

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/12959

Адсорбция ионов цезия из водных растворов на модифицированной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан

Джаннет Алексеевна Свешникова^{1,2✉},

Арсен Шамсудинович Рамазанов^{1,3}, Камила Гусейновна Кунжуева¹

¹Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал ОИВТ РАН, Махачкала, Россия, jannet49@yandex.ru ✉

²Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

³Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

Аннотация. Проблема извлечения и концентрирования редких щелочных (Rb^+ , Cs^+) и щелочноземельных металлов (Str^{2+}) возникает как при освоении геотермальных вод, так и при очистке природных и сточных вод атомных электростанций от долгоживущих радионуклидов. Потребность для решения этих задач в эффективных сорбентах делает актуальным расширение ассортимента сырьевой базы сорбентов на основе минерального сырья. Среди природных сорбентов для очистки растворов от радионуклидов цезия хорошо зарекомендовали себя глины разного состава, при этом отмечается, что наибольшей селективностью к Cs^+ обладает глинистый минерал - иллит, содержание которого в нативной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан составляет ~ 32%. Важной задачей становится поиск эффективных методов улучшения физико-химических свойств и сорбционных характеристик природного сырья, для чего используется обработка исходной глины различными кислотами (главным образом, HCl) и солями (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}). Целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств по ионам Cs^+ , модифицированной хлоридом натрия глины Левашинского месторождения Республики Дагестан. В работе использована методика модифицирования исходной глины хлоридом натрия, предусматривающая предварительную кислотную активацию исходной глины. Исследование адсорбции ионов проводили в модельных растворах в ограниченном объеме, варьируя концентрацию исследуемых ионов в растворах от 5 до 700 мг/дм³. Обнаружено, что обработка исследуемой глины, предварительно подвергнутой кислотной активации, раствором NaCl приводит к увеличению в ~ 1.3 раза ее сорбционной емкости по Cs^+ и способствует вовлечению в процесс адсорбции высокоселективных по отношению к ионам Cs^+ центров FES (Frayed Edge Sites). Установлено влияние ионной силы раствора и концентрации отдельных ионов на сорбцию цезия.

Ключевые слова: иллит, модифицирование раствором NaCl, изотермы адсорбции, ионы цезия, селективная сорбция.

Для цитирования: Свешникова Д.А., Рамазанов А.Ш., Кунжуева К.Г. Адсорбция ионов цезия из водных растворов на модифицированной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 2. С. 198-210. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12959>

Original article

Adsorption of cesium ions from aqueous solutions on modified clay of the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan

Dzhannet A. Sveshnikova^{1,2✉}, Arsen Sh. Ramazanov^{1,3}, Kamila G. Kunzhueva¹

¹Institute for Geothermal Research and Renewable Energy of the Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru ✉

²Institute of Physics of the Dagestan Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia

³Dagestan State University, Makhachkala, Russia

Abstract. The problem of extracting and concentrating of rare alkali (Rb^+ , Cs^+) and alkaline earth metals (Sr^{2+}) arises both during the development of geothermal waters and during the purification of natural and wastewater from nuclear power plants from long-lived radionuclides. The need for effective sorbents to solve these problems makes it urgent to expand the range of raw materials for sorbents based on mineral raw materials. Among natural sorbents for purifying solutions from cesium radionuclides, clays of different compositions have proven themselves well, and it is noted that illite has the greatest selectivity to Cs^+ , the content of which in the native clay of the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan is $\sim 32\%$. An important task is to find effective methods for improving the physicochemical properties and sorption characteristics of natural raw materials, which involves treating the original clay with various acids (mainly HCl) and salts (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+}). The purpose of this work is studying the sorption properties of clay from the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan modified with sodium chloride for Cs^+ ions. The work used a technique for modifying the original clay with sodium chloride, which involves preliminary acid activation of the original clay. The study of ion adsorption was carried out in model solutions in a limited volume, varying the concentration of the studied ions in solutions from 5 to 700 mg/dm^3 . It was found that treatment of the studied clay, previously subjected to acid activation, with a NaCl solution leads to an increase in its sorption capacity for Cs^+ by ~ 1.3 times and promotes the involvement of highly selective with respect to Cs^+ ions FES centers (Frayed Edge Sites) in the adsorption process. The influence of the ionic strength of the solution and the concentration of individual ions on the sorption of cesium has been established.

Keywords: illite, modification with NaCl solution, adsorption isotherms, cesium ions, selective sorption.

For citation: Sveshnikova D.A., Ramazanov A.Sh., Kunzhueva K.G. Adsorption of cesium ions from aqueous solutions on modified clay of the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2025. 25(2): 198-210. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/12959>

Введение

При комплексном освоении геотермальных ресурсов возникает проблема извлечения и концентрирования таких компонентов как редкие щелочные (Rb^+ , Cs^+) и щелочноземельные металлы (Sr^{2+}) [1]. Эта проблема существует и при очистке природных и сточных вод атомных электростанций от долгоживущих радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr [2,3]. Извлечение этих ионов из растворов сложного состава, включающих ионы магния, кальция, натрия, калия в концентрациях, существенно превышающих содержание целевых ионов, представляет большие трудности и возможно лишь при использовании селективных сорбентов.

В качестве сорбентов используют органические ионообменные смолы, а также неорганические сорбенты, как синтетического, так и природного происхождения. Основным преимуществом сорбентов на основе природных материалов является их доступность и низкая стоимость. Анализ литературных данных показал, что актуальным является расширение ассортимента сырьевой базы высокоэффективных сорбентов многопланового использования на основе минерального

или растительного сырья. Среди природных сорбентов наибольшее применение для очистки растворов от радионуклидов цезия получили различные алюмосиликатные минералы, в частности, природные глины различного состава. В работах [4-7] отмечается, что на глинистых минералах (ГМ) с кристаллической решеткой типа 2:1, к которым можно отнести иллит, нонтронит, монтмориллонит, имеется как минимум 2, хотя чаще указывается на 3 типа центров адсорбции ионов Cs^+ . Первый тип, имеющий высокую селективность, но невысокую сорбционную емкость к Cs^+ , расположен на расширенных краевых участках межпакетных пространств слоистых глинистых минералов, в литературе этот тип называется Frayed Edge Sites (FES), его сорбционная емкость составляет $\sim 1-2\%$ от общей емкости образца глины. Второй тип сорбционных мест, имеющий меньшую селективность, но большую емкость ($\sim 70-80\%$ от общей емкости), представляет собой поверхностные обменные места на базальной плоскости и обозначается как Regular Exchange Sites (RES). И, наконец, еще один тип центров, на который указывают авторы [4,5,7], занимающий промежуточное положение между центрами

FES и RES, рассматривается как второй тип центров FES, обладающий меньшей селективностью, но большей емкостью (~15-20% от общей емкости) по отношению к Cs^+ . Отмечается [4-7], что наибольшей селективностью к Cs^+ обладает глинистый минерал иллит.

Как показали исследования [8], в нативной глине Левашинского месторождения Республики Дагестан содержание иллита составляет ~ 32%, а в обработанной соляной кислотой достигает 40%. Основным механизмом сорбции Cs^+ на иллите большинством авторов [9-11] признается ионный обмен с присутствующими в структуре сорбентов обменными ионами натрия, калия, магния, кальция и др. И, хотя в литературе [9,12] приводится достаточно широкий разброс значений катионообменной емкости (СЕС) иллита по цезию (от 120 до 600 мг-экв/кг), авторы работы [4] считают наиболее адекватным значение 225 мг-экв/кг.

Важной задачей является поиск эффективных методов активации природного сырья с целью улучшения его физико-химических параметров и сорбционных характеристик. Одним из методов повышения ионообменных характеристик алюмосиликатных минералов является обработка глинистых минералов солями Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} . Полученные нами результаты по влиянию солей этих металлов на сорбционные свойства глины Левашинского месторождения по ионам цезия показали, что более высокие сорбционные емкости достигались при обработке глины солями NaCl и KCl , причем результаты в обоих случаях незначительно отличались друг от друга, поэтому, учитывая большую доступность и меньшую стоимость хлорида натрия, в дальнейшем все эксперименты проводили на глине в Na -форме. В литературе приводятся сведения об использовании натриевой формы различных глин [9,13,14] для увеличения их сорбционной емкости по ионам цезия.

Целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств по ионам Cs^+ , модифицированной хлоридом натрия глины Левашинского месторождения Республики Дагестан.

Экспериментальная часть

Фракции глины Левашинского месторождения диаметром 0.16-0.25 мм промывали дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния. В работе использована методика модифицирования исходной глины хлоридом натрия, предусматривающая кислотную активацию, предшествующую солевой обработке.

Целью кислотной обработки исходной глины, которую проводили 1 М раствором HCl при комнатной температуре в течение 1.5 часов [8], было удаление карбонатной фракции, без структурных изменений глинистых минералов. По истечению времени обработки глину отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до pH 4, что привело к замене обменных ионов ионами H^+ [8].

Обработку глины раствором NaCl проводили аналогично процедуре, описанной в [15]. Предварительно модифицированную 1 М раствором HCl глину подвергали воздействию 1 М раствором хлорида натрия в течение 1.5 часов при комнатной температуре, после чего глину отфильтровывали и тщательно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион.

Исследование адсорбции ионов проводили в модельных растворах в ограниченном объеме при постоянном встряхивании в течение 4 часов. Для построения изотерм использовали метод неизменных навесок (0.5 г) и переменных концентраций (от 5 до 700 мг/дм³), объем раствора составлял 40 см³, отношение Т:Ж 1:80. Исследования проводили при температуре 25°C. Влияние ионной силы раствора ($I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$) на сорбцию Cs^+ изучалось при постоянной их концентрации

и переменной концентрации других катионов и анионов, взятых в определенных соотношениях.

Десорбцию адсорбированных ионов Cs^+ осуществляли 0.1 М раствором HCl при температуре 25°C в течение 4 часов.

Определение содержания исследуемых ионов до и после адсорбции проводили с помощью атомно-абсорбционного метода на атомном спектрометре Квант 2А.

Количество адсорбированных ионов (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{(C_0 - C_1)V}{m1000} \quad (1)$$

где C_0 и C_1 – концентрации исходного раствора и раствора после адсорбции, соответственно, мг/дм³, V – объем раствора в дм³, m – масса сорбента, г.

Растворы готовили из солей Cs_2CO_3 , NaCl , KCl , CaCl_2 , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ квалификации «хч» растворением в дистиллированной воде.

Исследование удельной поверхности, удельного объема пор и распределения пор по размерам образца глины осуществляли с помощью прибора «СОРБИ-MS» (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА», Новосибирск) путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом ГСО 7912-2001 с аттестованным значением удельной поверхности 76 м²/г. Перед началом измерений образец подвергался дегазации (термотренировке) в специальной станции, заключающейся в контролируемом прогреве при температуре 110°C в течение 90 мин в токе инертного газа В качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный ГОСТ 9293-74, в качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271-001-45905715-02. Полная изотерма адсорбции N_2 изучалось в диапазоне P/P_0 от 0.06 до 0.99. Измерение адсорбированных объемов газа-адсорбата проводится методом термодесорбции. Определение полной удельной поверхности проводилось по 4-х точечному ме-

тоду БЭТ. Анализ распределения мезопор по размерам проводился по используемому в приборе методу капиллярной конденсации, расчеты проводились по заложенному в программе прибора методу Баррета-Джойнера-Халенда.

Для определения точки нулевого заряда ($\text{pH}_{\text{тнз}}$) поверхности использован, предложенный Шварцем и сотр. [16], метод массового титрования, заключающийся в следующем: три раствора: 0.001 М HNO_3 и 0,001 М NaOH на фоне NaNO_3 , и 0.1 М NaNO_3 со значениями pH 3.1; 10.8; 5.9, соответственно, по 40 см³ помещаются в колбы, куда вносятся навески исследуемого образца в количестве: 0.05; 0.1; 0.5; 1; 5; 10% от массы раствора. Измерение pH проводят через 24 часа. По результатам измерений строят зависимость pH от массы образца. Все три кривые для разных начальных значений pH должны приближаться к асимптотическому значению. В качестве точки нулевого заряда бралось среднее из этих трех величин, ошибка составляла ± 0.2 единицы.

Обсуждение результатов

Характеристика сорбента. Из данных рентгенофазового анализа известно, что минералогический состав нативной глины Левашинского месторождения представлен иллитом, нонтронитом, монтмориллонитом. Наряду с глинистыми минералами в образце данной глины идентифицированы кальцит и кварц (рис.1) [8].

Обработка 1 М раствором соляной кислоты привела к практически полному растворению фазы карбоната кальция и увеличению содержания ГМ с 62% в исходной глине до 79% в глине, обработанной HCl (рис.2) [8]

Установлено, что кислотная активация характеризуется переходом части обменных катионов металлов в раствор. В растворе HCl после обработки исходных глин были обнаружены катионы Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} [8]. Из табл. 1 [8], в которой

БЕНТОНИТ ИСХОДНЫЙ

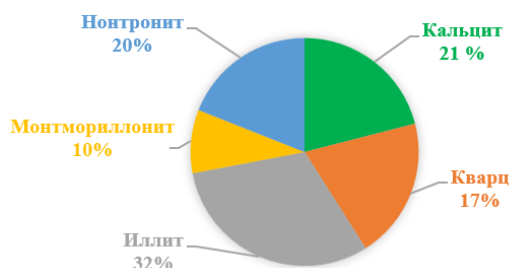


Рис.1. Минералогический состав нативной глины Левашинского месторождения.

Fig.1. Mineralogical composition of native clay of the Levashinskoye deposit

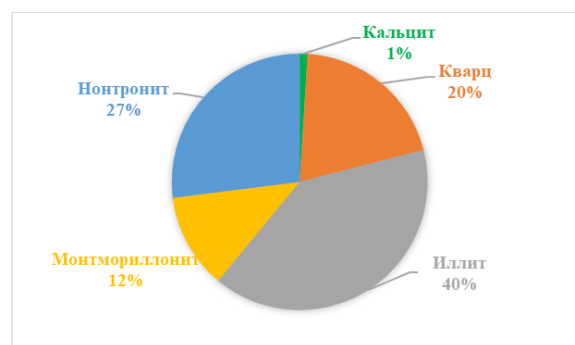


Рис.2. Минералогический состав глины Левашинского месторождения, обработанной 1 М соляной кислотой.

Fig.2. Mineralogical composition of clay from the Levashinskoye deposit treated with 1 M hydrochloric acid

Таблица 1. Химический состав исходной, обработанной соляной кислотой и NaCl глины

Table 1. Chemical composition of the original, hydrochloric acid- and NaCl treated clay

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	CaO	CO ₂	п.п.	сумма
Исход	43.1	13.2	5.0	10.5	1.9	2.2	13.0	9.5	1.6	100
Обр. HCl	50.7	16.6	6.4	12.6	1.7	2.0	0.6	-	9.4	100
Обр. NaCl	50.5	16.5	6.3	12.4	2.8	2.0	0.5	-	9.0	100

приведено содержание в пересчете на оксиды, видно, что в результате обработки исходной глины раствором соляной кислоты содержание оксида натрия (Na₂O) снижается ~ в 1.12 раза, а оксид кальция (CaO) удаляется практически полностью, при этом содержание SiO₂ возрастает примерно на 18%, Al₂O₃ на 26%, Fe₂O₃ на 20%. В [17] отмечается, что катионы K⁺, находящиеся между слоями 2:1 иллита не вымываются кислотной активацией. Некоторое увеличение процентного содержания оксида K₂O связано уменьшением количества ионов, участвующих в ионном обмене с H⁺.

Исследованы физико-химические и сорбционные характеристики полученного сорбента.

Из табл. 2, в которой приведены текстурные характеристики исходной, обработанной раствором HCl и активированной раствором NaCl глины, видно, что при активации исходной глины соляной

кислотой ее удельная поверхность увеличивается в ~ 1.8 раз (от 27 до 48 м²/г), а удельный объем пор от 0.029 до 0.041 см³/г) [8]. Последующая солевая обработка кислотно-активированной глины раствором NaCl привело к незначительному уменьшению S_{уд} и V_Σ. Аналогичные результаты получены и в работе [18] при изучении текстурных свойств глинистых минералов, модифицированных раствором MgCl₂. В табл. 2 приведены также средние значения диаметров пор данных образцов глин, вычисленных по правилу Гуревича ($D_{cp} = 4V_{\Sigma}/S_{уд}$) [19], которые уменьшаются при переходе от исходной глины к глине, модифицированной хлоридом натрия. Изменилось и распределение пор по размерам (рис.3): в образце, активированном NaCl, по сравнению с исходной глиной, имеет место увеличение (в процентном соотношении) удельного объема мезопор небольшого диа-

Таблица 2. Текстура и $pH_{\text{ТНЗ}}$ исходной и модифицированной растворами HCl и NaCl глины
Table 2. Texture of hydrochloric acid- and NaCl-treated clay samples

Образец глины	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г	ΣV , см ³ /г	$D_{\text{ср}}$, нм	$pH_{\text{ТНЗ}}$
Исходная глина	27.3	0.029	42.5	8.38
Обработ. HCl	48.0	0.041	34.1	6.53
Обработ. NaCl	39.4	0.031	31.4	8.85

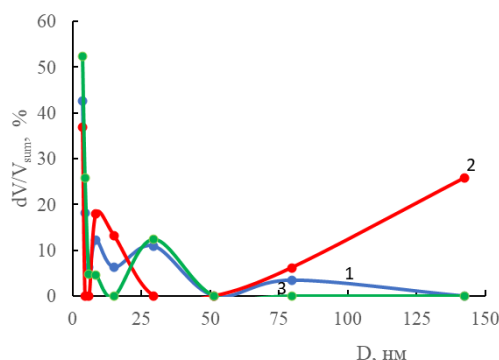


Рис. 3. Распределение объема мезо- и макропор образцов исходной глины (1), глины, обработанной HCl (2) и глины, модифицированной NaCl (3) по размерам

Fig. 3. Size distribution of meso- and macropores of samples of original clay (1), clay treated with HCl (2) and clay modified with NaCl (3)

метра (3.5 и 4.4 нм) и уменьшения практически до нуля удельного объема макропор, что привело к уменьшению среднего диаметра пор с 42.5 нм для исходной глины до 31,4 нм для глины в Na-форме. Таким образом, кислотная и последующая солевая активация глины привела к увеличению удельной поверхности и пористости образца, а также к уменьшению среднего диаметра пор, а это, как отмечается в [20], приводит к снижению степени кристалличности глинистых минералов.

Изотермы адсорбции. Влияние ионной силы и концентрации мешающих ионов. Из рис. 4, на котором приведены изотермы сорбции ионов цезия на исходной, обработанной HCl и модифицированной раствором NaCl глине Левашинского месторождения, видно, что до исходной концентрации $Cs^+ \sim 50$ мг/дм³ ($C_e \sim 15$ мг/дм³) зависимость величины сорбции Cs^+ от концентрации на модифицированной раствором NaCl носит квазилинейный характер.

Полученные экспериментальные данные были обработаны по линеаризованным формам уравнений изотерм Фрейнд-

лиха (2), Ленгмюра (3), Темкина (4), Дубинина-Радushкевича (5), Флори-Хаггинса (8) и Редлиха-Петерсона (10) [21], каждая из которых дает определенную информацию о свойствах сорбционной системы.

Уравнение Фрейндлиха:

$$\lg q = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_e \quad (2)$$

где q (моль/г), C_e (моль/дм³), K_F и n – константы Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра:

$$C_e/q = 1/q_{\infty}A + C_e/q_{\infty}, \quad (3)$$

где q – величина сорбции адсорбата в состоянии равновесия (мг/г); q_{∞} – теоретическая сорбция монослоя (мг/г); C_e – равновесная концентрация сорбата в растворе (мг/дм³); A – константа уравнения Ленгмюра (дм³/мг).

Уравнение Темкина:

$$q = A + B \lg C, \quad (4)$$

где A и B – эмпирические коэффициенты уравнения Темкина, $B = \frac{2,303}{f}$, где f – фактор неоднородности, $A = \frac{2,303}{f} \lg K_T$.

Уравнение Дубинина-Радushкевича:

$$\lg q = \ln q_{\infty} - \beta \varepsilon^2, \quad (5)$$

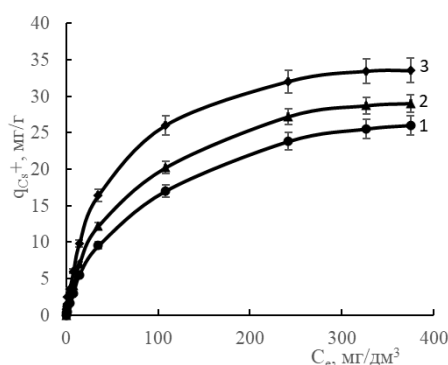


Рис. 4. Изотермы адсорбции Cs^+ на исходной (1), обработанной HCl (2) и модифицированной Na^+ (3) глине
Fig. 4. Cs^+ adsorption isotherms on the original (1), treated with HCl (2) and modified with Na^+ (3) clay

β – константа, относящаяся к средней свободной энергии адсорбции ($\text{моль}^2/\text{Дж}^2$), ε – потенциал Поляни, который связан с равновесной концентрацией раствора C_e ($\text{моль}/\text{дм}^3$) уравнением:

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (6)$$

$$E = \frac{1}{(2\beta)^{0.5}} \quad (7)$$

Уравнение Флори-Хаггинса:

$$\ln\left(\frac{\theta}{C_0}\right) = \ln K_{FH} + q_\infty \ln(1 - \theta), \quad (8)$$

где $\theta = \frac{q}{q_\infty}$ – степень заполнения поверхности, K_{FH} – константа равновесия Флори-Хаггинса, q_∞ – максимальная величина сорбции.

Константа равновесия, может быть использована для расчета свободной энергии Гиббса по уравнению:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{FH} \quad (9)$$

Уравнение Редлиха-Петерсона:

$$\frac{C_e}{q} = \frac{1}{K_{RP}} + \frac{a_R}{K_{RP}} C_e^\beta \quad (10)$$

где K_{RP} , a_R – константы уравнения Редлиха-Петерсона, β – константа, значение которой лежит в интервале $0 < \beta < 1$.

Следует отметить, что в отличие от уравнений (2)-(5) и (8), которые содержат два параметра, линейная форма уравнения Редлиха-Петерсона (10) содержит три параметра, поэтому воспользоваться этим уравнением возможно, применив метод итераций [22] с известным ограни-

чением $0 < \beta < 1$. Задавалось начальное значение параметра β и выбирался шаг его приращения 0.05, после чего строилось семейство прямых, в координатах $\frac{C_e}{q} - f(C_e^\beta)$. Линия регрессии с максимальным значением коэффициента детерминации R^2 выбиралась в качестве искомой и по ней определялись два других коэффициента уравнения (10).

Результаты расчетов по приведенным уравнениям позволили оценить максимальную адсорбционную способность исследуемой глины по Cs^+ . Рассчитанные по уравнению Ленгмюра $q_\infty = 39.1$ мг/г, по уравнению Флори-Хаггинса $q_\infty = 44.8$ мг/г и по уравнению Дубинина-Радушкевича $q_\infty = 41.9$ мг/г удовлетворительно согласуются между собой и с литературными данными. Похожие результаты для сорбционных емкостей различных ГМ по Cs^+ приводятся и в работах [23] – 46.3 мг/г и [24] – 45.2 мг/г.

Использование уравнения Дубинина-Радушкевича для определения природы сорбционного процесса по величине энергии адсорбции (уравнение 7) показало, что рассчитанные значения $E = 10.93$ кДж/моль для Cs^+ свидетельствует об ионообменном характере данного процесса. Рассчитанная свободная энергия Гиббса (уравнение 9) составила $\Delta G = -15.23$ кДж/моль для Cs^+ , что указывает на возможность самопроизвольного протекания сорбции

Таблица 3. Значения сорбционных параметров, рассчитанных по уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина, Дубинина-Радushkevicha, Флори-Хаггинса, Редлиха-Петерсона
Table 3. Values of sorption parameters calculated using the equations of Freundlich, Langmuir, Temkin, Dubinin-Radushkevich, Flory-Huggins, Redlich-Peterson

Модель	Параметры	Значения параметров для Cs ⁺
Фрейндлиха	K _F ((дм ³) ^{1/n} ·моль ^{1-1/n} /г)	6.92·10 ⁻²
	n	1.73
	R ²	0.951
Ленгмюра	q _∞ (мг/г)	39.06
	A (дм ³ /мг)	2.21·10 ⁻²
	R ²	0.994
Темкина	f	0.154
	R ²	0.984
Дубинина-Радushkevicha	q _∞ (ммоль/г)	0.315
	β (моль ² /Дж ²)	4.2·10 ⁻³
	R ²	0.989
Флори-Хаггинса	q _∞ (ммоль/г)	0.337
	K _{FH} (дм ³ /ммоль)	0.445
	R ²	0.936
Редлиха-Петерсона	K _{RP} (дм ³ /г)	0.817
	a _R (дм ³) ^β /ммоль ^β	0.016
	β	0.95
	R ²	0.998

ионов цезия на модифицированной глине.

Полученные значения этих параметров, а также коэффициенты детерминации представлены в табл. 3, из которой видно, что все использованные модели, описывающие сорбцию как на однородной (модель Ленгмюра), так и на неоднородной (модели Фрейндлиха, Темкина, Дубинина-Радushkevicha, Флори-Хаггинса) поверхностях удовлетворительно описывают адсорбцию ионов цезия на модифицированной ионами натрия глине.

Графическое представление зависимостей q_{Cs+} от C_e по уравнениям Фрейндлиха, Ленгмюра, Темкина, Дубинина-Радushkevicha, Флори-Хаггинса, Редлиха-Петерсона представлены на рис. 5.

Данные рис. 5 и табл. 3 свидетельствуют о том, что лучше всего сорбция Cs⁺ на Na-форме Левашинской глины описывается уравнением Редлиха-Петерсона.

Для анализа экспериментальных данных был использован полуэмпирический K_d -подход, предлагаемый различными

авторами [7,9,14,25,26]. На рис. 6 приведены зависимости lgK_d – lgC_e, где K_d – коэффициент распределения (K_d = q_{Cs+}/C_e).

Из данного рисунка видно, что зависимость lgK_d – lgC_e нелинейна, что, как отмечается в [9], указывает на возможность существования нескольких сорбционных центров, имеющих различное сродство к ионам Cs⁺, при этом форма зависимости (1) характерна для иллита [7,9]. При низких концентрациях Cs⁺ в растворе (2.2·10⁻⁶–9.3·10⁻⁶ моль/дм³) на зависимости lgK_d – lgC_e наблюдается небольшое плато, на которое указывает стрелка, которое, как предполагается в [25], свидетельствует о насыщении центров FES. Первая точка перегиба указывает на то, что такое насыщение произошло. Величина сорбции на этих центрах по данным наших экспериментов не превышает ~ 1.5% от максимальной сорбционной емкости Левашинской глины в Na-форме. Однако, несмотря на столь низкую сорбцию Cs⁺ на

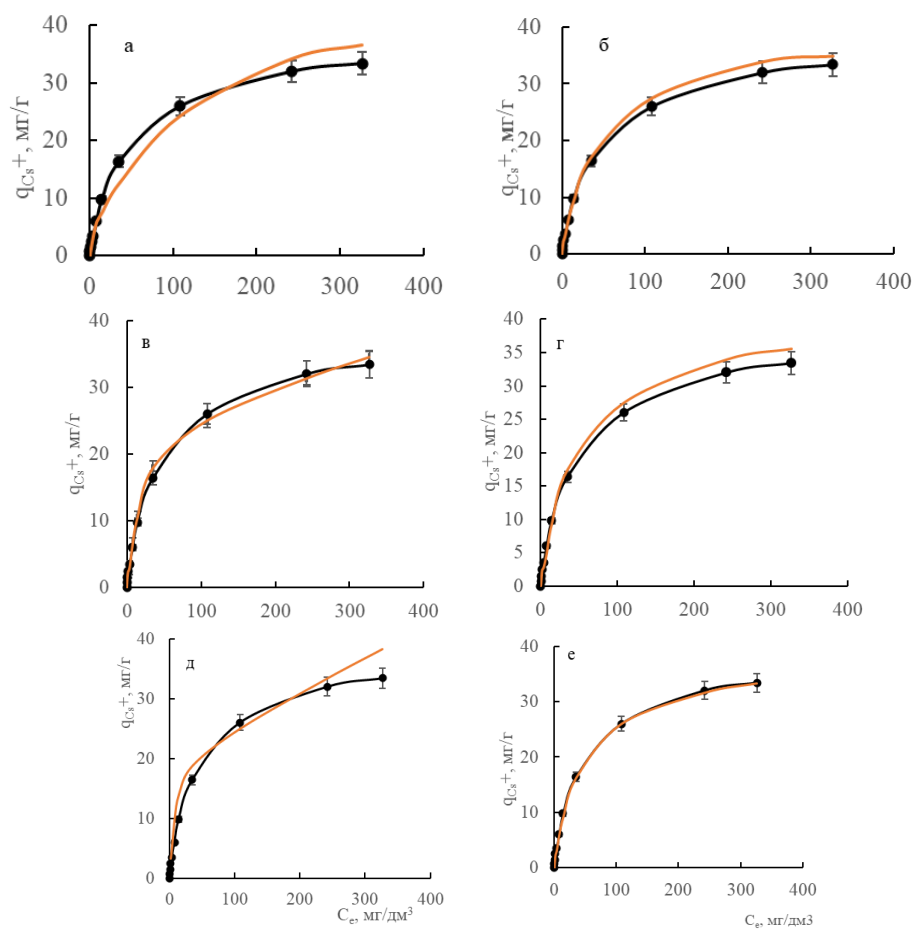


Рис. 5. Графическое представление зависимостей q_{Cs^+} от C_e по уравнениям Фрейндлиха (а), Ленгмюра (б), Темкина (в), Дубинина-Радушкевича (г), Флори-Хаггинса (д), Редлиха-Петерсона (е): точки – эксперимент, красная линия – расчет по уравнениям

Fig. 5. Graphic representation of the dependences of q_{Cs^+} - C_e according to the equations of Freundlich (a), Langmuir (b), Temkin (c), Dubinin-Radushkevich (d), Flory-Huggins (e), Redlich-Peterson (f): points - experiment, red line – calculation using equations

этих центрах, они доминируют в процессе сорбции этих ионов при низких концентрациях.

После насыщения центров FES появляется вторая площадка (стрелка), где $\lg K_d = \text{const}$ при концентрациях Cs^+ $1.9 \cdot 10^{-5}$ - $1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Вторая точка перегиба свидетельствует о насыщении этого типа центров, сорбционная емкость которых составила около 23% от максимальной сорбционной емкости, что находится в удовлетворительном согласии с приводимыми в литературе значениями для этих центров [4].

И, наконец, при концентрации $Cs^+ > 1.1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ в сорбции данных ионов задействованы обменные центры

на базальных поверхностях (RES), сорбционная емкость которых составила около 75% от максимальной сорбционной емкости исследуемой глины.

На исходной глине сорбция Cs^+ линейна в интервале концентраций $1.4 \cdot 10^{-5}$ - $8.7 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, выше $8.7 \cdot 10^{-5}$ сорбция Cs^+ исходной глиной становится нелинейной. Такая форма зависимости $\lg K_d$ - $\lg C_e$ на исходной глине (рис.6 (2)) вероятно может быть связана с тем, что на нативной глине количество FES центров значительно меньше, чем на модифицированной. Подтверждением такого предположения может стать отмеченная в работе [10] корреляция между количеством центров FES и кристаллическостью глины.

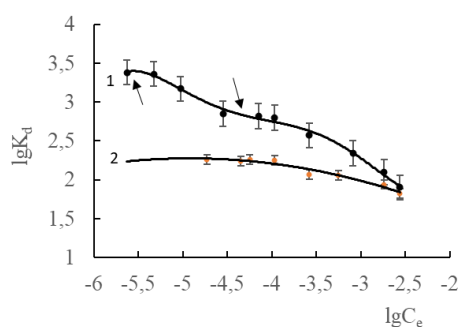


Рис. 6. Зависимости коэффициентов распределения (K_d) цезия от его равновесной концентрации в растворе (C_e) при адсорбции на глине в Na-форме (1) и на исходной глине (2)

Fig. 6. Dependences of the distribution coefficients (K_d) of cesium on its equilibrium concentration in solution (C_e) upon adsorption on clay in Na-form (1) and on the original clay (2)

Так, по данным авторов [10] сорбция Cs^+ на низкокristаллическом иллите, имеющем большее количество FES центров, значительно выше сорбции на высококristаллическом иллите. Выше уже отмечалась связь изменения текстурных характеристик обработанной растворами HCl, NaCl глины с уменьшением степени ее кристалличности [20].

Исследования показали, что десорбция Cs^+ , как из образцов исходной, так и модифицированной раствором NaCl глины, при сорбции этих ионов из растворов с их высокой концентрацией, где сорбция контролируется в основном обменом на базальных участках поверхности, составила более 95%. В литературе [7] отмечается, что десорбция Cs^+ с центров FES затруднена, что является результатом чрезвычайно высокой селективности этих центров к данному иону.

Учитывая, что процессы извлечения Cs^+ из природных вод осуществляются в растворах, содержащих K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} в концентрациях, значительно превышающих концентрации целевых компонентов, актуальными являются исследования мешающего влияния этих компонентов как в отдельности, так и ионной силы раствора в целом на величины сорб-

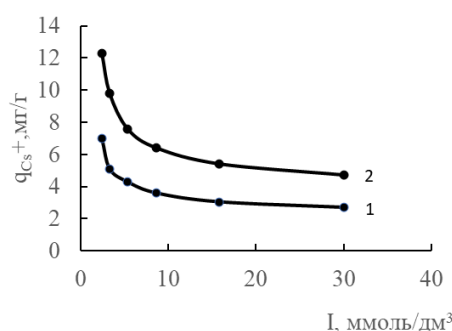


Рис. 7. Влияние ионной силы раствора на величину сорбции Cs^+ на исходной глине (1) и на глине, модифицированной ионами Na (2) $C_{Cs^+} = 135 \text{ мг/дм}^3$.

Fig. 7. The influence of the ionic strength of the solution on the amount of Cs^+ sorption on the original clay (1) and on clay modified with Na ions (2) $C_{Cs^+} = 135 \text{ mg/dm}^3$

ции исследуемых ионов. Из рис. 7, на котором показано влияние ионной силы раствора на адсорбцию ионов Cs^+ как на исходной, так и на модифицированной глине, видно, что в обоих случаях при увеличении ионной силы раствора с 2.45 до 30 ммоль/дм³ снижение величины сорбции Cs^+ составляет около 60%.

Из литературы [6,7,9] известно, что конкуренцию Cs^+ при адсорбции на селективных центрах FES составляют в основном ионы K^+ и NH_4^+ , в то время как за места сорбции на базальных плоскостях поверхности глины с ионами Cs^+ конкурируют разные ионы. Нами было установлено, что по степени влияния на сорбцию на глине Левашинского месторождения ионов Cs^+ мешающие ионы можно расположить в ряд $Mg^{2+} > Ca^{2+} \geq Sr^{2+} > K^+ > Na^+$. Отмечалось, что хотя Na^+ стоит в этом ряду последним, содержание его в геотермальных водах, превышает содержание Cs^+ в несколько десятков тысяч раз.

Для установления диапазона концентраций ионов K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , в котором целесообразно использовать модифицированную ионами натрия глину Левашинского месторождения в качестве сорбента для извлечения и концентрирования Cs^+ из водных растворов сложного состава, изучены зависимости сорбции

ионов цезия на этом сорбенте от концентрации данных ионов. Результаты исследований показали, что на 40% величина сорбции ионов цезия снижается в присутствии $\sim 900 \text{ мг/дм}^3 \text{ Na}^+$, $\sim 350 \text{ мг/дм}^3 \text{ K}^+$, $\sim 50 \text{ мг/дм}^3 \text{ Mg}^{2+}$, $\sim 80 \text{ мг/дм}^3 \text{ Ca}^{2+}$, $\sim 90 \text{ мг/дм}^3 \text{ Sr}^{2+}$. Следует отметить, что концентрация раствора по Cs^+ во всех этих случаях составляла 100 мг/дм^3 .

Заключение

Обнаружено, что обработка глины Левашинского месторождения, предварительно подвергнутой кислотной активации, раствором NaCl приводит к увеличению в ~ 1.3 раза ее сорбционной емкости по ионам Cs^+ .

Проведенные исследования подтвердили, что основным механизмом сорбции Cs^+ на Na -форме Левашинской глины является ионный обмен.

Установлено, что проведенная модификация изменяет кристалличность исходной глины и, тем самым, способствует

вовлечению в процесс адсорбции высоко-селективных по отношению к ионам Cs^+ центров FES.

Установлено влияние ионной силы раствора и концентрации отдельных ионов на сорбцию цезия.

Достаточно высокая сорбционная емкость натриевой формы глины Левашинского месторождения по ионам цезия позволяет использовать ее для извлечения этих ионов из геотермальных вод на определенном этапе их переработки, предусматривающем снижение концентрации мешающих ионов натрия, магния, кальция, а также для извлечения радионуклидов из сточных вод объектов атомной энергетики.

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.

5. Fuller A.J., Shaw S., Ward M. B. Caesium incorporation and retention in illite interlayers, *Appl. Clay Sci.*, 2015; 108: 128-134.

6. Konopleva I.V., Selektivnaya sorbciya radioceziya sorbentami na osnove prirodnih glin, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016; 16(4): 448-456. (In Russ.)

7. Hwang J., Han W.S. Choung S. et al, Diverse sorption capacities an end contribution of multiple sorbtive sites on illitic clays to assess the immobilization of dissolved cesium in subsurface environments, *J. Hazard. Mater.*, 2023; 441: Art. 129973. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129973>

8. Sveshnikova D.A., Rabadanova D.I., Ataev D.R., Ramazanov A.Sh., Physicochemical and sorption properties of original and modified clay from the Levashinskoye deposit of the Republic of Dagestan, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2023; 23(6): 993-1005. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11860>

Список литературы/References

1. Osvoenie geothermal'noj energii /Red. V.E. Fortov. M., FIZMATLIT. 2022. 320 p. (In Russ.)

2. Efremov R.V., Ivanov V.V., Busareva E.A. Zagryaznenie vodnoj i vozduшной среды обитания радиоактивными веществами. *Zhurnal tekhnicheskikh issledovanij*. 2018; 4: 1-5. (In Russ.)

3. Krupskaya V.V., Biryukov D.V., Belousov P.E. Primenenie prirodnih glinistykh materialov dlya povysheniya urovnya yadernoj i radiacionnoj bezopasnosti ob'ektov yadernogo naslediya. *Radioaktivnye othody*. 2018; 2: 30-43. (In Russ.)

4. Baeyens B., Bradbury M.H., Cation exchange capacity measurements on illite using the sodium and cesium isotope dilution technique: effects of the index cation, electrolyte concentration and competition: modeling, *Clays and Clay Miner.*, 2004; 52(4): 421-431. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520403>

9. Benedicto A., Missana T., Fernandez A.M., Interlayer collapse affects on cesium adsorption onto illite, *Environ. Sci. Technol.*, 2014; 48: 4909-4915. <https://doi.org/10.1021/es5003346>
10. Hwang J., Choung S., Shin W. et al, A batch experiment of cesium uptake using illitic clays with different degrees of crystallinity, *Water*, 2021; 13: 409-420. <https://doi.org/10.3390/w13040409>
11. Giacobbo F., Pezzoli F., Cydzik I. Study of caesium adsorption onto alluvial sediments from the Italian Po Plain, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 2024; <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05814-2>
12. Cornell R.M., Adsorption of cesium on minerals: a review, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1993; 171(2): 483-500. <https://doi.org/10.1007/BF02219872>
13. Milyutin V.V., Vezencev A.I., Sokolovskij P.V., Nekrasov N.A., Sorbtsiya radionuklidov cезия iz vodnykh rastvorov na prirodnnykh i modifitsirovannykh glinakh, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014; 14(5): 879-883. (In Russ.)
14. Missana T., Benedicto A., García-Gutiérrez M., Alonso U., Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2014; 128: 266-277. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.007>
15. Belchinskaya L.I., Kozlov K.A., Bondarenko A.V., Petukhova G.A., Protsessy ionnogo obmena pri obrabotke kislotnoaktivirovannogo montmorillonite rastvorom $MgCl_2$, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2007; 7: 895-901 (In Russ.)
16. Noh J., Schwarz J., Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration, *J. Colloid and Interface Sci.*, 1989; 130(1): 157-164.
17. Bendou S., Amrani M. Effect of Hydrochloric acid on structural of sodium -bentonite clay. *J. Mineral. Mater. Character. Eng.* 2014; 2: 404-413. <http://dx.doi.org/10.4236/jmmce.2014.25045>
18. Vezencev A.I., Korol'kova S.V., Buhanov V.D. Teksturnye harakteristiki i sorbtsionnye svoystva prirodnoy i magnij-zameshchennoy montmorillonit sodershashchej gliny. *Nauchnye vedomosti BelGU. Seriya Estestvennye nauki*. 2010; 9(80); 11: 119-123.
19. Sobina E.P. Sovershenstvovanie sistemy metrologicheskogo obespecheniya sredstv izmerenij poristosti i pronicaemosti tverdykh veshchestv i materialov Avtoreferat dissertatsii dok. tekhn. nauk. Special'nost' 05.11.15. Ekaterinburg. 2020. 48 p.
20. Kwon S., Kim Y., Roh Y. Cesium removal using acid- and base-actived biotite and illite. *J. Hazard. Mater.* 2021; 401: 123319. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123319>
21. Foo K.Y., Hameed B.H., Insights into modelling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 2010; 156: 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>
22. Rysev A.P. Razrabotka metoda regulirovaniya adsorbtsionnoy sposobnosti prirodnogo montmorillonita dlya izvlecheniya anionnykh primesei iz vodnykh rastvorov. Diss. cand. chem. nauk. M., 2021, 153 p. (in Russ.)
23. Abdel-Karim A-A.M., Zaki A.A., Elwan W. et al, Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal, *Appl. Clay Sci.*, 2016; 132-133: 391-401. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.07.005>
24. Streba J.H., Sperrer H., Walenko F., Welch J.M., Adsorption characteristics of clinoptilolite-rich zeolite compound for Sr and Cs, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2018; 318: 267-270. <https://doi.org/10.1007/s10967-018-6096-6>
25. Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A. et al, Modeling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition, *Appl. Geochem.*, 2014; 49: 95-102. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.06.011>



26. Durrant Ch. B., Begg J.D., Kersting A. B., Zavarin M., Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite, *Sci. Tot. Environ.*, 2018; 610-611: 511-520. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>

Информация об авторах / Information about the authors

Дж.А. Свешникова – к.х.н, ведущий научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, научный сотрудник, Институт физики ДФИЦ РАН, Махачкала, Россия

А.Ш. Рамазанов – профессор, д.х.н., зав.лабораторией, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, заведующий кафедрой аналитической и фармацевтической химии Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

К.Г. Кунжуева – к.х.н. научный сотрудник, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики филиала ОИВТ РАН, Махачкала, Россия

Dz.A. Sveshnikova – Candidate of chemical sciences, Leading researcher, Institute for Geothermy Research and Renewable Energy of JIHT RAS; Researcher, Institute of Physics of DFRC, RAS, Makhachkala, Russia, jannet49@yandex.ru

A.Sh. Ramazanov – Professor, Dr. Sci. (Chemistry), Head of the laboratory of the Institute for Geothermy Research and Renewable Energy of JIHT RAS; Head of department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala, Russia

K.G. Kunzhueva – Candidate of chemical sciences, Researcher, Institute for Geothermy and Renewable Energy, of JIHT, Makhachkala, Russia

Статья поступила в редакцию 29.11.2024; одобрена после рецензирования 14.04.2025; принята к публикации 16.04.2025.

The article was submitted 29.11.2024; approved after reviewing 14.04.2025; accepted for publication 16.04.2025.