+</sup> в растворе на образцах глин ГМ и ГХ при [Cs] = 3.5 ×  $10^{-9}$  моль/дм<sup>3</sup>.

ской АЭС. Показано, что в составе подстилающего экрана глина данного месторождения способна существенно снизить миграцию <sup>137</sup>Cs за пределы ПЗРО.

# БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Ильиной О.А. (ООО «Компания Бентонит», Россия) за предоставление образца глины месторождения 10-й Хутор и Крупской В.В. за помощь в проведении минералогических исследований глины в ИГЕМ РАН.

# КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Варлакова Г.А., Осташкина Е.Е., Голубева З.И. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 6. С. 549.
- Procedures and techniques for closure of near surface disposal facilities for radioactive waste: IAEA-TECDOC-1260. Vienna: IAEA, 2001. 96 p.
- Маковская Н.А., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г. // Докл. VIII Междунар. конф. «Атомная энергетика, ядерные и радиационные технологии XXI века». Минск, 23–26 июня 2020. Минск: Право и экономика, 2020. С. 161.
- 4. Семенкова А.С. Сорбция Cs(I), Eu(III), Np(V) на глинах различного минерального состава: Автореф. дис. ... к.х.н. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2019. 22 с.

- Post J.E., Bish D.L. // Rev. Mineral. Geochem. 1989. Vol. 20. P. 277.
- Doebelin N., Kleeberg R. // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 1573.
- ГОСТ 21283–93: Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена. М.: Госстандарт России, 1993. 8 с.
- Леонтьева Т.Г., Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Маковская Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. № 5. С. 726.
- 9. Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г., Маковская Н.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 4. С. 334.
- 10. Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. // Вестн. РУДН. Сер.: Инженерные исследования. 2015. Т. 16, № 4. С. 94.
- Осипов В.И., Соколов В.Н. Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М: ГЕОС, 2013. 578 с.
- 12. Fernandez A.M., Baeyens B., Bradbuty M., Rivas P. // Phys. Chem. Earth. 2004. Vol. 29. P. 105.

- 13. Прядко А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А., Крупская В.В. // Успехи в химии и хим. технологии. 2017. Т. 31, № 10. С. 19.
- 14. Галыш В.В. // Поверхность. 2015. Вып. 7(22). С. 94.
- 15. Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е., Лехов В.А., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. // Радиоактивные отходы. 2018. № 2(3). С. 30.
- Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A., Ayora C., De-Pourcq K. // Appl. Geochem. 2014. Vol. 47. P. 177.
- Siroux B., Wissocq A., Beaucaire C., Latrille Ch., Petcut C., Calvaire J., Tabarant M., Benedetti M.F., Reiller P.E. // Appl. Geochem. 2018. Vol. 99. P. 65.
- Missana T., Benedicto A., García-Gutiérrez M., Alonso U. // Geochem. Cosmochim. Acta. 2014. Vol. 128. P. 266.
- 19. *Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В. //* Тр. ВЕСЭМПГ-2020 / Отв. ред. О.А. Луканин. М.: ГЕОХИ РАН, 2020. С. 307.
- 20. Robin V., Tertre E., Beaufort D., Regnault O., Sardini P., Descostes M. // Appl. Geochem. 2015. Vol. 59. P. 74.
- 21. Снакин В.В., Присяжная А.А., Рухович О.В. Состав жидкой фазы почв. М.: РЭФИА, 1997. 325 с.

200