

# СОРБЦИЯ Np, Pu, Am, Sr, Cs НА МИНЕРАЛЬНЫХ ФАЗАХ ПОРОД НИЖНЕКАНСКОГО ГРАНИТОИДНОГО МАССИВА В УСЛОВИЯХ ПГЗРО

© 2022 г. А. А. Родионова<sup>а, б, \*</sup>, В. Г. Петров<sup>а</sup>, И. Э. Власова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1 стр. 3

<sup>б</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19  
\*e-mail: skigirla@mail.ru

Поступила в редакцию 11.02.2022, после доработки 29.06.2022, принята к публикации 29.06.2022

Изучены сорбционные свойства минеральных фаз, входящих в состав пород участка «Енисейский» Нижнеканского гранитоидного массива, по отношению к Np, Pu, Am, Sr, Cs в условиях подземного захоронения радиоактивных отходов. В результате сорбционных экспериментов были получены кинетические кривые сорбции, а также определены значения коэффициентов распределения ( $K_d$ ) радионуклидов на минеральных фазах. Полученные данные позволили оценить различия в сорбционных свойствах минералов по отношению к исследованным радионуклидам. Для каждого радионуклида, за исключением америция, удалось установить наиболее эффективные с точки зрения сорбции минеральные фазы: для Np(V) – гидроксипатит и кальцит, для Pu(V) – гидроксипатит и магнетит, для Sr(II) – биотит и гидроксипатит, для Cs(I) – биотит и мусковит. Америций сорбировался количественно на всех минеральных фазах, за исключением биотита и кварца.

**Ключевые слова:** сорбция, радионуклиды, минеральные фазы, коэффициенты распределения, цезий, стронций, америций, плутоний, нептуний, экзоконтакт Нижнеканского гранитоидного массива.

**DOI:** 10.31857/S0033831122060119, **EDN:** MGSNIP

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в России, как и в большинстве стран мира, решается проблема захоронения высокоактивных и среднеактивных отходов, содержащих долгоживущие радионуклиды, в глубокие геологические формации [1–3]. Перспектива захоронения радиоактивных отходов в геологических структурах, представленных кристаллическими горными породами, рассматривается российскими учеными уже на протяжении 30 лет [4–6]. При этом основное внимание было сосредоточено на изучении крупных гранитоидных тел и толщ докембрийских метаморфических пород Южно-Енисейского кряжа на территории Красноярского края. По результатам предварительных изысканий среди трех рассматриваемых участков «Итатский», «Каменный», «Енисейский» наиболее перспективным участком для размещения хранилища был выбран

участок «Енисейский», расположенный в зоне экзоконтакта Нижнеканского гранитоидного массива (НГМ). Для обоснования безопасности хранилища первоочередным этапом является создание подземной исследовательской лаборатории, где наряду с геофильтрационными исследованиями свойств пород планируется изучение миграции радионуклидов в условиях подземного захоронения [7, 8]. Ключевыми процессами, контролирующими миграцию радионуклидов, являются процессы сорбции/десорбции на вмещающих породах. Породы НГМ участка «Енисейский» представляют собой плагио- и гранито-гнейсы, которые прорваны дайковыми комплексами долеритов и габбро-диабазов, а также пронизаны прожилками кварцевого и карбонатного состава, что указывает на гетерогенность данных пород [9, 10].

Изучение сорбционных свойств мультиминеральных кристаллических пород, которые также ха-

**Таблица 1.** Литературные данные по сорбции Np, Pu, Am, Sr, Cs в диапазоне концентраций  $10^{-6}$ – $10^{-11}$  М на различных минеральных фазах в условиях водных растворов с pH 7–8,  $I = 0.01$ – $0.1$ 

Минералы	lgK <sub>d</sub> [мл/г]					Источники
	Np(IV/V)	Pu(IV/V)	Am(III)	Sr(II)	Cs(I)	
Каркасные алюмосиликаты						
Ж/Т	25–5000	40–2500	70–2000	20–2000	20–2000	
Кварц	0.5–1	3	2.7–3	1.2	0–2	[17–23]
К-полевои шпат	1.5	–	3.8	–	0.7–2.3	[22–25]
Na-полевои шпат	0–1.3	–	3.6	–	1.4–2.3	[18, 22–24, 26]
Цеолит (синтетический)	–	2–3	4–5	3.8–4.5	5.3	[27–30]
Клиноптилолит	1	3	–	3.8	4	[17, 27, 29, 31]
Шабазит	–	–	–	2.9	–	[32]
Слоистые алюмосиликаты						
Биотит	1.3–1.9	5	4.3	4	2.8–3.8	[18, 22, 23, 26, 33]
Вермикулит	–	–	–	4.3	5.3	[30]
Хлорит	1–2	–	4.3	–	2–3	[18, 23, 34]
Иллит	2–3	5.4	5–5.5	2.2	2.6–3.5	[21, 23, 35–40]
Фосфаты						
Апатит / гидроксипатит (ГАП)	3–4	5.5	4	1.6	2	[18, 30, 41, 42]
Карбонаты						
Кальцит	2.5–2.7	1.3–3 <sup>a</sup>	4	1.3	1	[18, 23, 43–45]
Fe-содержащие минералы						
Магнетит	0–2.8	4–5	4	1.5	1.5	[18, 46–49]

<sup>a</sup> Значения  $K_d$  варьируются в зависимости от степени окисления плутония.

рактируются неоднородным рельефом поверхности, является достаточно сложной задачей. В связи с этим в последнее время исследователи все чаще прибегают к комплексному подходу изучения поведения радионуклидов в среде кристаллических пород, который дает возможность установить вклад минеральных зерен в удерживание радионуклидов с точки зрения неоднородности поверхности [11, 12].

Сорбционные свойства кристаллических пород участка «Енисейский» были изучены в работах [13–16]. Помимо определения основных сорбционных параметров (коэффициенты распределения, степени сорбции), полученных из валовых сорбционных экспериментов, авторами было изучено микрораспределение радионуклидов на поверхности цельных образцов пород посредством цифровой радиографии. В результате проведенных исследований авторами отмечается, что сорбция радионуклидов проходит крайне неравномерно и минеральный состав оказывает значительное влияние на характер распределения радионуклидов на поверхности об-

разцов пород. Например, в величину сорбции цезия значительный вклад вносят слоистые алюмосиликаты (биотит, мусковит и т.д.) [15]. Наименее эффективными сорбентами в случае Cs, Ra, Am и Pu являются кварц и полевые шпаты [13]. Наибольшей эффективностью в отношении сорбции Am обладает биотит, что было количественно подтверждено путем дробления цельного образца и измерения каждой минеральной фракции методом  $\gamma$ -спектрометрии [5]. Таким образом, сорбция радионуклида может контролироваться определенным минералом или группой минералов одного класса, присутствующими в породе.

Сорбционные свойств различных минералов по отношению к радионуклидам рассмотрены во многих работах. В табл. 1 представлены коэффициенты распределения ( $K_d$ ) для минералов, которые могут входить в состав пород НГМ участка «Енисейский».

Однако известно, что на значения  $K_d$  сильно влияют условия эксперимента, в том числе значения pH растворов, концентрация элемента в растворе, соотношение жидкой и твердой фазы (Ж/Т), удель-

**Таблица 2.** Удельная поверхность использованных для проведения сорбционных экспериментов образцов минеральных фаз (размер зерен <0.1 мм)

Классификация	Название минерала	Формула	Поверхность, м <sup>2</sup> /г
Каркасные силикаты	Кварц	SiO <sub>2</sub>	0.4
Слоистые силикаты	Мусковит	KAl <sub>2</sub> [AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> ](OH) <sub>2</sub>	12.3
	Биотит	K(Mg,Fe) <sub>3</sub> [Si <sub>3</sub> AlO <sub>10</sub> ](OH,F) <sub>2</sub>	4.9
Карбонаты	Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	0.2
Фосфаты	Гидроксиапатит(ГАП)	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	67.1
Оксиды (Fe-содержащие минералы)	Магнетит	FeO·Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3

ная поверхность сорбентов и их структура. Таким образом, на основании лишь значений  $K_d$ , полученных из различных валовых сорбционных экспериментов, сложно проанализировать конкурентную сорбционную способность минеральных фаз в конкретных условиях подземного захоронения. Для решения данной проблемы была предложена методика определения количественного параметра относительной эффективности сорбции (ОЭС) радионуклидов на минеральных фазах цельных образцов пород [50, 51]. На основании данных по ОЭС определяли вклад каждого минерала гетерогенной системы в удерживание U, Np, Pu, Am, Ra, Cs и выявляли закономерности сорбции радионуклидов на определенных минеральных фазах различных образцов участка «Енисейский». Для подтверждения полученных закономерностей сорбции радионуклидов в гетерогенных системах и получения параметров  $K_d$  с целью дальнейшего моделирования миграционного поведения радионуклидов необходимо рассмотреть мономинеральные системы в тех же условиях, в которых исследовались цельные образцы пород.

Данная работа направлена на изучение сорбционных свойств минеральных фаз, входящих в состав скальных пород зоны экзоконтакта НГМ участка «Енисейский», по отношению к Np, Pu, Am, Sr, Cs для получения параметров  $K_d$  и установления закономерностей сорбции радионуклидов на рассматриваемых минералах.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения валовых сорбционных экспериментов рассматривались минеральные фазы, входящие в состав пород участка «Енисейский» зоны

экзоконтакта НГМ и ранее установленные в работах [10, 13]. Поскольку выделение минеральных фаз непосредственно из исследуемых образцов пород участка «Енисейский» технически затруднено, нами были выбраны аналоги минеральных фаз, входящих в состав пород. Всего в работе было рассмотрено шесть минеральных фаз, некоторые из них были синтезированными (кварц, гидроксиапатит (ГАП), магнетит), остальные (мусковит, биотит, кальцит) имели природное происхождение. Для получения порошков выбранные минералы размалывали с использованием шаровой мельницы и выделяли фракцию с размером зерен меньше 0.1 мм. Характеристики минеральных фаз с точки зрения их классификации, а также значения удельной поверхности порошков минеральных фаз, определенные методом БЭТ, приведены в табл. 2.

Сорбционные эксперименты проводили при комнатной температуре ( $22 \pm 2^\circ\text{C}$ ) в пластиковой посуде в воздушной атмосфере. В качестве жидкой фазы использовали модельный раствор подземных вод. Раствор готовили путем добавления бентонита к дистиллированной воде в соотношении 1 г/л (бентонит из месторождения «10-й Хутор», Хакасия, Россия). Равновесие устанавливалось в течение недели, затем воду отделяли от осадка при центрифугировании (15000 об/мин) в течение 20 мин. Концентрация основных компонентов в модельном растворе (мг/л) была следующей: Ca<sup>2+</sup> 2.4, Mg<sup>2+</sup> 1.9, Na<sup>+</sup> 16.9, Al<sup>3+</sup> 6.8; Si<sup>4+</sup> 19.5. В соответствии с данными концентрациями ионная сила раствора составляла 0.01 моль/л. Далее к приготовленным модельным растворам по отдельности добавляли радионуклиды <sup>237,239</sup>Np, <sup>239,240</sup>Pu, <sup>241</sup>Am, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>137</sup>Cs с начальной концентрацией в растворе 10<sup>-9</sup> моль/л. Исходная удельная активность растворов (А, Бк/л) с метками <sup>239</sup>Np, <sup>240</sup>Pu, <sup>241</sup>Am, <sup>90</sup>Sr/<sup>90</sup>Y, <sup>137</sup>Cs составила

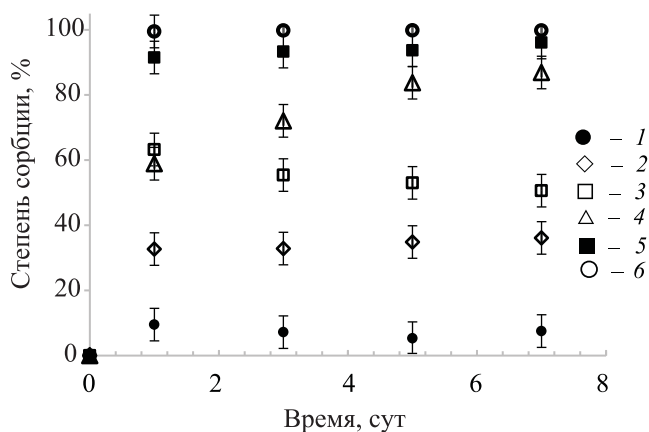


Рис. 1. Сорбция Np(IV/V) на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – мусковит, 3 – биотит, 4 – магнетит, 5 – кальцит, 6 – гидроксипатит. Ж/Т (мл/г) = 100, модельный раствор подземных вод, pH 7–8,  $I = 0.01$  М.

$1.3 \times 10^6$ ,  $2.2 \times 10^3$ ,  $3.3 \times 10^4$ ,  $4.5 \times 10^5$ ,  $3 \times 10^5$  соответственно. Значение pH растворов поддерживали в интервале 7–8 путем добавления растворов NaOH и HCl. Эксперименты проводились при соотношениях Ж/Т (объем жидкой фазы раствора/масса твердой фазы сорбента) 100 и 5000 мл/г. Достижение равновесия контролировали путем периодического отбора аликвот объемом 100–500 мкл из растворов. В случае Np отбор аликвот проводили в течение недели из-за короткого периода полураспада  $^{239}\text{Np}$ . В остальных случаях время отбора варьировали от суток до месяца/трех месяцев по мере наступления равновесия. Активность аликвот  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  измеряли по прошествии 20 сут для установления равновесия между  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$ . Содержание радионуклидов в растворах определяли методом жидкостно-сцинти-

лляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Canberra и Quantulus 1220, PerkinElmer).

Степень извлечения ( $R$ , %) радионуклидов рассчитывали исходя из следующего соотношения:

$$R = \frac{I_0 - I_t}{I_0},$$

где  $I_0$ , имп./мин – скорость счета радионуклида в исходном растворе;  $I_t$ , имп./мин – скорость счета радионуклида в растворе в момент времени  $t$ .

Для каждой минеральной фазы определяли коэффициенты распределения ( $K_d$ , мл/г) изученных радионуклидов исходя из следующего соотношения:

$$K_d = \frac{I_0 - I_\infty}{I_\infty} \cdot \frac{V}{m},$$

где  $I_0$ , имп./мин – скорость счета радионуклида в исходном растворе;  $I_\infty$ , имп./мин – скорость счета радионуклида в момент равновесия системы;  $V$ , мл – объем раствора;  $m$ , г – масса образца минерала, контактирующего с раствором.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате сорбционных экспериментов на порошках минералов были получены кинетические кривые сорбции радионуклидов Np(IV/V), Pu(IV/V), Am(III), Sr(II), Cs(I) (рис. 1–5). Полученные коэффициенты распределения приведены в табл. 3. На рис. 6 коэффициенты распределения Np(IV/V), Pu(IV/V), Am(III), Sr(II), Cs(I) на минеральных фазах по литературным данным (табл. 1)

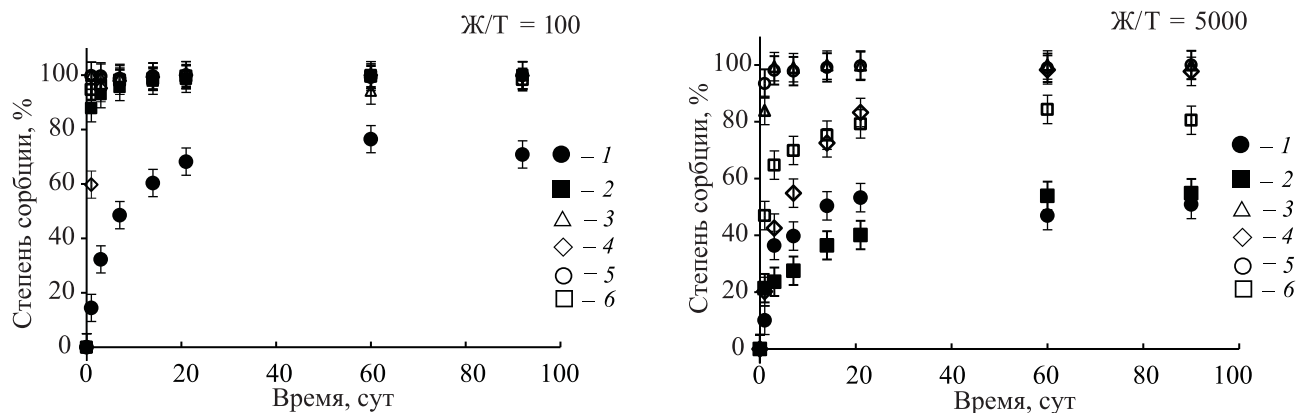


Рис. 2. Сорбция Pu(IV/V) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксипатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8,  $I = 0.01$  М.

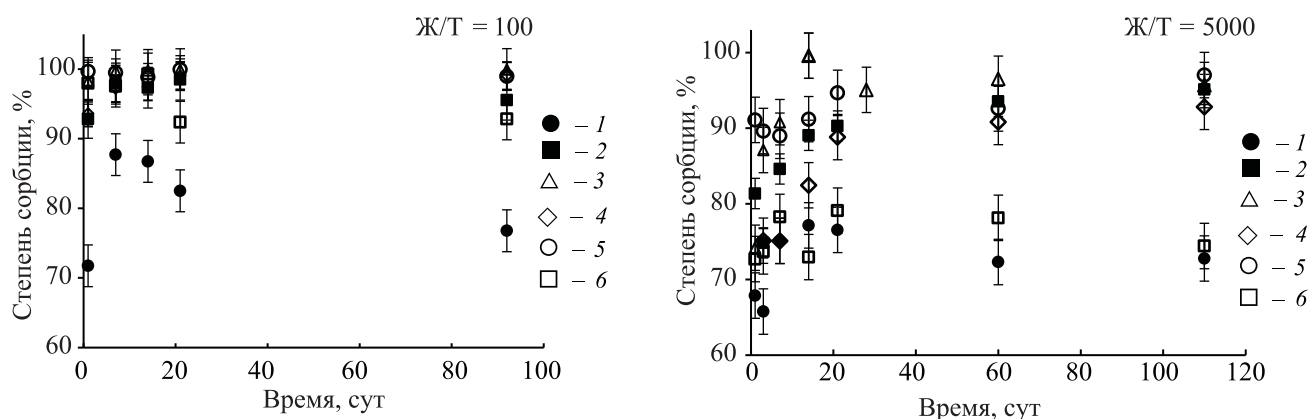


Рис. 3. Сорбция Am(III) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксиапатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8,  $I = 0.01$  М.

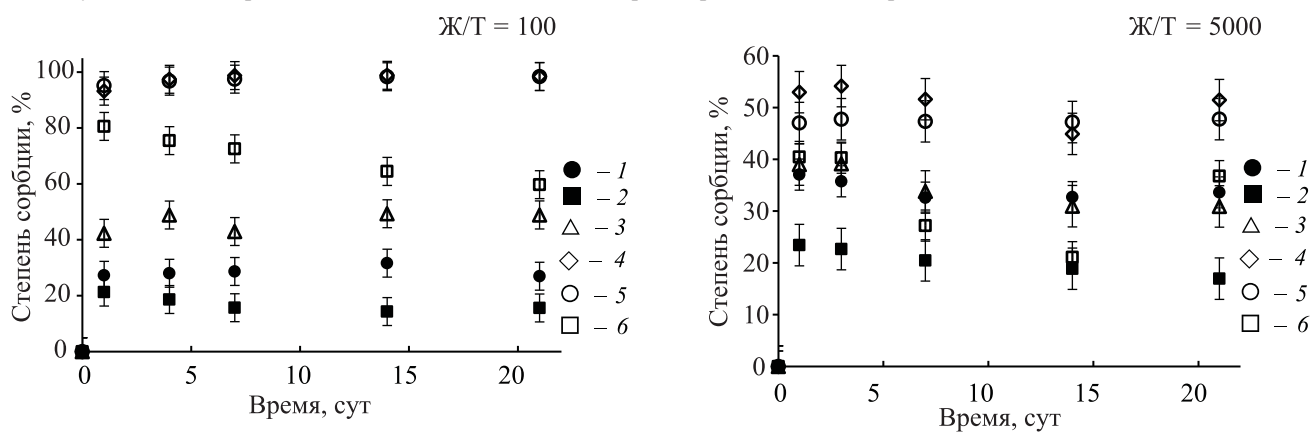


Рис. 4. Сорбция Sr(II) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксиапатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8,  $I = 0.01$  М.

сопоставлены со значениями, полученными в результате сорбционных экспериментов, по возможности при близких соотношениях Ж/Т.

При изучении кинетики сорбции нептуния, для которого характерной степенью окисления в заданных условиях является +5, отмечено, что практически для всех минералов равновесие достигается в течение недели, за исключением магнетита и биотита. Такое поведение, возможно, связано с медленным восстановлением нептуния в присутствии Fe(II)-содержащих минеральных фаз [52]. При этом в работе [53] авторы указывают на то, что Np(V) восстанавливается не в жидкой фазе, а на поверхности минерала. Исходя из данных кинетических кривых сорбции нептуния (рис. 1) была установлена различная сорбционная эффективность минеральных фаз. По эффективности сорбции нептуния минеральные фазы располагаются в следующем порядке:

гидроксиапатит > кальцит > магнетит > биотит > мусковит > кварц с соответствующими значениями  $K_d$ , мл/г:  $5.4 \times 10^4$ ,  $1.4 \times 10^3$ , 258, 125, 49, 8. Высокая сорбционная способность минералов групп фосфатов (ГАП) и карбонатов (кальцит) по отношению к нептунью объясняется образованием комплексов нептунил-ионов ( $\text{NpO}_2^+$ ) с анионами  $\text{PO}_4^{3-}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  на поверхности данных минералов [41, 54]. При сравнении значений  $K_d$  нептуния на минералах из сорбционных экспериментов со значениями  $K_d$  из литературных данных (рис. 6) можно отметить сходимость значений в пределах одного порядка для кварца и магнетита, в случае с апатитом значения практически совпадают. Стоит также подчеркнуть и то, что полученные данные по  $K_d$  из сорбционных мономинеральных экспериментов согласуются с ранее полученными данными по относительной эффективности сорбции (ОЭС) нептуния на минералах цельных образцов из работы [51], где мине-

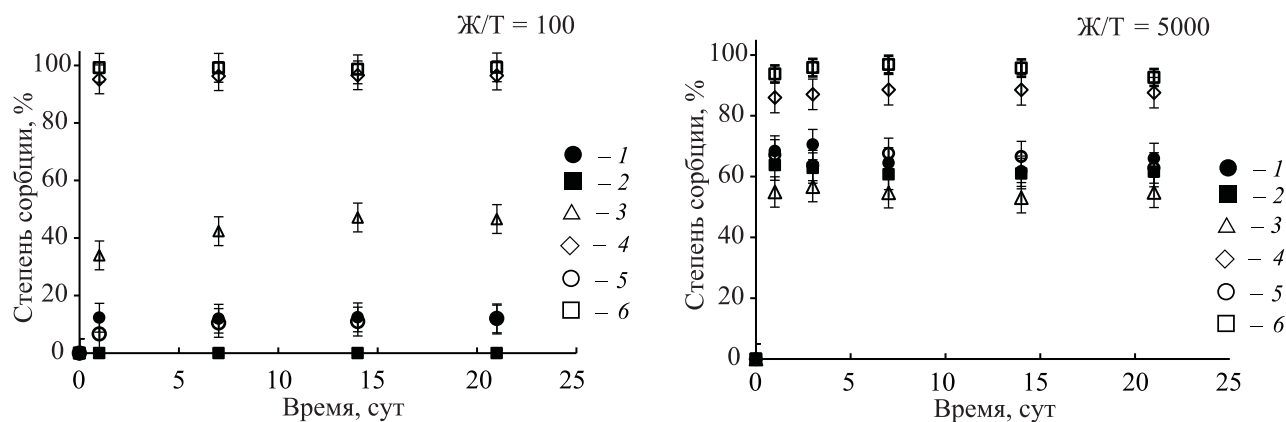


Рис. 5. Сорбция Cs(I) при различных соотношениях Ж/Т на минеральных фазах: 1 – кварц, 2 – кальцит, 3 – магнетит, 4 – мусковит, 5 – гидроксиапатит, 6 – биотит. Модельный раствор подземных вод, pH 7–8,  $I = 0.01$  М.

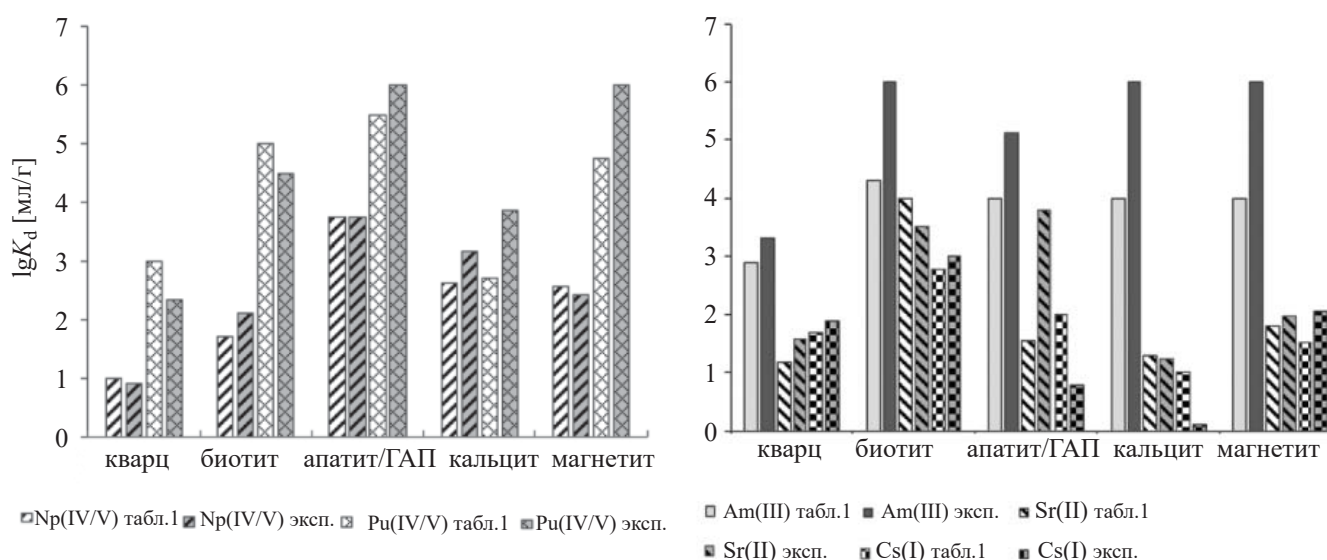
рал группы фосфатов – монацит является наиболее эффективной фазой по отношению к нептунью (ОЭС = 2.3), а биотит обладает средними сорбционными свойствами со значением ОЭС, равным 1.4.

В случае Pu и Am (рис. 2, 3) при соотношении Ж/Т 100 практически для всех минералов наблюдалась быстрая и количественная сорбция. Исключение составляет фаза кварца, которая оказалась менее эффективной по отношению к данным нуклидам, при этом в системе с Am сорбционное равновесие даже в течение 90 сут так и не было достигнуто. Таким образом, исходя из данных, полученных при соотношении Ж/Т 100, сделать вывод о различии сорбционных свойств сложно. Увеличение соотношения Ж/Т до 5000 позволило установить некоторые различия в поведении Pu и Am по отношению к различным минералам.

При соотношении Ж/Т 5000 (рис. 2) была отмечена разница в кинетике сорбции Pu на слоистых алюмосиликатах биотите и мусковите. Из полученных данных следует, что вначале сорбция на биотите проходит быстрее, чем на мусковите, затем по мере наступления равновесия сорбционная способность мусковита по отношению к Pu становится выше, чем у биотита, со значениями  $K_d$ , равными  $10^5$  и  $10^4$  мл/г соответственно (табл. 3). Преимущественными фазами сорбции Pu оказались гидроксиапатит и магнетит, для которых наблюдаются значения  $K_d$  порядка  $10^6$  мл/г. Наименьшей сорбционной способностью обладают кварц и кальцит ( $K_d = 10^3$  мл/г). Стоит отметить, что изначально при приготовлении водных растворов плутоний находился в степени окисления +5. Однако известно, что при взаимодействии Pu(V) с минералами про-

исходит его восстановление до Pu(IV) на поверхности твердых фаз [55, 56]. Таким образом, для Pu в системе возможно наличие двух степеней окисления. В целом полученные значения  $K_d$  Pu из мономинеральных экспериментов согласуются как с литературными данными (рис. 6), так и с данными по ОЭС из работы [57], где показано, что наиболее эффективными фазами по отношению к Pu являются Fe-содержащие минералы (магнетит, ильменит) и фосфаты (апатит). В случае слоистых минералов отмечена небольшая разница, по данным ОЭС [57] мусковит и биотит обладают средними сорбционными свойствами (ОЭС = 1.4–1.5) по отношению к Pu, тогда как значения  $K_d$  для биотита в мономинеральных экспериментах (рис. 6) могут достигать  $10^4$ – $10^5$  мл/г, что указывает на высокую эффективность сорбции, сравнимую с эффективностями для фосфатов (апатит/ГАП) и Fe-содержащего минерала магнетита.

Для Am увеличение соотношения Ж/Т до 5000 не является показательным (рис. 3), так как в данном случае количественная сорбция ( $K_d \sim 10^5$ ) америция характерна для всех минеральных фаз, за исключением биотита и кварца с коэффициентами  $10^4$  и  $10^3$  мл/г соответственно (табл. 3). На основании литературных данных (табл. 1) также сложно сделать вывод о наиболее эффективных минеральных фазах, сорбирующих Am, так как данный радионуклид в равной степени удерживается практически на всех минеральных группах, за исключением карбонатных силикатов (кварц, полевые шпаты). В то же время при изучении микрораспределения Am по минеральным фазам было установлено, что преимущественными фазами, удерживающими Am, яв-



**Рис. 6.** Сравнение полученных значений коэффициентов распределения Np(IV/V), Pu(IV/V), Am(III), Sr(II), Cs(I) на минеральных фазах (табл. 3) при соотношении Ж/Т 100 с литературными значениями (табл. 1).

ляются магнетит и апатит со значениями ОЭС, равными 2 [51, 57].

При изучении сорбции Sr в системах с различными соотношениями Ж/Т наблюдаются расхождения в сорбционных свойствах минералов (рис. 4). Степень сорбции Sr на кварце при соотношении Ж/Т 5000 резко возрастает по сравнению с сорбцией при соотношении Ж/Т 100. Стоит отметить, что для наиболее сорбционно-эффективных минеральных фаз – биотита и гидроксиапатита – значения  $K_d$  не изменяются в зависимости от соотношения Ж/Т и составляют порядка  $10^3$  мл/г (табл. 3). Высокая сорбционная эффективность данных минералов объясняется сорбцией по механизму ионного обмена, характерному для Sr, хотя авторы не исключают возможность реализации механизма комплексообразования на поверхности [58, 59]. Для осталь-

ных минеральных фаз значения  $K_d$  значительно увеличились при соотношении Ж/Т 5000 по сравнению с Ж/Т 100, что привело к схожим значениям  $K_d$  в случае биотита, кварца и магнетита (табл. 3). Таким образом, в случае Sr разница в сорбционных свойствах минеральных фаз более отчетливо наблюдается при соотношении Ж/Т 100. Также при сравнении значений  $K_d$  Sr, полученных из мономинеральных экспериментов при соотношении Ж/Т 100, с литературными данными (рис. 6) можно отметить, что практически для всех рассмотренных минеральных фаз значения  $K_d$  совпадают в пределах одного порядка, за исключением фосфата (апатита/ГАП).

Для Cs (рис. 5), как для Sr, наблюдается разница в сорбционных свойствах минеральных фаз при соотношениях Ж/Т 100 и 5000. Видно, что все значения степени сорбции при Ж/Т 5000 увеличились, в

**Таблица 3.** Коэффициенты распределения радионуклидов на минеральных фазах в модельных растворах подземных вод с pH 7–8,  $I = 0.01$  M, концентрация радионуклидов  $10^{-9}$  M

Минералы	$\lg K_d$ [мл/г]								
	Ж/Т = 100					Ж/Т = 5000			
	Np	Pu	Am	Sr	Cs	Pu	Am	Sr	Cs
Кварц	0.9	2.3	3.3	1.6	1.9	3	3.1	3.4	4
Мусковит	1.7	>6	6	3.8	3.4	5	4.7	3.7	4.6
Биотит	2.1	4.5	6	2.2	4	4.1	4	3.5	5.3
Кальцит	3.1	3.8	6	1.2	0	3.1	5	2.8	4
Гидроксиапатит	3.7	>6	5.1	3.8	0.8	6	5.2	3.8	4
Магнетит	2.4	>6	6	2	2.1	6	5	3.4	3.8

особенности для кварца, гидроксипатита, кальцита и магнетита, которые при соотношении Ж/Т 100 показали низкую сорбцию. Однако, несмотря на разницу в результатах при разных соотношениях Ж/Т, для цезия преимущественными фазами сорбции и в том, и в другом случае оказались слоистые алюмосиликаты мусковит и биотит со значениями  $K_d$   $10^3$ – $10^4$  мл/г (табл. 3), что также подтверждается данными по значениям ОЭС [51]. Данные минералы обладают кристаллографической слоистой структурой с наличием ионообменных центров, которые принимают непосредственное участие в сорбции цезия [60]. Достаточно быстрое достижение равновесия в системе также указывает на механизм ионного обмена (рис. 5). Как и в случае со Sr, для Cs при соотношении Ж/Т 100 наблюдается сходимость значений  $K_d$  из мономинеральных экспериментов с литературными значениями (рис. 6) практически для всех рассмотренных минеральных фаз. Исключение составляет фаза фосфата – апатита/ГАП, для которой значения  $K_d$  различаются на порядок, что скорее связано с различной природой исследуемых фосфатов. В наших исследованиях мы изучали синтетический ГАП, тогда как в литературе речь идет о природном минерале [30].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных данных по степени извлечения и коэффициентам распределения Np, Pu, Am, Sr, Cs на минеральных фазах проведен сравнительный анализ сорбционных свойства минералов, входящих в состав пород участка «Енисейский» зоны НГМ в условиях подземного захоронения. Для каждого радионуклида, за исключением Am, удалось установить наиболее эффективные минеральные фазы: для Np(V) – гидроксипатит и кальцит, для Pu(V) – гидроксипатит и магнетит, для Sr(II) – биотит и гидроксипатит, для Cs(I) – биотит и мусковит. Америций сорбировался количественно на всех минеральных фазах при различных соотношениях Ж/Т (100 и 5000 мл/г), за исключением биотита и кварца, поэтому установить преимущественные фазы в данном случае не удалось. В случае Pu увеличение соотношения Ж/Т до 5000 позволило установить разницу в сорбционных свойствах минералов, что, возможно, связано с различной сорбционной емкостью исследуемых минеральных фаз.

Полученные нами коэффициенты распределения исследуемых радионуклидов также хорошо согласуются с ранее полученными данными по относительной эффективности сорбции минералов цельных образцов пород.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 19-73-20051 (эксперименты по сорбции) и при выполнении государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН в части подготовки и характеристики минеральных фаз.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McKinley I.G., Russell A.W., Blaser P.C.* // *Radioact. Environ.* 2007. Vol. 9. P. 41.  
[https://doi.org/10.1016/S1569-4860\(06\)09003-6](https://doi.org/10.1016/S1569-4860(06)09003-6)
2. *Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste Specific Safety Guide.* Vienna: IAEA, 2011. P. 124.
3. *Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Капырин И.В., Медянцева Н.В., Шамина А.В.* Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО. М.: Комтехпринт, 2015. 208 с.
4. *Anderson E.B., Shabalev S.I., Savonenkov V.G., Lyubtseva E.F., Rogozin Yu.M.* // *MRS Online Proc. Library.* 1999. Vol. 556, N 3. P. 543.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-556-543>
5. *Anderson E.B., Rogozin Yu. M., Smirnova E.A., Bryzgalova R.V., Andreeva N.R., Malimonova S.I., Shabalev S.I., Fujiwara Ai, Tochiyama O.* // *Radiochemistry.* 2007 Vol. 49, N 3. P. 305.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362207030186>
6. *Андерсон Е.Б., Белов С.В., Камнев Е.Н., Колесников И.Ю., Лобанов Н.Ф., Морозов В.Н., Татарников В.Н.* Подземная изоляция радиоактивных отходов. М.: Горная книга, 2011. 592 с.
7. *Абрамов А.А., Большов Л.А., Дорофеев А.Н., Игин И.М., Казаков К.С., Красильников В.Я., Линге И.И., Трохов Н.Н., Уткин С.С.* // *Радиоактивные отходы.* 2020. Т. 10, № 1. С. 9.  
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-1-9-21>.



8. *Igin V., Krasilnikov V.* // MRS Adv. 2020. Vol. 5, N 5–6. P. 275.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2020.56>
9. *Кочкин Б.Т.* // Радиоактивные отходы. 2019. Т. 7, № 2. С. 76.  
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2019-2-76-91>
10. *Петров В.А., Полуэктов В.В., Хаммер Й.Р., Цулауф Г.* // Горный журн. 2015. № 10. С. 67.  
<https://doi.org/10.17580/gzh.2015.10.13>
11. *Demnitz M., Molodtsov K., Schymura S., Schiertz A., Muller K., Jankovsky F., Havlova V., Stumpf T., Schmidt M.* // J. Hazard Mater. 2022. Vol. 423. 127006.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127006>
12. *Yuan T., Schymura S., Bollermann T., Molodtsov K., Chekhonin P., Schmidt M., Stumpf T., Fischer C.* // Environ. Sci. Technol. 2021. Vol. 55, N 23. P. 15797.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.1c04413>
13. *Vlasova I., Petrov V., Kuzmenkova N., Kashtanov A., Petrov V., Poluektov V., Kalmykov S., Hammer J.* // MRS Adv. 2016. Vol. 1, N 61. P. 4061.  
<https://doi.org/10.1557/adv.2017.190>
14. *Петров В.Г., Власова И.Э., Кузьменкова Н.В., Калмыков С.Н.* // Горный журн. 2015. № 10. С. 84.  
<https://doi.org/10.17580/gzh.2015.10.15>
15. *Konevnik Yu.V., Zakharova E.V., Martynov K.V., Andryushchenko N.D., Proshin I.M.* // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 3. P. 313  
<https://doi.org/10.1134/S106636221703016X>
16. *Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M., Leskova P.G.* // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 192. P. 513.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.08.001>
17. *Bertetti F.P., Pabalan R.T., Turner D.R., Almendarez M.G.* // MRS Online Proc. Library. 1995. Vol. 412, N 4. P. 631.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-412-631>
18. *Allard B.* // Sorption of actinides in granitic rock: Report. Gothenburg: Chalmers Univ. of Technology. S-41296. P. 70.
19. *Moulin V., Stammose D.* // MRS Online Proc. Library. 1988. Vol. 127. P. 723.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-127-723>
20. *Allard B., Beall G.W.* // J. Environ. Sci. Health. Part A: Environ. Sci. Eng. 1979. Vol. 14, N 6. P. 507–518.  
<https://doi.org/10.1080/10934527909374895>
21. *Nemes Z., Nagy N.M., Komlósi A., Kónya J.* // Appl. Clay Sci. 2006. Vol. 32, N 3–4. P. 172.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.12.004>
22. *Muuri E., Ikonen J., Matara-aho M., Linberg A., Holgersson S., Voutilainen M., Siitari-Kauppi M., Martin A.* // Radiochim. Acta. 2016. Vol. 104, N 8. P. 575.  
<https://doi.org/10.1515/ract-2016-2574>
23. *Kónya J., Nagy N.M., Nemes Z.* // J. Colloid Interface Sci. 2005. Vol. 290, N 2. P. 350.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.04.082>
24. *Torstenfelt B., Rundberg R.S., Mitchell A.J.* // Radiochim. Acta. 1988. Vol. 44–45, N 1. P. 111.  
<https://doi.org/10.1524/ract.1988.4445.1.111>
25. *Allard B., Kipatsi H., Liljenzin J.O.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1980. Vol. 42, N 7. P. 1015.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(80\)80394-0](https://doi.org/10.1016/0022-1902(80)80394-0)
26. *Allard B., Beall G.W., Krajewski T.* // Nucl. Technol. 1980. Vol. 49, N 3. P. 474.  
<https://doi.org/10.13182/NT80-A17695>
27. *Rajec P., Macásek F., Misaelides P.* // Natural Microporous Materials in Environmental Technology: vol. 362 of NATO Science Ser. Dordrecht: Springer, 1999. P. 353.  
[https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5\\_25](https://doi.org/10.1007/978-94-011-4499-5_25)
28. *Ishihara Y., Mimura H., Akiba K.* // J. Nucl. Sci. Technol. 1991. Vol. 28, N 2. P. 144.  
<https://doi.org/10.1080/18811248.1991.9731333>
29. *Marinin D.V., Brown G.N.* // Waste Manag. 2000. Vol. 20, N 7. P. 545.  
[https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00017-9)
30. *Andryushchenko N.D., Safonov A.V., Konevnik Y.V., Kondrashova A.A., Proshin I.M., Zakharova E.V., Babich T.L., Ivanov P.V.* // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 4. P. 414.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362217040154>
31. *Elizondo N.V., Ballesteros E., Kharisov B.I.* // Appl. Radiat. Isot. 2000. Vol. 52, N 1. P. 27.  
[https://doi.org/10.1016/S0969-8043\(99\)00110-4](https://doi.org/10.1016/S0969-8043(99)00110-4)
32. *Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г.* Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
33. *Söderlund M., Ervanne H., Muuri E., Lehto J.* // Geochem. J. 2019. Vol. 53, N 4. P. 223.  
<https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0561>
34. *Grutter A., Von Gunten H.R., Rossler E.* // Clays Clay Miner. 1986. Vol. 34, N 6. P. 677.  
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1986.0340609>
35. *Nagasaki S., Riddoch J., Saito T., Goguen J., Walker A., Yang T.T.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 313, N 1. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-017-5290-2>
36. *Marsac R., Banik N.L., Lützenkirchen J., Marquardt C.M., Dardenne K., Schild D., Rothe J., Diascorn A., Kupcik T., Schafer T., Geckeis H.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. Vol. 152. P. 39.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.12.021>

37. Banik N.L., Marsac R., Lützenkirchen J., Diascorn A., Bender Kerstin, Marquardt C.M., Geckeis H. // Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 50, N 4. P. 2092.  
<https://doi.org/10.1021/acs.est.5b05129>
38. Degueldre C., Ulrich H.J., Silby H. // Radiochim. Acta. 1994. Vol. 65, N 3. P. 173.  
<https://doi.org/10.1524/ract.1994.65.3.173>
39. Bradbury M.H., Baeyens B. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. Vol. 73, N 4. P. 1004.  
<https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.016>
40. Rajec P., Mátel L., Orechovská J., Sucha J., Novak I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996. Vol. 208, N 2. P. 477–486.  
<https://doi.org/10.1007/BF02040065>
41. Moore R.C., Holt K., Zhao H., Hasan A., Awwad N., Gasser M., Sanchez C. // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91, N 12. P. 721.  
<https://doi.org/10.1524/ract.91.12.721.23417>
42. Moore R.C., Gasser M., Awwad N., Holt K.C., Salas F.M., Hasan A., Hasan M.A., Zhao H., Sanchez C.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2005. Vol. 263, N 1. P. 97.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-005-0019-z>
43. Heberling F., Brendebach B., Bosbach D. // J. Contam. Hydrol. 2008. Vol. 102, N 3–4. P. 246.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2008.09.015>
44. Zavarin M., Roberts S., Hakem N., Sawvel A.M., Kersting A.B. // Radiochim. Acta. 2005. Vol. 93. P. 93.  
<https://doi.org/10.1524/ract.93.2.93.59413>
45. Bellenger J.P., Staunton S. // J. Environ. Radioact. 2008. Vol. 99, N 5. P. 831.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2007.10.010>
46. Tochiyama O., Endo S., Inoue Y. // Radiochim. Acta. 1995. Vol. 68, N 2. P. 105.  
<https://doi.org/10.1524/ract.1995.68.2.105>
47. Powell B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M. // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38, N 22. P. 6016.  
<https://doi.org/10.1021/es049386u>
48. Pablo J., Rovira M., Giménez J., Cases I., Clarens F. // MRS Online Proc. Library. 2008. Vol. 1107, N 1. P. 593.  
<https://doi.org/10.1557/PROC-1107-593>
49. Todorovic M., Milonjic S.K., Comor J.J., Gal I.J. // Sep. Sci. Technol. 1992. Vol. 27, N 5. P. 671.  
<https://doi.org/10.1080/01496399208018910>
50. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Kalmykov S.N., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J. // Perspect. Sci. 2019. Vol. 12. 100406.  
<https://doi.org/10.1016/j.pisc.2019.100406>
51. Petrov V.G., Vlasova I.E., Rodionova A.A., Yapaskurt V.O., Korolev V.V., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J., Kalmykov S.N. // Appl. Geochem. 2019. Vol. 100. P. 90.  
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.11.007>
52. Bidoglio G., Avogadro A., De Plano A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. Vol. 50. P. 709.  
<https://doi.org/10.1557/proc-50-709>
53. Nakata K., Nagasaki S., Tanaka S., Sakamoto Y., Tanaka T., Ogawa H. // Radiochim. Acta. 2002. Vol. 90. P. 665.  
[https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11\\_2002.665](https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.665)
54. Heberling F., Scheinost A.C., Bosbach D. // J. Contam. Hydrol. 2011. Vol. 124. P. 50.  
<https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.02.002>
55. Sanchez A.L., Murray J.W., Sibley T.H. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49, N 11. P. 2297.
56. Keeney-Kennicutt W.L., Morse J.W. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. Vol. 49, N 12. P. 2577–2588.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90127-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90127-9)
57. Rodionova A.A., Petrov V.G., Vlasova I.E., Yapaskurt V.O., Kalmykov S.N., Petrov V.A., Poluektov V.V., Hammer J., Kalmykov S.N. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, N 1. P. 37.
58. Lee S.S., Fenter P., Park C., Sturcchio N.C., Nagy K.L. // Langmuir. 2010. Vol. 26, N 22. P. 16647.  
<https://doi.org/10.1021/la1032866>
59. Lazić S., Vuković Z. // J. Radioanal. Nucl. Chem. Articles. 1991. Vol. 149, N 1. P. 161.  
<https://doi.org/10.1007/BF02053724>
60. McKinley J.P., Zachara J.M., Heald S.M., Dohnalkova A., Newville M.G., Sutton S.R. // Environ. Sci. Technol. 2004. Vol. 38, N 4. P. 1017.  
<https://doi.org/10.1021/es034569m>