



УДК 552.523; 544.726; 621.039.735

Изучение минерального состава природных глин Республики Беларусь и их сорбционных свойств по отношению к радионуклидам цезия и стронция

© 2021 Баклай А.А., Маковская Н.А., Леонтьева Т.Г., Кузьмук Д.А.

Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 14.10.2020 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2021.21/3358

В работе представлены результаты исследований минерального состава и сорбционных характеристик по отношению к радионуклидам $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ образцов природных глин, отобранных из месторождений «Кустиха», «Городное», «Острожанское» и «Марковское» Республики Беларусь.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что основными глинистыми минералами в изученных образцах природных глин являются монтмориллонит, иллит и каолинит. Наибольшее количество монтмориллонита содержит образец глины из месторождения «Острожанское» (56.3 мас. %), а наименьшее – образец глины из месторождения «Кустиха» (28.5 мас. %), для которого количество иллита наибольшее (33.7 мас. %). Для остальных образцов глин содержание иллита изменяется от 3.0 до 4.8 мас. %. Каолинит в наибольших количествах присутствует в образцах глин из месторождений «Марковское» (14.7 мас. %) и «Кустиха» (8.3 мас. %), а для остальных глин его содержание не превышает 7.0 мас. %. Монтмориллонит в составе образцов глин представлен в основном Са- или Mg-формой.

Установлено, что значения коэффициента распределения $^{137}\text{Cs}^+$ ($K_d^{137}\text{Cs}^+$) для образцов глин из месторождений «Кустиха», «Городное», «Острожанское» и «Марковское» при сорбции микроколичества $^{137}\text{Cs}^+$ из раствора с концентрацией NaNO_3 0.1 моль/дм³ составляют $(1.5-2.7) \cdot 10^3$ см³/г (соотношение фаз твердое : жидкое = 1 : 100). Это в 1.1-2.0 раза выше по сравнению со значениями $K_d^{137}\text{Cs}^+$ для образцов клиноптиллолита Шивертуинского месторождения и бентонитовой глины месторождения «10-й Хутор» (Россия). Показано, что ионы K^+ оказывают большее влияние на сорбцию $^{137}\text{Cs}^+$, чем ионы Na^+ . Влияние ионов K^+ становится заметным уже при концентрации K^+ 0.01 моль/дм³, что связано с тем, что калий является геохимическим аналогом цезия.

Установлено, что образцы природных глин лучше сорбируют $^{137}\text{Cs}^+$ из водопроводной воды, чем $^{85}\text{Sr}^{2+}$. Значения $K_d^{85}\text{Sr}^{2+}$ при сорбции из водопроводной воды для образцов глин в 26-149 раз ниже, чем $K_d^{137}\text{Cs}^+$. При сорбции микроколичества $^{85}\text{Sr}^{2+}$ из раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 0.01 моль/дм³ для всех изученных образцов природных материалов из месторождений «Кустиха», «Городное», «Острожанское», «Марковское», «10-й Хутор», «Шивертуинское» значения $K_d^{85}\text{Sr}^{2+}$ значительно снижаются по сравнению со значениями $K_d^{85}\text{Sr}^{2+}$ для сорбции $^{85}\text{Sr}^{2+}$ из водопроводной воды и составляют 40, 35, 54, 33, 65 и 71 см³/г соответственно. Это объясняется значительной конкуренцией ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} за места сорбции и связано с близостью размеров ионных радиусов кальция и стронция.

Среди изученных образцов природных материалов наибольшими значениями коэффициента распределения при сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ из водных растворов обладает образец глины из месторождения «Марковское» (Республика Беларусь), а при сорбции $^{85}\text{Sr}^{2+}$ – клиноптиллолит Шивертуинского месторождения (Россия). Полученные результаты исследования показали, что природная глина из месторождения «Марковское» Республики Беларусь может быть использована для эффективной очистки природных вод от радионуклида $^{137}\text{Cs}^+$ и создания барьеров безопасности при изоляции радиоактивных отходов.

Ключевые слова: природные глины, минеральный состав, сорбция, цезий, стронций, коэффициент распределения, водный раствор.

Введение

Вероятность загрязнения окружающей среды радионуклидами цезия и стронция в настоящее время возрастает в связи с развитием атомной энергетики. В окружающей среде миграция $^{137}\text{Cs}^+$ в основном контролируется сорбцией на таких глинистых минералах, как иллит и монтмориллонит. Природные глины активно используются не только для очистки водных сред от радионуклидов цезия и стронция [1, 2], но и для создания инженерных барьеров при строительстве хранилищ радиоактивных отходов (РАО), объем которых постоянно растет с развитием атомной энергетики [3].

Известно [4-6], что сорбционные свойства природных глин очень сильно зависят от их минерального состава и особенностей глинистых минералов, входящих в их состав. Эффективность сорбции монтмориллонитом и иллитом, которые являются основными минералами, удерживающими цезий, сильно зависит от условий сорбции. Так, согласно данным работ [4, 7-9] сорбция цезия на иллите выше, чем на монтмориллоните при его следовых концентрациях в водных растворах.

Выброс радионуклидов цезия и стронция в атмосферу в результате крупных аварий на Чернобыльской АЭС (Украина, 1986 г.) и АЭС «Фукусима-1» (Япония, 2011 г.) привел к значительному загрязнению окружающей среды, что вызвало необходимость принятия мер по предотвращению миграции радионуклидов. Природная вода является основным каналом распространения радионуклидов в окружающей среде, а наиболее эффективным при очистке от радионуклидов больших объемов природной воды является сорбционный метод [1]. Для использования данного метода на практике требуется большое количество эффективных природных сорбентов, что позволяет снизить стоимость очистки водных сред от радионуклидов.

В связи с вышеизложенным поиск и усовершенствование существующих сорбционных материалов для извлечения радионуклидов $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ из водных сред является актуальным направлением научных исследований. Химический состав и кислотность природных вод (поверхностные и подземные) различаются. Повышенные концентрации катионов Na^+ , Ca^{2+} и K^+ в подземных водах наблюдаются чаще, чем в поверхностных [10]. В работах [11, 12] установлено, что pH поверхностных вод изменяется в пределах 6.5-8.5, а подземных в большинстве случаев составляет 6.0-8.5.

Комплексный анализ глин и выявление их практической пригодности для очистки природной воды и создания барьеров безопасности при изоляции радиоактивных отходов включает исследование их минерального состава и определение влияния катионов Na^+ , Ca^{2+} и K^+ на сорбционные свойства по отношению к радионуклидам цезия и стронция.

Экспериментальная часть

В работе использовали природные глины, отобранные из нескольких месторождений Республики Беларусь, приведенные на рис. 1.

Перед проведением исследований образцы природных глин предварительно высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянной массы и измельчали до порошкообразного состояния.

Минеральный состав образцов глин определяли на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV (Rigaku, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения и графитового монохроматора. Рабочий режим – 40 кВ и 40 мА. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, представленным в работах [13, 14]. Для расшифровки рентгенограмм использовали программу Jade 6.5 (MDI) с порошковой базой данных PDF-2. Количественный минеральный состав образцов глин определяли методом Ритвельда в



Рис. 1. Месторождения отобранных образцов глин:

- ◆ – «Кустиха» Петриковский р-н (ГК); ▲ – «Острожанское» Лельчицкий р-н (ГО);
 ■ – «Марковское» Лельчицкий р-н (ГМ); ● – «Городное» Столинский р-н (ГГ)

Fig. 1. Deposits of selected clay samples:

- ◆ – Kustikha Petrikovsky district (GK); ▲ – Ostrozhanskoe Lelchitsky district (GO);
 ■ – Markovskoe Lelchitsky district (GM); ● – Gorodnoe Stolinsky district (GG)

программном пакете PROFEX GUI для BGMN.

Определение сорбционных свойств образцов глин проводили с использованием микроколичеств радионуклидов $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$. В водные растворы вносили радиоактивную метку $^{137}\text{Cs}^+$ или $^{85}\text{Sr}^{2+}$ с удельной активностью $1.5 \cdot 10^6$ или $1.7 \cdot 10^6$ Бк/дм³ соответственно и выдерживали в течение 3-х суток для установления радиохимического равновесия. Исследование сорбции радионуклидов $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ проводили в статических условиях. Навески воздушно-сухого образца глины массой 0.1000 ± 0.0001 г перемешивали с 10 см³ раствора в течение 48 ч (соотношение фаз твердое : жидкое составляет 1 : 100) [15, 16]. После этого жидкую фазу отделяли от твердой центрифугированием (10000 об/мин, 15 мин) с последующим фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента». Удельную активность $^{137}\text{Cs}^+$ или $^{85}\text{Sr}^{2+}$ в растворе определяли прямым спектрометрическим методом соответственно по линиям $E_\gamma=662$ кэВ или $E_\gamma=514$ кэВ с использованием универсального спектрометрического комплекса РУС-91М. Коэффициент межфазного распределения радионуклидов (K_d , см³/г) рассчитывали по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где A_0 и A_p – исходная и равновесная удельная активность ^{137}Cs в растворе соответственно, Бк/дм³; V – объем жидкой фазы, см³; m – масса образца глины, г.

В сорбционных экспериментах использовали следующие водные растворы:

– модельные растворы, содержащие: 0.1 моль/дм³ NaNO₃ (для $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$), 1 моль/дм³ NaNO₃ (для $^{137}\text{Cs}^+$), 0.01 моль/дм³ KNO₃ (для $^{137}\text{Cs}^+$), 0.01 моль/дм³ Ca(NO₃)₂ (для $^{85}\text{Sr}^{2+}$), pH растворов составлял 6.4;

– водопроводную воду г. Минска с содержанием катионов Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ и K⁺ соответственно 54, 17, 8 и 4 мг/дм³, pH=7.8.

Модельные растворы готовили растворением в дистиллированной воде навесок соответствующих нитратов NaNO₃, Ca(NO₃)₂ и KNO₃ марки х.ч.

Обсуждение результатов

Минеральный состав изученных образцов природных глин из разных месторождений Республики Беларусь приведен в табл. 1.

Согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 1) основными глинистыми минералами, входящими в состав образцов глин, являются монтмориллонит,

Таблица 1. Минеральный состав образцов природных глин
Table 1. Mineral composition of natural clay samples

Шифр образца глины	Содержание минерала, мас. %										
	Хлорит	Монтмориллонит	Иллит	Каолинит	Кварц	Альбит	Калиевый полевой шпат (микрочлин)	Амфиболы	Анагаз	Гетит	Гипс
ГК	1.8	28.5	33.7	8.3	18.3	2.2	3.7	0.7	1.2	0.8	0.8
ГГ	1.1	36.3	4.8	7.0	43.9	1.8	2.8	1.2	1.1	<0.1	<0.1
ГО	<0.1	56.3	3.0	5.0	33.0	<0.1	<0.1	<0.1	1.3	1.4	<0.1
ГМ	<0.1	37.6	3.6	14.7	34.3	2.3	6.7	<0.1	0.8	<0.1	<0.1

иллит и каолинит. Исследованные образцы глин различаются по содержанию данных глинистых минералов, которые в основном и определяют их сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам цезия и стронция. Наибольшее количество монтмориллонита содержит образец глины из месторождения «Острожанское» (56.3 мас.%), а наименьшее – образец глины из месторождения «Кустиха» (28.5 мас.%), для которого количество иллита наибольшее (33.7 мас.%). Для остальных образцов глин содержание иллита изменяется от 3 до 4.8 мас.%. Каолинит в наибольших количествах присутствует в образцах глин из месторождений «Марковское» (14.7 мас. %) и «Кустиха» (8.3 мас.%), а для остальных глин его содержание не превышает 7 мас.%.

Проведенные исследования минерального состава образцов глин позволили установить, что отношение между глинистыми и неглинистыми минералами, содержащимися в них, изменяется от 0.97 (образец ГГ) до 2.61 (образец ГК). Монтмориллонит в составе образцов глин представлен в основном Са- или Mg-формой. Положение рефлекса $d_{(001)}$ (рис. 2) для образцов глин ГК, ГГ, ГО и

ГМ составляет соответственно 16.29, 14.52, 14.62 и 14.57 Å.

Такое положение рефлекса $d_{(001)}$ для образцов глин указывает на то, что монтмориллонит в межпакетных позициях содержит преимущественно катионы кальция и магния [17]. В работе [18] показано, что Са- и Mg-форма монтмориллонита по-разному сорбируют радионуклиды цезия и стронция. Самонтмориллонит лучше сорбирует радионуклиды цезия, а Mg-монтмориллонит – радионуклиды стронция. Рефлекс $d_{(001)}$ монтмориллонита для всех образцов глин не симметричен (рис. 2), так как его левое крыло начинается выше, чем правое, что свидетельствует о присутствии смешаннослойных минералов монтмориллонит-иллит [17].

Таким образом, согласно данным рентгенофазового анализа, все исследованные образцы природных глин из разных месторождений Республики Беларусь содержат в своем составе такие глинистые минералы, как монтмориллонит, иллит и смешаннослойные минералы монтмориллонит-иллит, что позволяет прогнозировать их высокие сорбционные свойства по отношению к радионуклидам цезия и стронция.

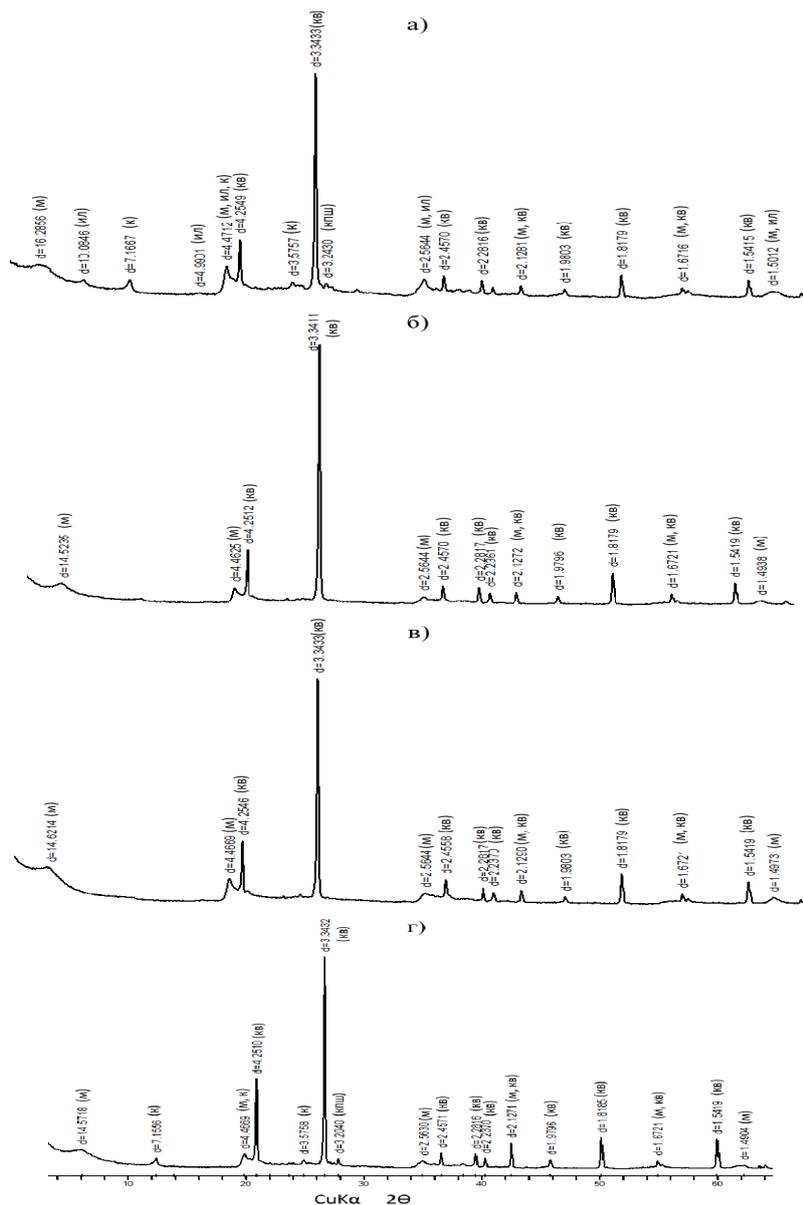


Рис. 2. Рентгеновские порошковые дифрактограммы образцов природных глин: а) ГК; б) ГГ; в) ГО; г) ГМ. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах. Обозначения минералов: м – монтмориллонит, ил – иллит, к – каолинит, кв – кварц, кпш – калиевый полевой шпат

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of natural clay samples: а) GK; б) GG; в) GO; д) GM. Interplanar distances are given in angstroms. Mineral designations: m – montmorillonite, ил – illite, к – kaolinite, q – quartz, pf – potassium feldspar

В работах [4, 19] показано, что в природных водных средах даже с относительно высоким уровнем радиоактивности концентрация $^{137}\text{Cs}^+$ значительно ниже концентраций ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , характерных для природных вод. Среди одно- и двухвалентных ионов основными ионами природных вод являются Na^+ и Ca^{2+} . Калий и кальций, как

геохимические аналоги соответственно цезия и стронция, существенно влияют на сорбцию $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ глинистыми материалами [4, 19]. В связи с этим для оценки селективности образцов природных глин по отношению к $^{137}\text{Cs}^+$ и $^{85}\text{Sr}^{2+}$ исследовано влияние концентраций присутствующих в водных средах конкурирующих ионов Ca^{2+} , Na^+ и K^+ на сорб-

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения $^{137}\text{Cs}^+$ для образцов природных материалов при сорбции из растворов различного состава
 Table 2. Distribution coefficient values of $^{137}\text{Cs}^+$ for samples of natural materials during sorption from solutions of various compositions

Шифр образца	K_d $^{137}\text{Cs}^+$, см ³ /г			
	Водопроводная вода	0.1 моль/дм ³ NaNO ₃	1.0 моль/дм ³ NaNO ₃	0.01 моль/дм ³ KNO ₃
ГК	$(3.7\pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.5\pm 0.1) \cdot 10^3$	428±20	493±21
ГГ	$(8.3\pm 0.4) \cdot 10^3$	$(1.9\pm 0.2) \cdot 10^3$	384±18	414±23
ГО	$(5.2\pm 0.3) \cdot 10^3$	$(2.4\pm 0.1) \cdot 10^3$	456±26	677±29
ГМ	$(2.1\pm 0.1) \cdot 10^4$	$(2.7\pm 0.2) \cdot 10^3$	642±31	974±37
ГХ	$(3.6\pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.4\pm 0.1) \cdot 10^3$	242±21	607±29
КЛШ	$(5.6\pm 0.3) \cdot 10^3$	$(1.3\pm 0.1) \cdot 10^3$	72±5	682±31

*среднее арифметическое значений K_d $^{137}\text{Cs}^+$ трех параллельных экспериментов и стандартное отклонение/ arithmetic mean of K_d $^{137}\text{Cs}^+$ of three parallel experiments and standard deviation

ционное извлечение данных радионуклидов из водных растворов.

Результаты сорбции микроколичеств радионуклида $^{137}\text{Cs}^+$ на образцах природных глин из водопроводной воды и модельных растворов NaNO₃ и KNO₃ приведены в табл. 2. Здесь и далее приведены средние арифметические значения коэффициентов распределения (K_d) 3-х параллельных экспериментов и их стандартные отклонения. Для сравнения сорбционных свойств в отношении $^{137}\text{Cs}^+$ в идентичных условиях проведены исследования со следующими материалами:

– КЛШ – природный клиноптилолит Шивертуинского месторождения (Читинская обл, Россия), применяемый в качестве материала как для очистки природной воды от радионуклидов, так и для цементирования РАО [15];

– ГХ – природная бентонитовая глина месторождения «10-й Хутор» (Республика Хакасия, Россия), рассматриваемая в качестве материала для создания барьеров безопасности при изоляции радиоактивных отходов [20].

Согласно данным табл. 2 значения K_d для всех образцов природных материалов при сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ из водопроводной воды и 0.1 моль/дм³ NaNO₃ являются высокими и составляют более 10³ см³/г. Сорбция $^{137}\text{Cs}^+$ на всех исследованных образцах белорусских глин протекает более эффективно по сравнению с российскими природными мате-

риалами: клиноптилолитом Шивертуинского месторождения и бентонитовой глиной месторождения «10-й Хутор». Из табл. 2 видно, что на селективное извлечение $^{137}\text{Cs}^+$ образцами природных материалов из водных растворов существенное влияние среди изученных ионов оказывает геохимический аналог цезия – ион K⁺. Сорбция $^{137}\text{Cs}^+$ для образцов природных материалов при концентрации K⁺ в водном растворе 0.01 моль/дм³ заметно снижается по сравнению с сорбцией из водопроводной воды, в которой концентрация K⁺ составляет 1 ммоль/дм³. Для образцов ГК, ГГ, ГО, ГМ, ГХ и КЛШ снижение происходит в 7.5, 20.0, 7.7, 21.6, 5.9 и 8.2 раза соответственно. При возрастании концентрации NaNO₃ в растворе от 0.1 до 1 моль/дм³ значения K_d $^{137}\text{Cs}^+$ для всех образцов природных материалов снижаются в 3.5-18 раз из-за возрастания конкурирующего влияния ионов Na⁺.

Результаты сорбции микроколичеств радионуклида $^{85}\text{Sr}^{2+}$ на образцах природных материалов из водопроводной воды и водных растворов NaNO₃ и Ca(NO₃)₂ приведены в табл. 3.

Сравнение данных табл. 2 и 3 показывает, что образцы природных материалов лучше сорбируют $^{137}\text{Cs}^+$, чем $^{85}\text{Sr}^{2+}$. Для образцов глин K_d $^{137}\text{Cs}^+$ превышает K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ в 26-149 раз при сорбции из водопроводной воды. При сорбции микроколичества $^{85}\text{Sr}^{2+}$ из раствора Ca(NO₃)₂ концентрацией 0.01 моль/дм³ для всех

Таблица 3. Значения коэффициентов распределения $^{85}\text{Sr}^{2+}$ для образцов природных материалов при сорбции из растворов различного состава

Table 3. Distribution coefficient values of $^{85}\text{Sr}^{2+}$ for samples of natural materials during sorption from solutions of various compositions

Шифр образца	K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$, см ³ /г		
	Водопроводная вода	0.1 моль/дм ³ NaNO ₃	0.01 моль/дм ³ Ca(NO ₃) ₂
ГК	142±10	52±3	40±6
ГГ	137±12	44±6	35±5
ГО	244±9	70±5	54±7
ГМ	141±15	46±4	33±4
ГХ	340±11	105±7	65±8
КЛШ	410±18	165±12	71±5

*среднее арифметическое значений K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ трех параллельных экспериментов и стандартное отклонение/ arithmetic mean of K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ of three parallel experiments and standard deviation.

изученных образцов природных материалов из месторождений «Кустиха», «Городное», «Острожанское», «Марковское», «10-ый Хутор», «Шивертуинское» значения K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ заметно снижаются по сравнению со значениями K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ для сорбции $^{85}\text{Sr}^{2+}$ из водопроводной воды и составляют 40, 35, 54, 33, 65 и 71 см³/г соответственно. Это объясняется значительной конкуренцией ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} за места сорбции и связано с близостью размеров ионных радиусов кальция (0.99 Å) и стронция (1.12 Å) [21].

Среди изученных образцов природных материалов наибольшими значениями K_d при сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ из водных растворов обладает образец природной глины месторождения «Марковское» (Республика Беларусь), а при сорбции $^{85}\text{Sr}^{2+}$ – клиноптиллолит Шивертуинского месторождения (Россия).

Заключение

В результате исследования минерального состава образцов природных глин из месторождений «Кустиха», «Городное», «Острожанское» и «Марковское» Республики Беларусь установлено, что основными глинистыми минералами в их составе являются монтмориллонит, иллит и каолинит. Данные глинистые минералы определяют сорбционные характеристики глин по отношению к радионуклидам цезия и стронция. В составе исследованных образцов глин монтмориллонит представлен в основном Са-

или Mg-формой, а также наблюдается присутствие смешаннослойных минералов монтмориллонит-иллит.

Исследование влияния ионов Na^+ и K^+ при концентрации 0.1 и 0.01 моль/дм³ соответственно на сорбцию микроколичества $^{137}\text{Cs}^+$ образцами глин из месторождений «Кустиха», «Городное», «Острожанское» и «Марковское» показало, что значения коэффициента распределения $^{137}\text{Cs}^+$ (K_d $^{137}\text{Cs}^+$) при сорбции из раствора с концентрацией NaNO₃ 0.1 моль/дм³ составляют $(1.5-2.7) \cdot 10^3$ см³/г, что в 1.1-2.0 раза выше значений K_d $^{137}\text{Cs}^+$ для образцов клиноптиллолита Шивертуинского месторождения и бентонитовой глины месторождения «10-ый Хутор» (Россия). Установлено, что ионы K^+ оказывают заметно большее влияние на сорбцию $^{137}\text{Cs}^+$, чем ионы Na^+ , уже при концентрации K^+ в растворе равной 0.01 моль/дм³. Это связано с тем, что калий является аналогом цезия, и обладает близким к $^{137}\text{Cs}^+$ радиусом гидратированного иона.

Определено, что образцы природных материалов лучше сорбируют $^{137}\text{Cs}^+$ из водных растворов, чем $^{85}\text{Sr}^{2+}$. Значения K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ при сорбции из водопроводной воды для образцов глин в 26-149 раз ниже, чем K_d $^{137}\text{Cs}^+$. При сорбции микроколичества $^{85}\text{Sr}^{2+}$ из раствора Ca(NO₃)₂ концентрацией 0.01 моль/дм³ для всех изученных образцов природных материалов K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ снижается в 3.5-5.8 раз по сравнению с аналогичным показателем для водопроводной воды.

Среди изученных образцов природных материалов наибольшими значениями K_d при сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ из водных растворов обладает образец природной глины месторождения «Марковское» (Республика Беларусь), а при сорбции $^{85}\text{Sr}^{2+}$ – клиноптиллолит Шивертуинского месторождения (Россия). Полученные

результаты исследования показали, что образец природной глины из месторождения «Марковское» (Республика Беларусь) может быть использован для эффективной очистки природных вод от $^{137}\text{Cs}^+$ и создания барьеров безопасности при изоляции радиоактивных отходов.

Список литературы

1. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М. Атомиздат. 1974. 366 с.
2. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М. Дели принт. 2008. 516 с.
3. Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е., Лехов В.А. и др. // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 2. С. 30-43.
4. Коноплева И.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 4. С. 446-456.
5. Прядко А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А. и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31. № 10. С. 19-21.
6. Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г., Стреленко Д.К. // *Труды БГТУ*. 2015. № 3(167). С. 70-77.
7. Ishidera T., Kurosawa S., Hayashi M., Uchikoshi K. et al. // *Clay Miner.* 2016. Vol. 51(2), pp.161-172.
8. Benedicto A., Missana T., Fernandez A.M. // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48. pp. 4909-4915.
9. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarin M. // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 610-611. pp. 511-520.
10. Семенцев В.С., Пьянков А.А., Ремез В.Н., Афонин Ю.Д. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2020. Т. 20. № 1. С. 54-63.
11. Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Васильева Т.Н., Корытная О.П. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2006. Т. 14. № 1. С. 33-38.
12. Аншиц А.Г., Ревенко Ю.А., Верещагина Т.А., Воробьев А.В. и др. // *Химия в интересах устойчивого развития*. 1998. Т. 6. № 3. С. 293-302.
13. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешаннослойные минералы. М. Наука. 1990. 214 с.
14. Moore D.M., Reynolds R.C., Jr. Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford. Oxford Univ. Press. 1997. 400 p.
15. Милютин В.В., Везенцев А.И., Соколовский П.В., Некрасова Н.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 5. С. 879-883.
16. Москальчук Л.Н., Милютин В.В., Некрасова Н.А., Леонтьева Т.Г. и др. // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 3. С. 1-6.
17. Белоусов П.Е., Бочарникова Ю.И., Боева Н.М. // *Вестник РУДН. Серия: инженерные исследования*. 2015. Т. 16. № 4. С. 94-101.
18. Макаров А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А. и др. // *Успехи в химии и химической технологии*. 2017. Т. 31. № 10. С. 16-18.
19. Jeong, C.H., Kim, C.S., Kim, S.J., Park, S.W. / *J. Environ. Sci. Health., Part A*. 1996. Vol. 31(9). pp. 2173-2192.
20. Семенкова А.С. Автореф. канд. хим. наук. М. 2019. 22 с.
21. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Новосибирск, ГПНТБ СО РАН. 2013. 95 с.

The study of the mineral composition and caesium and strontium radionuclide sorption properties of natural clays of the Republic of Belarus

© 2021 Baklaj A.A., Makovskaya N.A., Leont'yeva T.G., Kuzmuk D.A.

State Scientific Institution "Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny", National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

The results of the analysis of the mineral composition and sorption properties relating to the $^{137}\text{Cs}^+$ and $^{85}\text{Sr}^{2+}$ radionuclides of natural clays from Kustikha, Gorodnoe, Ostrozhanskoe, and Markovskoe deposits of the Republic of Belarus are presented in this study.

The main minerals of the studied clays determined by XRD analysis were montmorillonite, illite, and kaolinite. The largest amount of montmorillonite was contained in a clay sample from the Ostrozhanskoe deposit (56.3 wt.%), and the smallest amount of montmorillonite was characteristic for clay sample from the Kustikha deposit (28.5 wt. %), for which the amount of illite was the highest (33.7 wt.%). For the rest of the clay samples, the illite content varied from 3.0 to 4.8 wt.%. Kaolinite was most abundant in clay samples from the Markovskoe (14.7 wt.%) and Kustikha deposits (8.3 wt. %), and for the rest of the clays its content did not exceed 7.0 wt.%. Montmorillonite in clay samples was mainly represented by the Ca or Mg form.

It was found that the values of the distribution coefficient of $^{137}\text{Cs}^+$ (K_d $^{137}\text{Cs}^+$) for samples of clays from the Kustikha, Gorodno, Ostrozhanskoe, and Markovskoe deposits during the sorption of a microquantity of $^{137}\text{Cs}^+$ from a solution with a concentration of NaNO_3 0.1 mol/dm³ were $(1.5-2.7) \cdot 10^3$ cm³/g (phase ratio solid: liquid=1: 100). These values were 1.1-2.0 times higher than the values K_d $^{137}\text{Cs}^+$ for clinoptilolite samples from the Shivertuinsky deposit and bentonite clay from the 10th Khutor deposit (Russia). It was shown that K^+ ions have a greater effect on the sorption of $^{137}\text{Cs}^+$ than Na^+ ions. The effect of K^+ ions becomes noticeable even with a concentration of $\text{K}^+=0.01$ mol/dm³, which is due to the fact that potassium is a geochemical analogue of caesium.

It was found that samples of natural clays absorb $^{137}\text{Cs}^+$ better than $^{85}\text{Sr}^{2+}$ from tap water. The values K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ for sorption from tap water for clay samples was 26-149 times lower than K_d $^{137}\text{Cs}^+$. For the sorption of a micro-amount of $^{85}\text{Sr}^{2+}$ from a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ solution with a concentration 0.01 mol/dm³ for all studied samples of natural materials from the deposits Kustikha, Gorodnoe, Ostrozhanskoe, Markovskoe, 10th Khutor, and Shivertuinskoe deposits the values of K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ were significantly lower compared to the values of K_d $^{85}\text{Sr}^{2+}$ for the sorption of $^{85}\text{Sr}^{2+}$ from tap water and were 40, 35, 54, 33, 65, and 71 cm³/r, respectively. This was due to the significant competition of Ca^{2+} and Sr^{2+} ions for the sorption sites and was associated with the proximity of the sizes of the ionic radii of calcium and strontium.

Among the studied samples of natural materials, the best sorption properties towards $^{137}\text{Cs}^+$ from aqueous solutions was revealed for a clay sample from the Markovskoe deposit (Republic of Belarus), while clinoptilolite from the Shivertuinskoe deposit (Russia) showed the best sorption properties towards $^{85}\text{Sr}^{2+}$. The obtained results of the study showed that natural clay from the Markovskoe deposit of the Republic of Belarus can be used for the effective purification of natural waters from the $^{137}\text{Cs}^+$ radionuclide and for constructing safety barriers for radioactive waste disposal facilities.

Keywords: natural clays, mineral composition, sorption, caesium, strontium, distribution coefficient, aqueous solution.

References

1. Kuznecov Ju.V., Shhebetkovskij V.N., Trusov A.G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnyh zagryaznenij*, M., Atomizdat, 1974, 366 p.
2. Rjabchikov B.E. *Ochistka zhidkih radioaktivnyh othodov*, M., DeLi print, 2008, 516 p.
3. Krupskaja V.V., Birjukov D.V., Belousov P.E., Lehov V.A. et al., *Radioaktivnye othody*, 2018, No 2, pp. 30-43.
4. Konopleva I.V., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 4, pp. 446-456.
5. Prjadko A.V., Zharkova V.O., Ershova Ja.Ju., Tjupina E.A., Krupskaja V.V., *Uspexi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, Vol. 31, No 10, pp. 19-21.
6. Moskal'chuk L.N., Baklaj A.A., Leont'eva T.G., Strelenko D.K., *Trudy BGTU*, 2015, No 3, pp. 70-77.

7. Ishidera T., Kurosawa S., Hayashi M., Uchikoshi K. et al., *Clay Miner.* 2016. Vol. 51(2), pp. 161-172. DOI: <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.2.04>.
8. Benedicto A., Missana T., Fernandez A.M., *Environ. Sci. Technol.*, 2014, Vol. 48, pp. 4909-4915. DOI: 10.1021/es5003346.
9. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B., Zavarin M., *Sci. Total Environ.*, 2018, Vol. 610-611, pp. 511-520. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.08.122>.
10. Semeneshhev V.S., P'jankov A.A., Remez V.N., Afonin Ju.D. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2020, Vol. 20, No 1, pp. 54-63. DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/2380.
11. Makarov V.N., Kremeneckaja I.P., Vasil'eva T.N., Korytnaja O.P., *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*, 2006, Vol. 14, No 1, pp. 33-38.
12. Anshic A.G., Revenko Ju.A., Vereshhagina T.A., Vorob'ev A.V. et al., *Khimiya v interesakh ustojchivogo razvitija*, 1998, Vol. 6, No 3, pp. 293-302.
13. Dric V.A., Kossovskaja A.G. *Glinistye mineraly: smektity, smeshanoslojnye mineraly*. Moskva, Nauka, 1990, 214 p.
14. Moore D.M., Reynolds R.C., Jr. *Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford, Oxford Univ. Press., 1997, 400 p.
15. Miljutin V.V., Vezencev A.I., Sokolovskij P.V., Nekrasova N.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 5, pp. 879-883.
16. Moskal'chuk L.N., Miljutin V.V., Nekrasova N.A., Leont'eva T.G. et al., *Radiokhimiya*, 2020, Vol. 62, No 3, pp. 1-6. DOI: 10.31857/S0033831120030065.
17. Belousov P.E., Bocharnikova Ju.I., Boeva N.M., *Vestnik RUDN. Serija: inzhenernye issledovanija*, 2015, Vol. 16, No 4, pp. 94-101.
18. Makarov A.V., Zharkova V.O., Ershova Ja.Ju., Tjupina E.A. et al., *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2017, Vol. 31, No 10, pp. 16-18.
19. Jeong, C.H., Kim, C.S., Kim, S.J., Park, S.W., *J. Environ. Sci. Health., Part A*, 1996, Vol. 31(9), pp. 2173-2192. DOI: 10.1080/10934529609376485.
20. Semenkova A.S., Avtoref. kand. him. nauk., M., 2019, 22 p.
21. Putilina V.S., Galickaja I.V., Juganova T.I. *Sorbtsionnye protsessy pri zagryznenii podzemnyh vod tzhzhelymi metallami i radioaktivnymi jelementami*, Novosibirsk, GPNTB SO RAN, 2013, 95 p.

Баклай Анатолий Анатольевич – старший научный сотрудник лаборатории «Реабилитации загрязненных территорий», Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь.

Маковская Наталья Александровна – к.б.н., заведующая лабораторией лаборатории «Реабилитации загрязненных территорий», Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Леонтьева Татьяна Геннадьевна – старший научный сотрудник лаборатории «Реабилитации загрязненных территорий». Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Кузьмук Дарья Алексеевна – младший научный сотрудник лаборатории «Реабилитации загрязненных территорий». Государственное научное учреждение «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси, Минск, Республика Беларусь

Baklay Anatoliy A. – Senior Researcher Remediation Polluted Territories of the Laboratory. State Scientific Institution “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus, E-mail: a.baklay@tut.by

Makovskaya Natal'ja A. – PhD (biology), Head of the Laboratory Remediation Polluted Territories. State Scientific Institution “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus, E-mail: ferapontova@tut.by

Leont'yeva Tat'yana G. – Senior Researcher Remediation Techno Polluted Territories of the Laboratory. State Scientific Institution “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus, E-mail: t.leontieva@tut.by

Kuzmuk Daria A. – Senior Researcher Remediation Techno Polluted Territories of the Laboratory. State Scientific Institution “Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny” of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus, E-mail: dariakuzmuk@mail.ru

