

СОРБЦИЯ ^{90}Sr И ^{137}Cs НА ГЛИНАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СООРУЖЕНИИ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ В ХРАНИЛИЩАХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

И.Н. Волков*, **, В.О. Жаркова, Я.Ю. Карасева**, Е.И. Лысакова*, Е.В. Захарова****

* «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, Москва, проспект Вернадского, 78

** Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, 31



Задачей работы являлось исследование сорбционной способности по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs образцов природных глин для оценки возможности их использования в качестве компонентов защитных барьеров в пунктах изоляции радиоактивных отходов. Объектами исследования были выбраны бентонитовые глины месторождений «Зырянское», «10-й хутор» и тугоплавкая глина Кампановского месторождения. Способность глин к сорбции по ионообменному механизму охарактеризована величиной емкости катионного обмена (ЕКО). В сорбционных экспериментах для всех исследованных глин наблюдалась высокая степень извлечения радионуклидов стронция и цезия из водных растворов. Показано, что на сорбцию ^{90}Sr оказывает влияние содержание монтмориллонита в образцах – бентонитовые глины поглощают до 98 – 99% от начального содержания радионуклида в растворе, в то время как тугоплавкой глиной сорбируется около 80% стронция. Цезий практически полностью сорбируется исследованными образцами, степень сорбции составляет более 99%, при этом наибольшее значение коэффициента распределения получено для кампановской глины ($K_d = 5,0 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$). Способы фиксации сорбированных радионуклидов на образцах глин были определены методом селективной десорбции по модифицированной методике Тессьера. Продемонстрировано, что ионы стронция обладают большей подвижностью по сравнению с ионами цезия, до 97% которого удерживается глинами.

Ключевые слова: сорбция, цезий, стронций, глины.

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Согласно ФЦП ЯРБ-2 (2030), в России продолжается вывод из эксплуатации ядерно- и радиационно опасных объектов [1], что приводит к накоплению значительного количества радиоактивных отходов (РАО). Согласно [2], РАО подразделяются на шесть классов опасности в зависимости от агрегатного состояния и удельной активности. Данная классификация учитывается при выборе способа окончательной изоляции –

© И.Н. Волков, В.О. Жаркова, Я.Ю. Карасева, Е.И. Лысакова, Е.В. Захарова, 2021

размещения в пунктах приповерхностного или глубинного захоронения. В первые десятилетия эксплуатации хранилища наибольшую радиационную опасность представляют ^{90}Sr и ^{137}Cs [3], которые при попадании в окружающую среду могут включаться в пищевые цепочки животных и человека [4, 5].

В организме ^{90}Sr накапливается в костях человека [4], а ^{137}Cs – в органах и мышечной ткани [5]. Накопленные радионуклиды являются источником постоянной радиационной нагрузки в течение длительного времени, сроком до десяти периодов полураспада: период полураспада для ^{90}Sr составляет 28,5 лет, а для ^{137}Cs – 30,1 лет [6].

Ввиду экологической опасности радионуклидов в составе РАО с целью предотвращения их неконтролируемого распространения в окружающую среду в пунктах захоронения создается многобарьерная защитная система. Обоснование требуемых защитных свойств барьерных (буферных) материалов и их выбор осуществляют на этапе проектирования в зависимости от технологических особенностей хранилища и условий его эксплуатации. При сооружении барьеров может использоваться песок, гравий, изъятая порода, смесь песка с зернистым сорбентом, глинистые материалы и бетонные смеси [7]. В ряде стран в качестве буферного материала наиболее часто рассматривают бентонитовые глины [1, 8 – 12]. Они обладают низкой водопроницаемостью, значительной сорбционной способностью по отношению к большинству радионуклидов, повышенной набухаемостью, довольно высокими термостойкостью, теплопроводностью и пластичностью [7]. В России имеется опыт применения смесей на основе каолиновых глин при создании барьеров безопасности с высокими защитными свойствами [13].

Таким образом, целью нашей работы является оценка возможности использования каолиновых глин как аналога бентонитовых в качестве барьерного материала в пунктах изоляции РАО. Данная оценка производится на основании сравнения минералогического и химического составов и сорбционной способности в отношении ^{90}Sr и ^{137}Cs .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись образцы глинистых материалов: бентонитовые глины месторождений Зырянское (Курганская область), «10-й хутор» (Республика Хакасия) и тугоплавкие глины Кампановского месторождения (Красноярский край). Сокращения, применимые к образцам: Зырянское – «З», «10-й хутор» – «Х», тугоплавкие молотые глины Кампановского месторождения – «ТМ».

Исследуемые глинистые материалы представляют собой полиминеральные смеси, минералогический состав которых приведён в табл. 1. Минералогический состав определен методом рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр «X-pert Pro», PANalytical, Голландия).

Из приведенных в таблице данных видно, что основным компонентом бентонитовых глин является минерал монтмориллонит. В составе образцов глин Кампановского месторождения преобладает минерал каолинит, его доля составляет до 46 масс. %.

Структура монтмориллонита и каолинита, сложена двумя единицами: алюмогидроксильными октаэдрическими и кремнекислородными тетраэдрическими слоями. Монтмориллонит имеет структуру типа 2:1 – на два тетраэдрических кремнекислородных слоя приходится один октаэдрический алюмогидроксильный. Межслоевое пространство монтмориллонита, как правило, заполнено молекулами воды и катионами щелочных и (или) щелочно-земельных элементов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Данные гидратированные катионы способны участвовать в обменных реакциях с катионами

внешней среды, таким образом, осуществляется процесс сорбции путем ионного обмена.

Таблица 1

Минералогический состав образцов

Минеральная фаза	Химическая формула	Порода		
		ТМ	З	Х
		Содержание, массовая доля, %		
Кварц	SiO_2	27	16	11,5
Монтмориллонит	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	8	67	71
Каолинит	$\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$	46	6	4
Иллит	$(\text{K}_{0,75}(\text{H}_3\text{O})_{0,25})\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}((\text{H}_2\text{O})_{0,75}(\text{OH})_{0,25})_2$	–	3	1
Серицит	$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	10	–	–
Калиевый полевой шпат	$\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	2	0,5	4
Плагиоклаз	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	–	1,5	5
Анализ	TiO_2	0,5	1	–
Рутил	TiO_2	0,5	–	–
Кальцит	CaCO_3	–	5	3
Рентгеноаморфная фаза	–	2	–	0,5

Каолинит представлен структурой типа 1:1, т.е. чередованием тетраэдрических и октаэдрических слоев, плотно сочлененных водородными и молекулярными связями (рис. 1) [14].

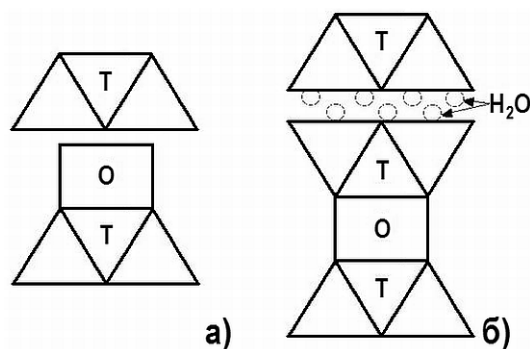


Рис. 1. Схема структурного строения глинистых материалов: а) каолинит, б) монтмориллонит (Т – тетраэдрические слои, О – октаэдрические слои)

Из-за структурных особенностей у каолинита количество катионообменных позиций существенно ниже по сравнению с монтмориллонитом, поэтому для каолинита процесс сорбции катионов из внешнего раствора посредством ионного обмена нехарактерен. Величиной, характеризующей ионный обмен, служит емкость катионного обмена (ЕКО). Численное выражение ЕКО можно представить количеством грамм-эквивалентов катионов, поглощенных 100 г сухой массы минерала [14].

Емкость катионного обмена образцов определена методом адсорбции двухвалентного медного комплекса триэтилентетрамина $[\text{Cu}(\text{Trien})]^{2+}$ [15]. Эксперименты проводили в две серии с последующим усреднением результатов для каждого

образца после статистической обработки данных. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты определения ЕКО глинистых образцов

Образец	ЕКО, мг-экв/100г
ТМ	30,5
З	64,4
Х	88,0

Стоит отметить, что значение ЕКО для образца кампановской тугоплавкой глины заметно выше показателей, характерных для каолиновых глин (3 – 15 мг-экв/100 г) [14]. Из этого следует, что довольно высокое значение ЕКО должно обуславливаться наличием в данном образце минерала со значительной ионообменной способностью. Согласно приведенному в табл. 1 минералогическому составу образцов, единственным минералом, способным обеспечить высокие значения ЕКО всего полиминерального образца, является монтмориллонит. Это предположение подтверждается высокими значениями ЕКО (64,4 – 88,0 мг-экв/100г) для бентонитовых глин, основным компонентом которых как раз является данный минерал.

Для подтверждения минералогического состава, а также для конкретизации катионно-обменного комплекса глинистых образцов был использован элементный анализ. Элементный анализ зольных остатков (табл. 3) получен с использованием волнового рентгенофлуоресцентного спектрометра Axios mAX Advanced («PANalytical», Голландия).

Таблица 3

Элементный анализ зольного остатка образцов глинистых материалов

	ТМ	З	Х
Na ₂ O, %	0,123	0,682	1,054
MgO, %	0,96	2,069	3,162
Al ₂ O ₃ , %	21,99	19,4	19,623
SiO ₂ , %	69,61	59,48	65,16
K ₂ O, %	1,575	1,124	0,985
CaO, %	0,793	4,7	2,375
TiO ₂ , %	1,184	0,957	0,799
MnO, %	0,018	0,079	0,034
Fe ₂ O ₃ , %	2,033	7,104	3,892
P ₂ O ₅ , %	0,045	0,048	0,139
S, %	0,045	0,096	0,046
Остаток, %	1,626	4,261	2,730

Наличие относительно большого количества Mg, Ca по сравнению с Na и K в образцах бентонитов (Зырянский и «10-й хутор») позволяет отнести их к щелочно-земельному типу. Следовательно, кальций и магний в межслоевом пространстве минерала монтмориллонита будут являться основными обменными ионами.

СОРБЦИОННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТЫ

Сорбционные характеристики образцов определяли по результатам эксперимен-

тов по сорбции микроколичеств ^{90}Sr , ^{137}Cs на глинах.

Сорбцию проводили в полипропиленовых флаконах из дистиллированной воды с добавлением индикаторного количества радионуклидов (моль/л): $3,25 \cdot 10^{-10}$ ^{90}Sr и $3,41 \cdot 10^{-10}$ ^{137}Cs . Эксперименты проводили в аэробных условиях при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ и соотношении фаз Т:Ж = 1:5.

По истечении заданного времени выдержки жидкую фазу для анализа содержания ^{90}Sr и ^{137}Cs в ней отделяли декантацией с предварительным центрифугированием при 6700 об/мин в течение 10-ти минут (Thermo Fisher Scientific SL 16). Содержание ^{90}Sr определяли методом жидкостного сцинтилляционного счета с использованием жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Tri-Carb-3180 TR/SL («Perkin-Elmer», США), сцинтилляционная жидкость Optiphase Hisafe 3 («PerkinElmer», Голландия). Содержание ^{137}Cs определяли методом гамма-спектрометрии при использовании цифрового гамма-спектрометрического комплекса с коаксиальным GEM30 и планарным GLP-36360 детекторами фирмы AMETEK (ORTEC). Активность аликвоты (0,5 – 1мл) определялась относительно активности 0,5 – 1 мл исходного раствора, определенного той же методикой и с использованием тех же материалов.

По полученным данным рассчитывали значения степени сорбции S и коэффициента межфазового распределения K_d .

Степень сорбции (S , %) определяет долю радионуклида, перешедшего из раствора в твердую фазу, и рассчитывается по формуле

$$S = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100\%,$$

где C_0 и C – соответственно начальная и конечная концентрация радионуклида в растворе, Бк/см³.

Коэффициент межфазового распределения (K_d , см³/г) равен отношению количества сорбированного породой радионуклида к его содержанию в растворе:

$$K_d = N/C = [S/(100 - S)] \cdot V/m,$$

где N – количество радионуклида в породе, Бк/г; C – соответственно начальная и конечная концентрация радионуклида в растворе, Бк/см³; V – объем жидкой фазы, см³; m – масса породы, г; S – степень сорбции, %.

Результаты экспериментов по установлению времени достижения равновесия в сорбционных системах представлены в табл. 4, 5.

По результатам кинетических экспериментов видно, что изучаемые системы достигают равновесия после трех суток контакта фаз, при этом наблюдаются высокие показатели степени сорбции: 80% для каолиновой глины, до 97,7% для образца зырянского бентонита, до 99,8% для образца бентонита месторождения «10-й хутор». Согласно [16], наиболее распространенной формой существования ^{90}Sr в грунте является ионообменная форма, которая обладает наибольшей подвижностью, а ее поведение подчиняется законам ионообменных равновесий. Из этого следует, что наилучшие показатели сорбции стронция будут на породе с наибольшим содержанием минерала с развитым межслоем в ее составе, а также самыми большими значениями ЕКО. Как было указано выше, единственным минералом, межслоевое пространство которого способно к вмещению иона стронция в обмен на межслоевые катионы, находящиеся в нем, является монтмориллонит. Действительно, полученные значения коэффициентов распределения для ^{90}Sr при его сорбции коррелируют с содержанием монтмориллонита в породе. Для самого богатого монтмориллонитом (содержание минерала – 71%) образца породы месторождения «10-й хутор» значение $K_d = 5,0 \cdot 10^2$, тогда на образце кампановской глины (содержание монтмориллонита 8%) стронций сорбируется с $K_d = 7,5 \cdot 10^1$. Аналогично соотносятся значения сорбции и величины ЕКО пород. Следовательно, можно сделать предположение, что

основным минералом, оказывающим влияние на сорбцию ^{90}Sr является монтмориллонит, а удержание происходит за счет процесса ионного обмена катионов стронция на катионы в межслоевом пространстве минерала. В работах [17, 18] продемонстрирована более высокая адсорбция стронция из водных сред при значениях pH, когда преобладает сорбционный механизм ионного обмена, на смектитах по сравнению с иллитами и каолинитами.

Таблица 4

Кинетика сорбции ^{90}Sr

	Степень сорбции ^{90}Sr S, %							Коэффициент распределения K_d при равновесии, см ³ /г
	1 сут	3 сут	7 сут	10сут	14 сут	30 сут	45 сут	
ТМ	74,4	78,5	79,3	79,8	80,0	78,9	80,1	$7,5 \cdot 10^1$
З	86,4	97,7	97,3	97,2	97,7	97,6	97,5	$2,0 \cdot 10^2$
Х	96,3	98,4	98,6	99,8	99,0	99,4	99,0	$5,0 \cdot 10^2$

Таблица 5

Кинетика сорбции ^{137}Cs

	Степень сорбции ^{137}Cs S, %							Коэффициент распределения K_d при равновесии, см ³ /г
	1 сут	3 сут	7 сут	10 сут	14 сут	30 сут	45 сут	
ТМ	98,2	99,4	99,7	99,9	99,8	99,9	99,9	$5,0 \cdot 10^3$
З	85,9	97,3	99,6	99,8	98,9	99,3	99,1	$5,5 \cdot 10^2$
Х	98,6	97,2	99,9	99,8	98,4	99,2	99,4	$8,3 \cdot 10^2$

Равновесное состояние в системах достигается уже на первые сутки на образцах тугоплавкой глины Кампановского месторождения (ТМ). В случае бентонитовых образцов (З и Х) равновесие в системах устанавливается по прошествии не менее трех суток контакта фаз. При этом наблюдалась практически полная сорбция ^{137}Cs из раствора – значения степени сорбции для всех пород превышают 99%. Высокое поглощение микроколичеств цезия из водных растворов при нейтральных значениях pH является характерным для монтмориллонитовых глин [19]

Самую высокую сорбционную способность по отношению к цезию, судя по значениям K_d , показывает образец глины Кампановского месторождения. Это можно объяснить наличием в составе образца гидрослюдистого минерала – серицита (10%), который, согласно [20, 21], обладает высокой селективностью обменных позиций на боковых сколах по отношению к катионам цезия. Данные сорбционные центры образуются при расщеплении слоев гидрослюды по плоскости их спайности.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ

Сорбционные эксперименты демонстрируют способность породы удерживать конкретные ионы, но не дают достаточной информации о способах их фиксации на породе. Для определения форм нахождения ^{90}Sr и ^{137}Cs использовали метод селективной десорбции, позволяющий последовательно извлекать радионуклиды, распределенные по разным геохимическим формам [22]. В данной работе использовался метод селективной десорбции по модифицирован-

ной методике Тессьера (табл. 6) [23].

Таблица 6

Условия селективной десорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs

Этап	Десорбент	Условия эксперимента	Десорбируемая фракция
I	Дистиллированная вода	25°C, Т:Ж = 1:5, t = 2 ч	Водорастворимая фракция
II	1 М NH ₄ Ac	25°C, Т:Ж = 1:5, t = 1 ч	Ионообменная фракция
III	1 М HCl	25°C, Т:Ж = 1:5, t = 2 ч	Фракция, связанная по механизму поверхностного комплексообразования; органические вещества
IV	6 М HCl	60°C, Т:Ж = 1:5, t = 4 ч	Кислоторастворимая фракция
V	Без обработки	–	Нерастворимая в кислотах. Определяется по разности между исходным содержанием сорбированного на твердой фазе радионуклида и десорбированного за четыре стадии (сумма фракций I + II + III + IV)

По результатам селективной десорбции оценивалось содержание радионуклидов, находящихся в подвижной (I стадия), потенциально подвижной (стадии II, III) и прочно фиксированной формах на породах (IV и V стадии). По экспериментальным данным были построены диаграммы процентного соотношения десорбированных ионов на различных стадиях проведения опыта, представленные в табл. 7, 8 и на рис. 2, 3.

Таблица 7

Результаты десорбции ^{90}Sr

	Степень десорбции ^{90}Sr по этапам, %				
	I	II	III	IV	V
TM	6,5	15,1	19,1	12,3	47,1
3	2,6	21,5	15,5	8,0	52,8
X	2,5	23,1	16,2	7,3	51,4

Таблица 8

Результаты десорбции ^{137}Cs

	Степень десорбции ^{137}Cs по этапам, %				
	I	II	III	IV	V
TM	1,2	1,2	1,1	0,8	95,7
3	0,9	1,8	0,9	1,0	95,5
X	0,8	1,3	0,2	0,3	97,5

По результатам селективной десорбции видно, что количественное распределение ^{90}Sr по формам фиксации практически совпадает для всех образцов глин. Ус-

ловно подвижный ^{90}Sr , который смывается с образца за I – IV стадии обработки, находится преимущественно в ионообменной форме (стадия II), при этом около 50% общего количества сорбированного иона удерживается после всех стадий обработки (стадия V). На образце тугоплавкой глины видно заметно меньшее содержание ионообменной фракции по сравнению с бентонитовыми образцами, что наряду с данными сорбционных экспериментов подтверждает вклад монтмориллонита в поглощение ^{90}Sr глинистыми материалами.

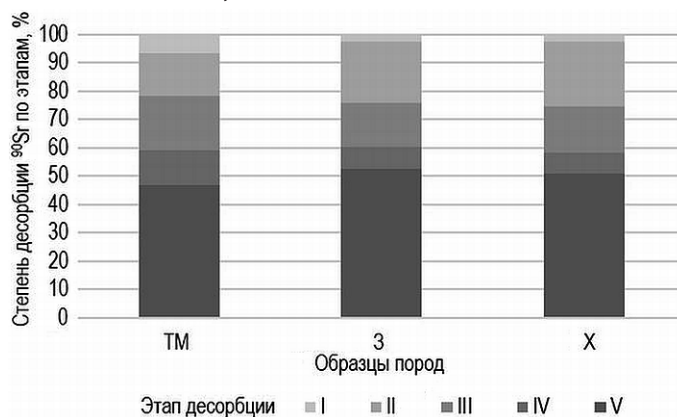


Рис. 2. Результаты десорбции ^{90}Sr на образцах глин

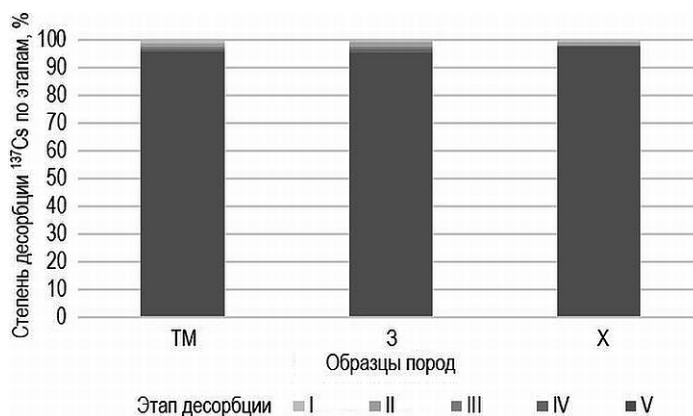


Рис. 3. Результаты десорбции ^{137}Cs на образцах глин

Исходя из результатов эксперимента можно сделать вывод, что в процессе сорбции ^{137}Cs достаточно прочно входит в структуру сорбентов и удерживается там в процессе выщелачивания даже после обработки 6 М соляной кислотой. Авторы [24] выдвигают предположение о следующих механизмах сорбции на монтмориллоните: по ионообменному механизму цезий попадает в межслоевое пространство минерала, после фиксируется в его структуре за счет образования связи Cs-O тетраэдрической сетки монтмориллонита.

Высокие параметры прочно фиксированной фазы на образцах тугоплавкой глины можно объяснить как наличием монтмориллонита в минеральном составе глины, так и прочным закреплением иона цезия в межпакетных позициях серицита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования сорбционно-десорбционного взаимодействия природных глинистых материалов (бентонитов месторождения «10-й хутор», Зырянское и тугоплавкой глины Кампановского месторождения) по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs . При

сорбции микроколичеств стронция показатели поглощения бентонитовых глин выше аналогичных показателей каолиновой глины, однако все образцы демонстрируют значительную сорбционную способность (степень сорбции от 80%). Авторы предполагают, что более высокие показатели поглощения стронция бентонитовыми глинами обусловлены преобладанием в их составе минерала монтмориллонита, при этом удержание радионуклида происходит за счет процесса ионного обмена катионов стронция на катионы в межслоевом пространстве минерала. Микроколичества ^{137}Cs практически полностью (до 99,9%) поглощаются глинистыми образцами, при этом, согласно значениям коэффициента распределения, наиболее эффективным сорбентом является образец тугоплавкой глины. Вероятно, на сорбционные свойства тугоплавкой глины в отличие от бентонитов оказывает влияние не только присутствие в ее составе монтмориллонита, но и наличие серицита. По результатам селективной десорбции можно сделать вывод, что ионы стронция обладают большей подвижностью (вымывание десорбентами составляет около 50%), тогда как до 97% ^{137}Cs прочно удерживается на всех образцах. Таким образом, как бентонитовые, так и каолиновые глины демонстрируют довольно высокие противомиграционные свойства по отношению к радионуклидам стронция и цезия, и могут быть использованы при создании барьеров безопасности для изоляции РАО.

Литература

1. Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Малашенко З.П. Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров. // Вестн. моск. гос. ун-та. Сер. 4: Геология. – 2014. – № 5. – С. 87-95.
2. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов. // Собр. законодательства Рос. Федерации. – 2012. – № 44. – Ст. 6017. – С. 12445-12457.
3. Обручиков А.В., Тюпина Е.А. Обращение с радиоактивными отходами. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – 188 с.
4. Василенко И.Я., Василенко О.И. Стронций радиоактивный. // Энергия: экономика, техника, экология. – 2002. – № 4. – С. 26-32.
5. Василенко И.Я., Василенко О.И. Радиоактивный цезий. // Энергия: экономика, техника, экология. – 2001. – № 7. – С. 16-22.
6. Бекман И.Н. Радиоактивность и радиация. Радиохимия. Том 1. – Щёлково: Изд. Мархотин П.Ю., 2011. – 397 с.
7. Варлакова Г.А., Осташкина Е.Е., Голубева З.И. Оценка противомиграционных свойств материалов для буферной засыпки приповерхностного хранилища радиоактивных отходов // Радиохимия. – 2013. – Т. 55. – № 6. – С. 549-552.
8. Wissocq A., Beaucaire C., Latrille C. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. // Applied Geochemistry. – 2018. – Vol. 93. – PP. 167-177.
9. Missana T., Alonso U., Fernandez A.M., Garcia-Gutierrez M. Colloidal properties of different smectite clays: Significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories. // Applied Geochemistry. – 2018. – Vol. 97. – PP. 157-166.
10. Cherif M.A., Martin-Garin A., Gerard F., Bildstein O. A robust and parsimonious model for cesium sorption on clay minerals and natural clay materials // Applied Geochemistry. – 2017. – Vol. 87. – PP. 22-37.
11. Tran E.L., Teutsch N., Klein-BenDavid O., Weisbroda N. Uranium and Cesium sorption to bentonite colloids under carbonate-rich environments: Implications for radionuclide transport. // Science of the Total Environment. – 2018. – Vol. 643. – PP. 260-269.

12. *Обливанцев Д.Ю., Щербакова Е.П.* Вопросы использования бентонита в качестве защитного барьера хранилищ радиоактивных отходов. // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2007. – № 1. – С. 116-122.
13. *Ильина О.А., Крупская В.В., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н.* Современное состояние в разработках и использовании глинистых материалов в качестве инженерных барьеров безопасности на объектах консервации и захоронения РАО в России. // Радиоактивные отходы. – 2019. – № 4 (9). – С. 71-84.
14. *Осипов В.И., Соколов В.Н.* Глины и их свойства. Состав, строение и формирование их свойств. – М.: ГЕОС. – 2013. – 576 с.
15. *Meier L.P., Kahr G.* Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. // Clays and Clay Minerals. – 1999. – Vol. 47. – No. 3. – PP. 386-388.
16. *Поляков Ю.А.* Радиоэкология и дезактивация почв. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
17. *Bascetin E., Atun G.* Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of montmorillonite and kaolinite. // Appl. Radiation & Isotopes. – 2006. – Vol. 64. – No. 8. – PP. 957-964.
18. *Missana T., Garcia-Gutierrez M., Alonso U.* Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. // Physics & Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. – 2008. – Vol. 33. – Suppl. 1. – PP. S156-S162.
19. *Wu J.* Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. // Journal of Environmental Radioactivity. – 2009. – Vol. 100. – No. 10. – PP. 914-920.
20. *Kwong-Moses D.S., Elliott W.C., Wampler J.M., Powell B.A., Avant D.M. Jr* Sorption and desorption of radiocesium by muscovite separated from the Georgia kaolin. // Journal of Environmental Radioactivity. – 2020. – Vol. 211. – Article 106074.
21. *Дронова Т.Я., Соколова Т.А., Толпешта И.И.* Глинистые минералы в почвах. Учебное пособие. – Тула: Гриф и К. – 2005. – 336 с.
22. *Коневник Ю.В., Захарова Е.В., Мартынов К.В., Ширяев А.А.* Влияние температуры на формы нахождения сорбированных радионуклидов на горных породах Нижне-Канского массива // Радиохимия. – 2017. – Т. 59. – № 3. – С. 274-279.
23. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. // Analytical Chemistry. – 1979. – Vol. 51. – No. 7. – PP. 844-851.
24. *Крупская В.В., Закусин С.В., Чернов М.С., Тюпина Е.А.* Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. // Горный журнал. – 2016. – № 2. – С. 79-85.

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

Авторы

Волков Илья Николаевич, инженер-исследователь, студент магистратуры

E-mail: volckow2sinsei@gmail.com

Жаркова Виктория Олеговна, научный сотрудник

E-mail: v.zarkova11@gmail.com

Карасёва Яна Юрьевна, старший научный сотрудник, кандидат химических наук

E-mail: ershovajana@gmail.com

Лысакова Елена Иосифовна, доцент, кандидат химических наук

E-mail: elenalysakova@mail.ru

Захарова Елена Васильевна, зав. лабораторией, кандидат химических наук

E-mail: zakharova@ipc.rssi.ru

UDC 621.039.75

SORPTION OF ^{90}Sr AND ^{137}Cs ON CLAYS USED IN THE CONSTRUCTION OF SAFETY BARRIERS IN RADIOACTIVE WASTE STORAGE FACILITIES

Volkov I.N.**, Zharkova V.O.**, Karaseva Ya.Yu.**, Lysakova E.I.*,
Zakharova E.V.**

* MIREA – Russian Technological University

78 Vernadsky Ave., 119454 Moscow, Russia

** Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS

31 Leninsky Ave., 119071 Moscow, Russia

ABSTRACT

The aim of the work was to study the sorption capacity of samples of natural clays with respect to ^{90}Sr and ^{137}Cs to assess the possibility of their use as components of protective barriers at radioactive waste isolation plants. The objects of study were bentonite clays of the Zyryanskoye deposit (Ural) and Desyaty Khutor deposit (Republic of Khakassia) as well as the refractory clay of the Kampanovskoye deposit (Krasnoyarsk Territory).

The sorption capacity of clays by the ion-exchange mechanism is characterized by the value of the cation exchange capacity (CEC). In sorption experiments, for all the studied clays, a high degree of extraction of strontium and cesium radionuclides from aqueous solutions was observed. It was shown that the sorption of ^{90}Sr was affected by the montmorillonite content in the samples: bentonite clays absorb up to 98–99% of the initial radionuclide content in the solution, whereas about 80% of strontium is sorbed by the refractory clay. Cesium is almost completely sorbed by the studied samples: the degree of sorption is more than 99%. As a consequence, the highest value of the distribution coefficient was obtained for the sample from the Kampanovskoye deposit ($K_d = 5,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$). The methods for fixing the sorbed radionuclides on clay samples were determined by the selective desorption method according to the modified Tessier method. It has been demonstrated that strontium ions are more mobile than caesium ions, up to 97% of which is retained by clays.

Based on the experimental data, it can be concluded that it is possible to use bentonite clays of the Zyryanskoye deposit and Desyaty Khutor deposit as well as refractory clays of the Kampanovskoye deposit as components of protective barriers at radioactive waste isolation plants.

Key words: sorption, cesium, strontium, clays.

REFERENCES

1. Kuleshova M.L., Danchenko N.N., Sergeev V.I., Shimko T.G., Malashenko Z.P. Properties of bentonites as materials to create sorption barriers. *Vestnik Moskovskogo Gosudarsvennogo Universiteta. Ser. 4: Geologiya*. 2014, no. 5, pp. 87-95 (in Russian).
2. On criteria for classifying solid, liquid and gaseous waste as radioactive waste, criteria for classifying radioactive waste as special radioactive waste and disposed radioactive waste, and criteria for classifying disposed radioactive waste. *Sobranie Zakonodatel'stva Rossijskoy Federatsii*. 2012, no. 44, art. 6017, pp. 12445-12457 (in Russian).
3. Obruchikov A.V., Tyupina E.A. *Radioactive Waste Management*. Moscow. D.I. Mendeleev Rus. Chem. Techn. Univer. Publ., 2014, 188 p. (in Russian).
4. Vasilenko I.Y., Vasilenko O.I. Strontium radioactive. *Energiya: Ekonomika, Tekhnika, Ekologiya*. 2002, no. 4, pp. 26-32 (in Russian).

5. Vasilenko I.Ya., Vasilenko O.I. Radioactive cesium. *Energiya: Ekonomika, Tekhnika, Ekologiya*. 2001, no. 7, pp. 16-22 (in Russian).
6. Beckman I.N. *Radioactivity and Radiation. Radiochemistry*. Vol. 1. Shchelkovo. Markhotin P.Yu. Publ., 2011, 397 p. (in Russian).
7. Varlakova G.A., Ostashkina E.E., Golubeva Z.I. Evaluation of anti-migration properties of materials for the buffer backfill of the near-surface storage of radioactive waste. *Radiokhimiya*. 2013, v. 55, no. 6, pp. 549-552 (in Russian).
8. Wissocq A., Beaucaire C., Latrille C. Application of the multi-site ion exchanger model to the sorption of Sr and Cs on natural clayey sandstone. *Applied Geochemistry*. 2018, v. 93, pp. 167-177.
9. Missana T., Alonso U., Fernandez A.M., Garcia-Gutierrez M. Colloidal properties of different smectite clays: Significance for the bentonite barrier erosion and radionuclide transport in radioactive waste repositories. *Applied Geochemistry*. 2018, v. 97, pp. 157-166.
10. Cherif M.A., Martin-Garin A., Gerard F., Bildstein O. A robust and parsimonious model for cesium sorption on clay minerals and natural clay materials. *Applied Geochemistry*. 2017, v. 87, pp. 22-37.
11. Tran E.L., Teutsch N., Klein-BenDavid O., Weisbroda N. Uranium and Cesium sorption to bentonite colloids under carbonate-rich environments: Implications for radionuclide transport. *Science of the Total Environment*. 2018, v. 643, pp. 260-269.
12. Oblivantsev D.Yu., Shcherbakova E.P. Issues of using bentonite as a protective barrier of radioactive waste storage. *Gornyj Informatsionno-Analiticheskiy Byulleten'*. 2007, no. 1, pp. 116-122 (in Russian).
13. Ilyina O.A., Krupskaya V.V., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N. Current state in the development and use of clay materials as engineering safety barriers at the sites of conservation and disposal of radioactive waste in Russia. *Radioaktivnye Otkhody*. 2019, no. 4 (9), pp. 71-84 (in Russian).
14. Osipov V.I., Sokolov V.N. *Clays and their Properties. Composition, Structure and Formation of their Properties*. Moscow. GEOS Publ., 2013, 576 p. (in Russian).
15. Meier L.P., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*. 1999, v. 47, no. 3, pp. 386-388.
16. Polyakov Yu.A. *Radioecology and Decontamination of Soils*. Moscow. Atomizdat Publ., 1970, 304 p. (in Russian).
17. Bascetin E., Atun G. Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of montmorillonite and kaolinite. *Appl. Radiation & Isotopes*. 2006, v. 64, no. 8, pp. 957-964.
18. Missana T., Garcia-Gutierrez M., Alonso U. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays. *Physics & Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2008, v. 33, suppl. 1, pp. S156-S162.
19. Wu J. Behavior and analysis of Cesium adsorption on montmorillonite mineral. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2009, v. 100, no. 10, pp. 914-920.
20. Kwong-Moses D.S., Elliott W.C., Wampler J.M., Powell B.A., Avant D.M. Jr. Sorption and desorption of radiocesium by muscovite separated from the Georgia kaolin. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2020, v. 211, art. 106074.
21. Dronova T.Y., Sokolova T.A., Tolpeshta I.I. *Clay Minerals in Soils*. Tutorial. Tula. GRIF & K Publ., 2005, 336 p. (in Russian).
22. Konevnik Yu.V., Zakharova E.V., Martynov K.V., Shiryaev A.A. Influence of temperature on the presence of sorbed radionuclides on rocks of the Nizhny Kansk massif. *Radiokhimiya*. 2017, v. 59, no. 3, pp. 274-279 (in Russian).
23. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry*. 1979, v. 51, no. 7, pp. 844-851.

24. Krupskaya V.V., Zakusin S.V., Chernov M.S., Tyupina E.A. Features of cesium sorption in bentonite barrier systems for solid radioactive waste disposal. *Gornyj Zhurnal*. 2016, no. 2, pp. 79-85 (in Russian).

Authors

Volkov Ilya Nikolayevich, Researcher, Postgraduate Student

E-mail: volckow2sinsei@gmail.com

Zharkova Victoria Olegovna, Researcher

E-mail: v.zarkova11@gmail.com

Karasyova Yana Yuryevna, Senior Researcher, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: ershovajana@gmail.com

Lysakova Elena Iosifovna, Associate Professor, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: elenalysakova@mail.ru

Zakharova Elena Vasilievna, Head of Laboratory, Cand. Sci. (Chemistry)

E-mail: zakharova@ipc.rssi.ru