



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 621.039.75

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10995

Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода

Екатерина Александровна Тюпина¹✉, Артем Викторович Прядко¹

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, tk1972@mail.ru✉

Аннотация. Задачами настоящей работы является разработка сорбента для радиоактивного иода в анионных формах на основе бентонитовой глины с нанесённым на поверхность хлоридом серебра и исследование его устойчивости в агрессивных средах. В представленной работе наносили хлорид серебра на поверхность бентонита осаждением из раствора хлорида диамина серебра при его выпаривании. Образование хлорида серебра подтверждали, исследуя образец модифицированного бентонита методом рентгенофазового анализа. Изучение поверхностных свойств природного и модифицированного бентонита методом низкотемпературной адсорбции газов показало, что хлорид серебра осаждается преимущественно в пространстве микропор, что затрудняет вымывание нанесённого серебра, а также приводит к устойчивости сорбента к действию света. Методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии получены данные о распределении хлорида серебра на поверхности бентонита. Исследовали сорбцию микроколичеств ¹³¹I в форме иодид-анионов из дистиллированной воды образцами природного и модифицированного бентонита. Для обоих образцов бентонита сорбционное равновесие устанавливалось в течение 1 часа, однако равновесная степень сорбции иода на бентоните с нанесённым хлоридом серебра составила 99±14%, в то время как на природном бентоните – всего 32±13%. Как показали исследования устойчивости разработанного материала, в дистиллированной воде и модельном растворе подземных вод Нижнеканского кристаллического массива вымывается не более 10% от нанесённого на сорбент серебра, доля растворённого серебра в 1М растворах нитрата и сульфата калия – 25 и 27% соответственно, около 40% серебра растворяется в растворах азотной кислоты, при этом зависимости доли растворённого серебра от концентрации кислоты не обнаружено. Таким образом, даже при воздействии агрессивных сред, которые не допускаются проектами хранилищ РАО, полного вымывания нанесённого серебра не происходит, что подтверждает сохранение эксплуатационных свойств разработанного сорбента. В результате исследования получен сорбент на основе бентонитовой глины с иммобилизованным на его поверхность хлоридом серебра, продемонстрированы высокая степень и скорость сорбции иода-131 в форме иодид-анионов, а также высокая устойчивость сорбента в агрессивных средах.

Ключевые слова: бентонит, радиоактивные отходы, иод, сорбция, хлорид серебра.

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект №22-29-00607 «Разработка серебросодержащих сорбентов на основе бентонита для фиксации анионных форм радиоактивного иода в хранилищах радиоактивных отходов».

Для цитирования: Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 74-85. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10995>

Original article

Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species

Ekaterina A. Tyupina¹✉, Artem V. Pryadko¹

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, tk1972@mail.ru ✉

© Тюпина Е. А., Прядко А. В., 2023



Abstract. The objectives of this study were the development of a sorbent for radioactive iodine in anionic forms based on bentonite clay with silver chloride deposited on the surface and the investigation of its stability in aggressive media. In the presented study, silver chloride was applied to the surface of bentonite by precipitation from a silver diamine chloride solution during evaporation. The formation of silver chloride was confirmed by examining a sample of modified bentonite by X-ray phase analysis. The study of the surface properties of natural and modified bentonite using the low-temperature adsorption of gas showed that silver chloride is deposited mainly in the space of micropores, which complicates the washing out of the deposited silver, and also leads to the stability of the sorbent to the action of light. Scanning electron microscopy and energy-dispersive spectroscopy were used to obtain data on the distribution of silver chloride on the surface of bentonite. The sorption of microquantities of ^{131}I in the form of iodide anions from distilled water with samples of natural and modified bentonite was investigated. For both bentonite samples, the sorption equilibrium was established within 1 hour; however, the equilibrium degree of iodine sorption on bentonite with applied silver chloride was $99\pm 14\%$, while on natural bentonite it was only $32\pm 13\%$. Studies of the stability of the developed material, in distilled water and a model solution of groundwater of the Nizhnekansky crystalline massif demonstrated, that not more than 10% of the silver deposited on the sorbent was washed out, the proportion of dissolved silver in 1 M solutions of potassium nitrate and sulphate was 25 and 27%, respectively, about 40% of silver was dissolved in nitric acid solutions, the dependence of the proportion of dissolved silver on the acid concentration was not revealed. Thus, even under the influence of aggressive environments, which are not allowed by RW storage projects, the applied silver was not completely washed out, which confirms the preservation of the operational properties of the developed sorbent. As a result of the study, a sorbent based on bentonite clay with silver chloride immobilized on its surface was obtained, a high degree and rate of sorption of iodine-131 in the form of iodide anions, as well as a high stability of the sorbent in aggressive environments were demonstrated.

Keywords: bentonite, radioactive waste, iodine, sorption, silver chloride.

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation, project No. 22-29-00607 "Development of silver-containing sorbents based on bentonite for the fixation of anionic forms of radioactive iodine in radioactive waste storages."

For citation: Тупина Е.А., Прыадко А.В. Bentonite-based sorbent modified with silver chloride with precipitation technique for capturing anionic radioiodine species. *Sorbtionnyye i khromatograficheskie protsessy*. 2023. 23(1): 74-85. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10995>

Введение

Одним из основных продуктов деления ^{235}U , образующимся при эксплуатации ядерных реакторов, является ^{129}I , представляющий высокую радиэкологическую опасность для биосферы ввиду большого периода полураспада (15.7 млн. лет), мобильности в окружающей среде и способности накапливаться в щитовидной железе [1]. В процессе переработки отработавшего ядерного топлива ^{129}I переходит в газовую фазу, откуда с помощью содощелочных скрубберов происходит его улавливание и перевод в анионные формы I^- и IO_3^- , в которых радиоидод включается в состав образующихся радиоактивных отходов (РАО) [2].

В настоящий момент в России для окончательной изоляции РАО ведётся создание приповерхностных и глубинного хранилищ, необходимым компонентом которых являются инженерные барьеры безопасности (ИББ), в том числе буфер-

ные материалы, подстилающие и покрывающие экраны, предназначенные для изоляции упаковок РАО от природных вод и предотвращения миграции радионуклидов в окружающую среду в случае разрушения контейнеров и консервирующих матриц отходов. В качестве материала для создания различных типов ИББ особенно перспективны бентонитовые глины, обладающие высокими гидроизоляционными свойствами и способные сорбировать радионуклиды, находящиеся в катионных формах [3-7], однако, представленный анионными формами радиоидод свободно диффундирует сквозь бентонитовые барьеры [8]. Включение в состав ИББ некоторого количества сорбента для анионов иода, позволит предотвратить миграцию этого радионуклида за пределы пунктов захоронения РАО.

Теоретическая часть

Известно, что для сорбции радиоактивного иода в анионных формах иссле-

дуются неорганические материалы, содержащие железо, медь, серу, висмут, серебро [9], а также слоистые двойные гидроксиды и органоглины [10]. Наиболее эффективны модифицированные серебром пористые материалы, локализирующие иод в виде нерастворимых в воде иодида и иодата серебра. Так, в работе [11] показано, что бентонит, межслоевое пространство которого на 75% насыщено катионами серебра Ag^+ , обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к хлорид- и иодид-анионам, при этом сорбционное равновесие устанавливается в течение нескольких минут. При этом катионы серебра могут вымываться из межслоевого пространства при воздействии жидких сред с высокой ионной силой, что может привести к полной потере модифицированным бентонитом сорбционных свойств по отношению к галогенид-анионам. В работе [12] исследовано нанесение металлического серебра в количестве 7-32 масс.% на поверхность инертных пористых материалов, таких как активированные угли, молекулярные сита, диатомиты и ионообменные смолы, полученные материалы позволяют достичь степени сорбции иода 20-80%, при этом большая часть иода сорбируется в течение первых двух часов. Исследование сорбента AgAerog , представляющего собой силикагель с равномерно распределённым в поровом пространстве серебром в количестве 35.5 масс.%, показало его высокую эффективность и селективность для сорбции иодид-анионов [13]. Несмотря на это, использование серебра в форме металла в составе сорбента нецелесообразно, так как для взаимодействия металлического серебра с иодид-ионами необходимы окислительные условия и кислая среда [14].

Более перспективным для фиксации анионных форм иода представляется хлорид серебра, взаимодействующий с иодид-ионами с образованием иодида серебра ввиду того, что константа растворимости иодида серебра ($K_s(\text{AgI})=8.52 \cdot 10^{-17}$)

значительно меньше константы растворимости хлорида серебра ($K_s(\text{AgCl})=1.77 \cdot 10^{-10}$). Степень сорбции иода на AgCl в нейтральной и щелочной среде достигает 90-95%, но для достижения сорбционного равновесия требуется несколько суток [15], что объясняется низкой удельной площадью поверхности хлорида серебра. Очевидно, что для решения этой проблемы возможно нанесение хлорида серебра на материалы с развитой поверхностью. Так, в работе [16] получали активированный уголь, содержащий хлорид серебра, пропуская через производящийся промышленно серебрясодержащий активированный уголь 2М соляную кислоту HCl в течение 8 часов. Полученный сорбент обладал высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам, а нанесённый хлорид серебра оказался практически не подверженным растворению как в кислой, так и щелочной среде. При этом следует отметить, что использование сорбентов на основе активированного угля в составе ИББ нецелесообразно ввиду низкой механической прочности активированного угля и, как следствие, недолговечности сорбента.

В работах [17-19] достаточно широко исследована модификация хлоридом серебра различных неорганических пористых материалов с целью получения антибактериальных агентов, однако по очевидным причинам сорбционные свойства модифицированных материалов по отношению к радиоiodу не исследовались. В работе [17] исследовано нанесение на бентонит хлорида, бромид и иодида серебра осаждением из суспензии глины в растворе нитрата серебра соляной кислотой, цетилтриметиламмония бромидом и иодидом калия соответственно. В исследовании [18] наносили хлорид серебра на мезопористый диоксид кремния, пропитывая его раствором нитрата серебра с последующей промывкой, сушкой и воздействием сухого хлороводорода. В ра-



боте [19] получали мезопористый диоксид кремния, содержащий AgCl, синтезом диоксида кремния и хлорида серебра в одной реакционной смеси.

Методики, основанные на одновременном синтезе хлорида серебра и материала основы (например, [19]), к бентонитовой глине неприменимы. При выборе способа нанесения хлорида серебра на бентонит необходимо учесть наличие его развитой внутренней поверхности, площадь которой превышает площадь внешней [20]. Использование методики, описанной в работе [17], может привести к осаждению хлорида серебра только на внешней поверхности бентонита. Методика, описанная в работе [18], позволяет добиться осаждения хлорида серебра во всём поровом пространстве, но её существенным недостатком является использование высокотоксичного газообразного хлороводорода. Достичь проникновения хлорида серебра вглубь частиц бентонита более простым и безопасным способом возможно при распределении серебра по всему объёму частиц бентонита в процессе его набухания и последующем протекании реакции осаждения хлорида серебра внутри частиц бентонита без внесения реактивов, подобно тому как это было осуществлено в разработанной нами ранее методике нанесения на поверхность бентонита металлического серебра [21].

Следует отдельно отметить, что важным аспектом эксплуатации сорбентов в составе ИББ является их устойчивость к различным воздействиям, способным привести к разрушению материала. Проведенные ранее исследования показали, что сам бентонит устойчив к воздействию агрессивных сред, как щелочных, так и кислотных [22-27], однако авторы [16, 28] обращают внимание на возможность вымывания нанесённых соединений серебра, что также приводит к существенному снижению эксплуатационных свойств сорбента. Например, согласно

исследованию [16], металлическое серебро, нанесённое на поверхность пористых материалов, в отличие от AgCl, легче подвержено вымыванию: уже в слабощелочных средах (pH=4.5-5) всё серебро в форме металла вымывается, в то время как серебро в форме хлорида в этих же условиях подвержено вымыванию в значительно меньшей степени.

Учитывая вышесказанное, задачами данной работы являлась разработка сорбента для радиоактивного иода в анионных формах на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, и исследование его устойчивости в агрессивных средах.

Экспериментальная часть

Исследовали нанесение хлорида серебра на поверхность бентонита месторождения Зырянское (Курганская обл., Россия) в количестве 7 масс.% по серебру от массы навески породы. Исследуемый бентонит представлен частицами размером от 0.5 до 26 мкм, большинство частиц имеет размер 21.3 мкм.

Для нанесения хлорида серебра готовили раствор, объём которого был равен водоёмкости навески бентонита с небольшим избытком. Навеску нитрата серебра AgNO₃, соответствующую заданному содержанию хлорида серебра, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды осаждали хлорид серебра AgCl стехиометрическим количеством хлорида калия и добавляли по каплям концентрированный раствор аммиака NH₃ до растворения выпавшего осадка. Навеску бентонита пропитывали полученным раствором в течение 24 часов для полного набухания породы, после чего сушили в сушильном шкафу при 90°C в течение 12 часов и измельчали. Образование хлорида серебра подтверждали, исследуя полученный материал методом рентгенодифракционного анализа при использовании дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия).

Поверхностные характеристики природного и модифицированного бентонита исследовали с помощью установки Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, США). Адсорбция проводилась при температуре жидкого азота (77.35 К). Адсорбентом служил азот с чистотой 99.999%, для калибровки объёма измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99.9999%). Расчёт удельной поверхности проводился методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30. Размер пор определяли по методу моделирования теории функциональной плотности (DFT), параметры микропористости – по методу Halsey в программном продукте Quantachrome. Образцы предварительно просушивали в вакуумной установке при 100°C в течение 8 часов.

Распределение хлорида серебра на поверхности бентонита исследовали методом сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) на сканирующем электронном микроскопе Vega 3 (Tescan, Чехия).

Для определения сорбционной способности полученного материала исследовали сорбцию микроколичеств ^{131}I в форме иодид-анионов из дистиллированной воды образцами природного и модифицированного бентонита при комнатной температуре и соотношении Т:Ж = 1:100. Исходная удельная активность жидкой фазы составляла $2 \cdot 10^3$ Бк/см³. Через 1, 2, 4, 6 и 24 часа после начала эксперимента взвесь центрифугировали при 8000 об/мин в течение 10 минут, отбирали 2 см³ пробу жидкой фазы, определяли скорость счёта ^{131}I в пробе с помощью гамма-спектрометра «Мультирадгамма» (НТЦ «Амплитуда», Россия) и рассчитывали степень сорбции радиоиода S , % по уравнению (1):

$$S = 100\% \cdot (I_0 - I) / I_0 \quad (1)$$

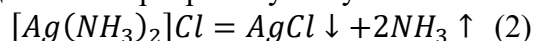
где I – скорость счёта ^{131}I в отобранной пробе жидкой фазы, I_0 – скорость счёта

^{131}I в пробе жидкой фазы, отобранной до начала эксперимента.

Для определения устойчивости разработанного материала в различных возможных условиях эксплуатации при изоляции РАО, на образцы бентонита с нанесённым хлоридом серебра воздействовали в течение 24 часов при соотношении Т:Ж = 1:10 дистиллированной водой; модельным раствором подземных вод Нижнеканского кристаллического массива ($1.40 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ Na^+ , $1.15 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ K^+ , $1.62 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Mg^{2+} , $5.99 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Ca^{2+} , $7.14 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ Cl^- , $7.14 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ SO_4^{2-} , $1.40 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ HCO_3^- (далее – модельный раствор НКМ) [29]; 1 М растворами нитрата и сульфата калия, а также 1-3 М растворами азотной кислоты. После чего определяли содержание ионов серебра в жидкой фазе титрованием по методу Фольгарда [30] и рассчитывали долю растворённого серебра.

Обсуждение результатов

На рентгеновской дифрактограмме полученных образцов бентонита, приведенной на рисунке 1, видны отчётливые рефлексы хлорида серебра AgCl , что подтверждает образование данного соединения на бентоните. Раствор, которым пропитывали бентонит, содержал растворимый хлорид диамина серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, который в процессе набухания бентонита распределился по всему объёму частиц бентонита. Сушка привела к выпариванию аммиака и образованию хлорида серебра, осаждавшегося на поверхности глины, как показано в уравнении (2). При этом рефлексы других соединений серебра отсутствуют.



Поверхностные характеристики исследованных материалов приведены в таблице 1. По приведённым данным видно, что после нанесения хлорида серебра более, чем в три раза, снижается удельная площадь поверхности бентонита, а объём порового пространства – примерно вдвое.

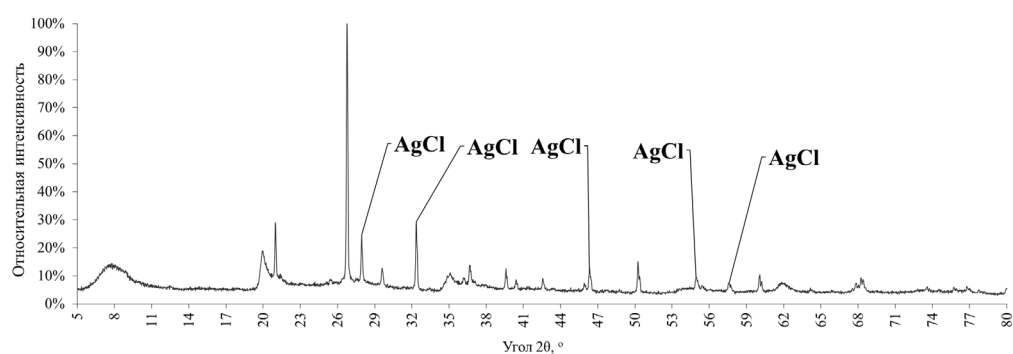


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма бентонита с нанесённым хлоридом серебра.
 Fig. 1. X-ray diffraction pattern of bentonite with deposited silver chloride

Таблица 1. Поверхностные характеристики природного и модифицированного бентонита.
 Table 1. Surface characteristics of natural and modified bentonite.

Метод	ВЕТ	DFT	Т-метод Halsey			
			Объем микропор, см ³ /г	Площадь поверхности S, м ² /г		
Образец	Удельная площадь поверхности S, м ² /г	Объем пор см ³ /г/средний размер пор, нм		микропор	остальная	суммарная
Природный бентонит	76	0.078/1.564	0.027	50	26	76
Бентонит с AgCl	23	0.041/3.775	0.004	5	18	23

При этом площадь поверхности микропор уменьшается более, чем в десять раз, объем микропор снижается более, чем в пять раз. Таким образом, можно предположить, что осаждение хлорида серебра происходит преимущественно в пространстве микропор, что и приводит к их закупориванию. На закупоривание преимущественно микропор указывает и то, что средний размер пор в процессе модификации бентонита увеличивается примерно в 2.4 раза. Важно отметить, что осаждение хлорида серебра преимущественно в микропорах затрудняет возможное вымывание нанесённого серебра в процессе эксплуатации сорбента, а также обуславливает устойчивость разработанного сорбента к действию света: согласно исследованию [18], все стадии реакции восстановления хлорида серебра на свету в поровом пространстве затруднены, вследствие чего данный процесс не протекает, несмотря на высокую удельную поверхность нанесённых частиц серебра.

Результаты исследования полученного сорбента методом СЭМ-ЭДС приведены на рисунке 2. Из данных рентгеновского картирования отмечено наличие в составе частиц модифицированного бентонита серебра и хлора, при этом распределение данных элементов на поверхности бентонита совпадает, что подтверждает образование хлорида серебра в процессе модификации. Отметим, что разработанная нами ранее методика нанесения серебра в форме металла [21] позволяет достичь более равномерного распределения серебра на поверхности бентонита, а нанесённое серебро затем может быть сравнительно легко переведено в требуемую химическую форму [31].

По результатам исследования сорбционных свойств природного и модифицированного бентонита (рисунок 3) показана высокая сорбционная способность модифицированного бентонита. Для всех исследованных образцов бентонита сорбционное равновесие устанавливалось в

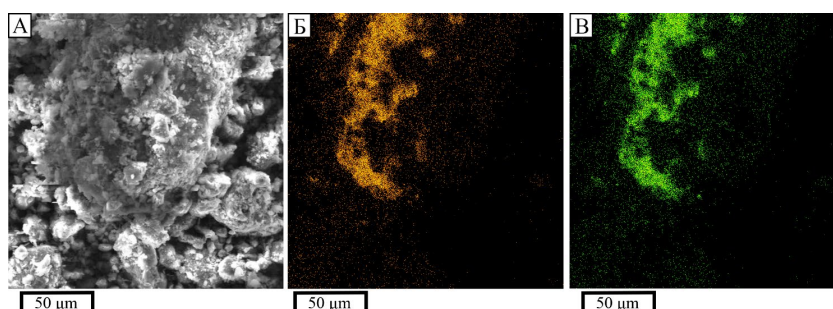


Рис. 2. Микрофотография модифицированного бентонита (А), рентгеновское картирование серебра (Б) и хлора (В) области, показанной на рисунке 2А.

Fig. 2. Micrograph of modified bentonite (A), X-ray mapping of silver (B) and chlorine (C) of the area shown in Figure 2A.

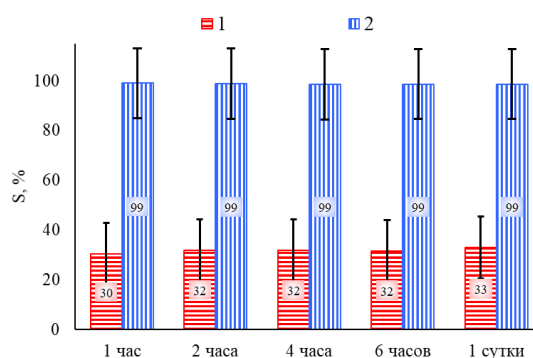


Рис. 3. Сорбция иода бентонитами: 1 – природный бентонит, 2 – бентонит с нанесённым на поверхность AgCl.

Fig. 3. Sorption of iodine by bentonites: 1 – natural bentonite, 2 – bentonite with AgCl deposited on the surface.

течение 1 часа, однако равновесная степень сорбции иода на бентоните с нанесённым хлоридом серебра составила $99 \pm 14\%$, в то время как на природном бентоните – всего $32 \pm 13\%$. Следует отметить, что полученный сорбент на основе бентонита с нанесённым хлоридом серебра по своим сорбционным свойствам не уступает разработанному ранее сорбенту AgAero [13], при этом отличаясь от него в 5 раз меньшим содержанием серебра.

Особое внимание в работе было уделено исследованию устойчивости полученного сорбента в средах, имитирующих различные возможные условия эксплуатации при хранении или захоронении РАО. Как видно из данных таблицы 2, как в дистиллированной воде, так и модельном растворе НКМ растворяется не более 10% от нанесённого на сорбент серебра, а в 1 М растворах нитрата и сульфата калия доля растворённого серебра

оказалась выше и составила 25 и 27% соответственно. Таким образом, нанесённое серебро при воздействии растворов электролитов преимущественно остаётся на поверхности бентонита, при этом сорбент более устойчив в средах с низкой ионной силой.

Также было исследовано воздействие на сорбент азотнокислых сред в качестве наиболее агрессивных. Следует отметить, что в проектах хранилищ РАО возникновение подобных условий исключено. Установлено, что около 40% серебра растворяется в растворах азотной кислоты, при этом зависимости доли растворённого серебра от концентрации кислоты не обнаружено. Таким образом, даже при воздействии агрессивных сред вымывания всего количества нанесённого хлорида серебра не происходит, что подтверждает сохранение эксплуатационных свойств разработанного сорбента.

Таблица 2. Растворение нанесённого хлорида серебра в различных средах.

Table 2. Dissolution of applied silver chloride in various media.

Воздействие	Доля растворённого серебра, % от количества нанесённого
Дистиллированная вода	9.94
Модельный раствор НКМ	9.19
1М раствор KNO ₃	24.85
1М раствор K ₂ SO ₄	26.81
1М азотная кислота HNO ₃	39.56
2М азотная кислота HNO ₃	41.13
3М азотная кислота HNO ₃	41.12

Заключение

В результате исследования получен сорбент на основе бентонитовой глины с иммобилизованным на его поверхность хлоридом серебра и исследована его сорбционная способность по отношению к радиоiodу. Продемонстрированы высокая степень и скорость сорбции сорбентом иода в форме иодид-анионов, а также более высокая устойчивость нанесённого серебра в агрессивных средах, чем в случае сорбентов, содержащих металличе-

ское серебро. Можно заключить, что полученный перспективный сорбент в составе ИББ пунктов окончательной изоляции РАО будет способен предотвращать миграцию радиоактивного иода в окружающую среду.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье

Список литературы

1. Neeway J.J., Kaplan D.I., Bagwell C.E. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites // *Sci. Tot. Environ.* 2019. Vol. 691. P. 466-475.
2. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review // *J. of Nuclear Mat.* 2016. Vol. 470. P. 307-326.
3. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. *Обращение с радиоактивными отходами*. М. РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 188 с.
4. Крупская В.В., Закусин С.В., Лехов В.А. и др. Изоляционные свойства бентонитовых барьерных систем для захоронения РАО в Нижнеканском массиве // *Радиоактивные отходы*. 2020. № 1 (10). С. 35-55.
5. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных

отходов // *Горный журнал*. 2016. №2. С. 81-87.

6. Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Appl. Geochem.* 2017. Vol. 87. P. 167-175.

7. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite // *Sci. Tot. Environ.* 2018. Vol. 610. P. 511-520.

8. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // *Clay Miner.* 2018. Vol. 53. P. 745-763.

9. Moore R.C., Pearce C.I., Morad J.W. et al. Iodine immobilization by materials through sorption and redox-driven processes: A literature review // *Sci. Tot. Environ.* 2020. Vol. 716. 132820.



10. Pearce C.I., Cordova E.A., Garcia W.L. et al Evaluation of materials for iodine and technetium immobilization through sorption and redox-driven processes // *Sci. Tot. Environ.* 2020. Vol. 716. 136167.
11. Buzetzky D., Nagy N.M., Kónya J. Use of silver – bentonite in sorption of chloride and iodide ions // *J. Rad. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 326. P. 1795-1804.
12. Richard H., Karg V., Schonfeld T. Sorbents for radioiodide on the basis of finely divided silver in porous materials // *J. Rad. Nucl. Chem.* 1984. Vol. 82/1. P. 81-91.
13. Asmussen R.M., Matyáš J., Qafoku N.P. et al. Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments // *J. Hazard. Mat.* 2019. Vol. 379. 119364.
14. Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N., Konovalova N.A. Chemistry of radioactive iodine in aqueous media: Basic and applied aspects // *Radiochem.* 2011. Vol. 53. P. 123-141.
15. Mostafa M., Ramadan H.E., El-Amir M.A. Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media // *J. Environ. Rad.* 2015. Vol. 150. P. 9-19.
16. Karanfil T., Moro E.C., Serkiz S.M. Development and Testing of a Silver Chloride-Impregnated Activated Carbon for Aqueous Removal and Sequestration of Iodide // *Environ. Technol.* 2005. Vol. 26. P. 1255-1262.
17. Sohrabnezhad Sh., Rassa M., Mohammadi Dahanesari E. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity // *J. Photochem. Photo-bio. B: Biology.* 2016. Vol. 163. P. 150-155.
18. Min S.-H., Jang J.-H., Kim J.-Y. et al. Development of white antibacterial pigment based on silver chloride nanoparticles and mesoporous silica and its polymer composite // *Micro. Meso. Mat.* 2010. Vol. 128. P. 19-25.
19. Naik B., Desai V., Kowshik M. et al. Synthesis of Ag/AgCl–mesoporous silica nanocomposites using a simple aqueous solution-based chemical method and a study of their antibacterial activity on *E. coli* // *Partic.* 2010. Vol. 9. P. 243-247.
20. Pentrák M., Hronský V., Pálková H. et al. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: A combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study // *Appl. Clay Sci.* 2018. Vol. 163. P. 204-213.
21. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения сереброросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2021. Т. 21, № 1. С. 26-32.
22. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2015. Т. 15, № 6. С. 874-883.
23. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite–Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Appl. Sci.* 2022. Vol. 12, no 6, 3074.
24. Krupskaya V.V., Zakusin S.A., Tyupina E.A. et al. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions // *Minerals.* 2017. Vol. 7. Issue 4. 49.
25. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Преобразование структуры и адсорбционных свойств монтмориллонита при термохимическом воздействии // *Геохимия.* 2019. Т. 64, № 3. С. 300-319.
26. Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals // *Clay. Clay. Miner.* 2002. Vol. 50, no 6. P. 771-783.
27. Sánchez L. Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface // *Appl. Clay Sci.* 2006. Vol. 33. P. 125-141.



28. Hoskins J.S., Karanfil T., Serkiz S.M. Removal and Sequestration of Iodide Using Silver-Impregnated Activated Carbon // *Environ. Sci. Technol.* 2002. Vol. 36, Issue 4. P. 784-789.

29. Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M. et al. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{99}Tc , $^{152(154)}\text{Eu}$, $^{239(240)}\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) // *J. Environ. Rad.* 2018. Vol. 192. P. 513-523.

30. Крешков А.П. Основы аналитической химии. Книга вторая. М. Госхимиздат, 1961. 552 с.

31. Obruchikov A.V., Merkushev A.O., Zakatilova E.I. Composite Silver-Containing Iodine Sorbents Based on High-Porosity Cellular Ceramics // *Glass. Ceram.* 2016. Vol. 73. P. 240-245.

References

1. Neeway J.J., Kaplan D.I., Bagwell C.E. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites. *Sci. Tot. Environ.* 2019; 691: 466-475. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.07.146>

2. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review. *J. of Nuclear Mat.* 2016; 470: 307-326. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.11.038>

3. Obruchikov A.V., Tyupina E.A. Obrashchenie s radioaktivnymi otkhodami. М. MUCTR publ., 2014. 188 p.

4. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Lekhov V.A. et al. Izolyatsionnye svoistva bentonitovykh bar'ernykh sistem dlya zakhoroneniya RAO v Nizhnekanskom massive. *Radioaktivnye otkhody.* 2020; 1 (10): 35-55. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-1-35-55>

5. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Tyupina E.A. et al. Osobennosti sorbtsii tseziya v bentonitovykh bar'ernykh sistemakh pri zakhoroneniі tverdykh radioaktivnykh otkhodov. *Gornyi zhurnal.* 2016; 2: 81-85. <https://doi.org/10.17580/gzh.2016.02.16>

6. Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling. *Appl. Geochem.* 2017; 87: 167-175. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.10.022>

7. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite. *Sci. Tot. Environ.* 2018; 610: 511-520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>

8. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites. *Clay Miner.* 2018; 53: 745-763. <https://doi.org/10.1180/clm.2018.54>

9. Moore R.C., Pearce C.I., Morad J.W. et al. Iodine immobilization by materials through sorption and redox-driven processes: A literature review. *Sci. Tot. Environ.* 2020; 716: 132820. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.166>

10. Pearce C.I., Cordova E.A., Garcia W.L. et al. Evaluation of materials for iodine and technetium immobilization through sorption and redox-driven processes. *Sci. Tot. Environ.* 2020; 716: 136167. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136167>

11. Buzetzky D., Nagy N.M., Kónya J. Use of silver-bentonite in sorption of chloride and iodide ions. *J. Rad. Nucl. Chem.* 2020; 326: 1795-1804.

12. Richard H., Karg V., Schonfeld T. Sorbents for radioiodide on the basis of finely divided silver in porous materials. *J. Rad. Nucl. Chem.* 1984; 82/1: 81-91. <https://doi.org/10.1007/bf02227331>

13. Asmussen R.M., Matyáš J., Qafoku N.P. et al. Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments. *J. Hazard. Mat.* 2019; 379: 119364.



<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.04.081>

14. Kulyukhin S.A., Kamenskaya A.N., Konovalova N.A. Chemistry of radioactive iodine in aqueous media: Basic and applied aspects. *Radiochem.* 2011; 53: 123-141. <https://doi.org/10.1134/S1066362211020020>

15. Mostafa M., Ramadan H.E., El-Amir M.A. Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media. *J. Environ. Rad.* 2015; 150: 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.07.022>

16. Karanfil T., Moro E.C., Serkiz S.M. Development and Testing of a Silver Chloride-Impregnated Activated Carbon for Aqueous Removal and Sequestration of Iodide. *Environ. Technol.* 2005; 26: 1255-1262. <https://doi.org/10.1080/09593332608618595>

17. Sohrabnezhad Sh., Rassa M., Mohammadi Dahanasari E. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity. *J. Photochem. Photobiol. B: Biology.* 2016; 163: 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.jphoto-biol.2016.08.018>

18. Min S.-H., Jang J.-H., Kim J.-Y. et al. Development of white antibacterial pigment based on silver chloride nanoparticles and mesoporous silica and its polymer composite. *Micro. Meso. Mat.* 2010; 128: 19-25. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.020>

19. Naik B., Desai V., Kowshik M. et al. Synthesis of Ag/AgCl-mesoporous silica nanocomposites using a simple aqueous solution-based chemical method and a study of their antibacterial activity on *E. coli*. *Partic.* 2010; 9: 243-247. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2010.12.001>

20. Pentrák M., Hronský V., Pálková H. et al. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: A combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study. *Appl. Clay Sci.* 2018; 163: 204-213. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.028>

21. Tyupina E.A., Pryadko A.V., Merkushev A.O. Metodika polucheniya serebrosoderzhashchego sorbenta na osnove bentonita dlya fiksatsii soedinenii radioioda. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy.* 2021; 21(1): 26-32. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2021.21/3216>

22. Zakusin S.V., Krupskaya V.V., Dorzhieva O.V. et al. Modification of the adsorption properties of montmorillonite by the thermochemical treatment. *Sorbtsionnye i khromatograficheskiye protsessy.* 2015; 15(6): 874-883.

23. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite-Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments. *Appl. Sci.* 2022; 12(6): 3074. <https://doi.org/10.3390/app12063074>

24. Krupskaya V.V., Zakusin S.A., Tyupina E.A. et al. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions. *Minerals.* 2017; 7(4): 49. <https://doi.org/10.3390/min7040049>

25. Krupskaya V.V., Zakusin S.A., Tyupina E.A. et al. Preobrazovanie struktury i adsorbtsionnykh svoystv montmorillonita pri termokhimicheskom vozdeistvii. *Geokhimiya.* 2019; 64(3): 300-319. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.18273.56167>

26. Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of acid and alkali treatments on surface areas and adsorption energies of selected minerals. *Clay. Clay. Miner.* 2002; 50(6): 771-783.

27. Sánchez L. Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement-bentonite interface. *Appl. Clay Sci.* 2006; 33: 125-141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.008>

28. Hoskins J.S. Karanfil T., Serkiz S.M. Removal and Sequestration of Iodide Using Silver-Impregnated Activated Carbon. *Environ. Sci. Technol.* 2002; 36(4): 784-789. <https://doi.org/10.1021/es010972m>



29. Rozov K.B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M. et al. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , Se , ^{99}Tc , $^{152(154)}\text{Eu}$, $^{239(240)}\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia). *J. Environ. Rad.* 2018; 192; 513-523. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.08.001>

30. Kreshkov A.P. Osnovy analiticheskoi khimii. Kniga vtoraya. M. Goskhimizdat publ., 1961, 552 p.

31. Obruchikov A.V., Merkushev A.O., Zakatilova E.I. Composite Silver-Containing Iodine Sorbents Based on High-Porosity Cellular Ceramics. *Glass. Ceram.* 2016; 73; 240-245. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9865-0>

Информация об авторах / Information about the authors

Е.А. Тюпина – доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, к.т.н., доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва, Россия

Е.А. Tyupina – associate prof., Ph.D (engineering), associate prof., department of chemistry of high energy and radioecology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, 42, e-mail: tk1972@mail.ru

А.В. Прядко – аспирант кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва, Россия

A.V. Pryadko – the post-graduate student, department of chemistry of high energy and radioecology, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, e-mail: pryadko-a1557@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 28.11.2022; одобрена после рецензирования 1.02.2023; принята к публикации 8.02.2023.

The article was submitted 28.11.2022; approved after reviewing 1.02.2023; accepted for publication 8.02.2023.