

УДК 504.06

М.Л. Кулешова<sup>1</sup>, Н.Н. Данченко<sup>2</sup>, В.Л. Косоруков<sup>3</sup>,  
В.И. Сергеев<sup>4</sup>, Т.Г. Шимко<sup>5</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ И ЦЕЗИЯ НА БЕНТОНИТАХ РАЗНОГО СОСТАВА

В статическом режиме проведено насыщение цезием и стронцием пяти образцов бентонитов разного состава и генезиса. Десорбцию изучали в условиях фильтрации дистиллированной воды через насыщенные образцы. Большинство образцов бентонитов эффективно удерживают оба элемента: десорбция Cs составила 12–20%, Sr — 2,5–23%. Структурные изменения, происходящие в глинистой фракции бентонитов в результате сорбции, а затем вымывания Cs и Sr, изучались с помощью метода рентгеновской дифрактометрии.

*Ключевые слова:* бентониты, Cs, Sr, сорбция, десорбция, рентгеноструктурные исследования.

Five bentonites samples of the different composition were saturated with Cs and Sr under the static conditions. The desorption were examined under the filtration of distilled water through the saturated bentonite samples. Most of the studied bentonites effectively retarded both Cs and Sr. Cs desorption values were 12–20%, and Sr desorption — 2,5–23%. Structural alterations took place in the clay fraction of bentonites as a result of the sorption-desorption processes were studied by X-ray diffraction.

*Key words:* bentonites, Cs, Sr, sorption, desorption, structure alteration, X-ray diffraction study.

**Введение.** При решении задач охраны подземных и поверхностных вод от загрязнения в районах размещения токсичных и радиоактивных отходов (РАО) все большую актуальность приобретает использование протекторных свойств природных грунтов — наиболее доступных материалов для защитных экранов. Бентонитовые глины обладают уникальной комбинацией свойств (высокой сорбционной емкостью, экстремально низкими фильтрационными характеристиками и термической устойчивостью) и в наибольшей степени удовлетворяют требованиям, предъявляемым к материалам геохимических барьеров (горизонтальные и вертикальные экраны в ложе накопителей отходов, наполнители пространства между контейнерами и стенками хранилища РАО) [Лаверов, 2000, 2008; Сабодина, 2008].

При планировании сооружения противомиграционных и провифильтрационных экранов важно оценить эффективность работы природных дисперсных грунтов в качестве геохимического барьера для конкретного объекта. В.И. Сергеевым с сотрудниками разработан способ количественной

оценки естественных и искусственных грунтовых экранов как геохимических барьеров на пути миграции опасных элементов, содержащихся в отходах [Сергеев и др., 1993, 2002]. Способ основан на определении поглощающей способности грунтов конкретного объекта, расчете миграционных параметров элементов-загрязнителей по данным экспериментов и математического моделирования их массопереноса. На практике количественная оценка позволяет установить время, в течение которого предприятие может складировать свои отходы на участке, не загрязняя подземные воды. Однако и после прекращения эксплуатации объекта и его консервации возможен выход загрязнителей за пределы защитного экрана за счет их десорбции под влиянием инфильтрации атмосферных осадков и т.п. Таким образом, определение поглощающей способности грунтов, выбранных в качестве материала экрана, по отношению к элементам-загрязнителям, а также выявление возможной степени их десорбции из грунтов необходимо для количественной оценки возможного времени эксплуатации хранилища отходов.

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, ст. науч. с.; *e-mail:* rita5715@mail.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, ст. науч. с.; *e-mail:* nataly danch@mail.ru

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, кафедра литологии и морской геологии, ст. преподаватель; *e-mail:* aberkin@mail.ru

<sup>4</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, профессор; *e-mail:* bazismo@mail.ru

<sup>5</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, геологический факультет, лаборатория охраны геологической среды и взаимодействия подземных и поверхностных вод, вед. науч. с.; *e-mail:* shimko@geol.msu.ru

Изучение сорбционно-десорбционного поведения Cs и Sr на бентонитовых глинах — важное направление исследований, связанных с радиационной безопасностью, так как их изотопы  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  представляют собой одни из наиболее экологически опасных компонентов радиоактивных отходов. Им посвящено множество работ как отечественных, так и зарубежных авторов: определены коэффициенты распределения этих элементов между раствором и грунтом в разных условиях, получены и описаны изотермы [Сабодина, 2008; Hsu, Chang, 1994; Galamboš et al., 2009, 2010; Murali et al., 2002; Yildiz et al., 2011]. В нескольких работах дана приблизительная оценка степени десорбции [Lima et al., 1998; Khan, 2003; Маслова, 2014]. Однако в большинстве работ используются мономинеральные коммерческие образцы (Na-монтмориллонит) либо один или два вида бентонита, но при этом авторы указанных работ не приводят подробные характеристики состава этих образцов. В нашей публикации [Кулешова и др., 2014] изложены результаты сравнительного исследования сорбционных свойств пяти разновидностей бентонитовых глин, различающихся по возрасту, генезису и составу в отношении Cs и Sr.

В продолжение этой темы мы изучали десорбцию Cs и Sr из бентонитов в динамическом режиме при фильтрации дистиллированной воды, а также структурные изменения, происходящие с глинистой фракцией этих бентонитов в результате: 1) насыщения ионами Cs и Sr; 2) их последующей частичной десорбции в процессе промывания водой. Изучение процесса десорбции Cs и Sr позволит оценить долю обратимо сорбированных ионов, которые способны мигрировать при воздействии на загрязненную экранирующую грунтовую толщу атмосферных осадков или на фильтрационный поток подземных вод, для более точного прогноза ее эффективности при длительной иммобилизации

загрязнителей при сооружении защитных экранов в местах депонирования РАО. Рентгеноструктурные исследования позволят сделать некоторые выводы о возможных механизмах и местах фиксации Cs и Sr на бентонитах.

**Материалы и методы исследования.** В качестве объектов исследования использованы 5 образцов бентонитовых глин: Б1 — бентонит щелочной из Асканского месторождения (Грузия) гидротермально-метасоматического генезиса; Б2 — бентонит (щелочной) из Огланлинского месторождения (Туркмения) вулканогенно-осадочного типа, морского подтипа; Б3 — бентонит щелочноземельный из Дашковского месторождения (Московская обл., г. Серпухов) терригенно-коллоидно-осадочного типа, континентального подтипа; Б4 — бентонит щелочноземельный из Зырянского месторождения (Курганская обл.) терригенно-коллоидно-осадочного типа, континентального подтипа; Б5 — бентонит щелочноземельный из Дашуковского месторождения (Черкасская обл., Украина) терригенно-коллоидно-осадочного типа, морского подтипа, промышленно-модифицированный. Их подробная характеристика приведена в [Кулешова и др., 2014].

Наиболее важные показатели минерального, гранулометрического и химического состава исследуемых образцов, которые потенциально могут влиять на процессы сорбции-десорбции и быть полезны при обсуждении полученных результатов, приведены в табл. 1.

Исходные грунты насыщали Cs и Sr в статических условиях до содержания элементов, близкого к предельному значению в грунте, на основе ранее полученных данных [Кулешова и др., 2014]. Насыщали образцы растворами нитратов Sr и Cs, приготовленными из солей квалификации «х.ч.». Навеска грунта уравнивалась с раствором, содержащим около 1 г/л соответствующего элемента при соотношении грунт: раствор = 1:50 (10 г грунта

Таблица 1

Характеристика состава исследуемых образцов бентонитовых глин

Образец бентонита	Минеральный состав, %							Химический состав, %					Гранулометрический состав, %	
	смектиты		карбонаты		гидро-слюда	каолинит	цеолит	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	фракции	
	Na	Ca-Mg	кальцит	доломит									<0,01	<0,001
Асканский (Б1)	83	—	—	—	1	—	13	2,66	1,45	1,58	3,16	4,36	92,2	59
	83							4,11		4,71				
Огланлинский (Б2)	70	—	—	—	4	13,5	9	0,94	0,24	1,58	2,39	1,13	73	43
	70							1,18		3,97				
Дашковский (Б3)	—	70	4,7	3,9	2	—	—	0,59	3,14	1,23	3,38	6,10	87	74
	70							3,73		4,61				
Зырянский (Б4)	38	29	—	4,5	—	4,5	—	1,40	1,75	1,40	1,75	6,90	88	71
	67							3,15		3,15				
Дашуковский (Б5)	48	24	—	2	—	2	—	4,38	0,18	1,40	1,25	6,55	95	86
	72							4,56		2,65				

и 500 мл раствора), время экспозиции 1 сут. По истечении этого срока раствор декантировали и фильтровали через запаренный тройной бумажный фильтр. Образцы бентонитов высушивали и в таком виде использовали для экспериментов по десорбции.

Так как задачей исследования было оценить десорбцию в условиях непрерывной фильтрации в сжатые сроки, отведенные под эксперимент, для повышения фильтрующей способности образцы бентонитов, насыщенные Sr и Cs, смешивали с мелкозернистым кварцевым песком. Соотношение бентонит:песок составляло 1:8 (5 г бентонита и 40 г песка). Кварцевый песок был предварительно отмыт кислотой для удаления всех неинертных примесей. Бентонитово-песчаные образцы помещали в колонки сечением 7,06 см<sup>2</sup> и высотой 4 см, через которые с постоянной скоростью фильтровалась дистиллированная вода. Скорость фильтрации ( $V_{\phi}$ ) в экспериментах составляла около 0,2 м/сут.

В последовательных порциях фильтрата определяли концентрацию десорбирующегося элемента (Sr или Cs). Остаточное содержание элемента в грунте рассчитывали по разнице между исходным количеством сорбированного элемента и вынесенным в процессе фильтрации. Величину предельно возможной десорбции элемента-сорбата для каждого из исследованных образцов оценивали на этапе фильтрации, когда заканчивался интенсивный вынос элемента, а его концентрация в пробах приближалась к пределу определения метода анализа (ААС в пламени).

Структурные исследования образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии с использованием прибора «ДРОН-3М». Оценивали изменения в структуре смектитовой составляющей бентонитов при поглощении и десорбции ионов Sr и Cs. Так как изучаемые грунты состоят преимущественно из глинистой фракции, исследования проводились на фракции <0,002. Влияние частичного вымывания ионов-сорбатов при длительной фильтрации дистиллированной воды на структуру смектита определяли для насыщенных стронцием образцов Б1, Б2, Б4, Б5, а также для насыщенного цезием образца Б1.

**Результаты исследований и их обсуждение.**

**Исследование десорбции.** Изучение процесса десорбции поглощенных элементов из бентонитов представляет собой весьма сложную задачу из-за их низкой фильтрующей способности. За исключением нескольких указанных выше публикаций такие данные практически отсутствуют. Результаты исследований процесса десорбции Cs и Sr из насыщенных этими элементами бентонитовых глин представлены в виде графиков зависимости остаточного содержания сорбированного элемента в грунте (%) от объема профильтрованной воды (рис. 1, рис. 2 соответственно).

Все графики десорбции имеют вид плавно спадающих кривых, асимптотически приближающихся к постоянному значению. Как видно на графиках, большинство исследованных образцов достаточно прочно удерживает Cs и Sr. Существенное вымывание наблюдается только для зырянского бентонита (Б4), который отличается от относящегося к тому же подтипу дашковского бентонита (Б3) более низким содержанием щелочных металлов и смешанным составом смектитовой составляющей (табл. 1).

Обобщенные количественные результаты сорбционно-десорбционных исследований бентонитовых глин приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Количественные характеристики сорбционно-десорбционного поведения Cs и Sr на бентонитах разного состава и генезиса**

Бентониты	Cs		Sr	
	сорбция, мэкв/г	десорбция, %	сорбция, мэкв/г	десорбция, %
Асканский (Б1)	0,29	12	0,63	8
Огланлинский (Б2)	0,25	18	0,48	23
Дашковский (Б3)	0,27	20	0,42	15
Зырянский (Б4)	0,22	49	0,48	43
Дашуковский (Б5)	0,34	15	1,24	2,5

Кривые десорбции (рис. 1, 2) и вычисленные по ним величины суммарной десорбции (табл. 2) показывают, что прочность закрепления, поглощенного бентонитами Sr, в среднем несколько выше, чем Cs. Для цезия значения величины десорбции для большинства исследованных бентонитов (исключая образец Б4) укладываются в достаточно узкий интервал — 12–20%. Десорбция стронция характеризуется более широким разбросом величин для разных образцов — от 2,5 до 23% (исключая образец Б4). Выделяется образец зырянского бентонита (Б4), в котором установлено наиболее слабое закрепление как Cs, так и Sr (величина десорбции Cs составляет 49%, а Sr — 43%), что объясняется, по всей видимости, структурными особенностями этой глины. Наиболее прочная фиксация Sr отмечена в дашуковском бентоните (десорбция всего 2,5%), что, вероятно, определяется максимальной среди образцов дисперсностью этой глины и обогащенностью обменного комплекса смектитов ионами Na за счет промышленной обработки. В работе [Khan, 2003] десорбцию с бентонита оценивали в статических условиях под действием 0,01 М раствора CaCl<sub>2</sub> и установили, что необратимо сорбируется (т.е. не вымывается) около 95% Cs и 85–90% Sr, поглощенных в течение от 5 мин до 24 ч для Cs и 30 мин для Sr. Однако эти данные сложно сравнить с величинами, полученными нами, так как помимо того, что использовался статический режим и

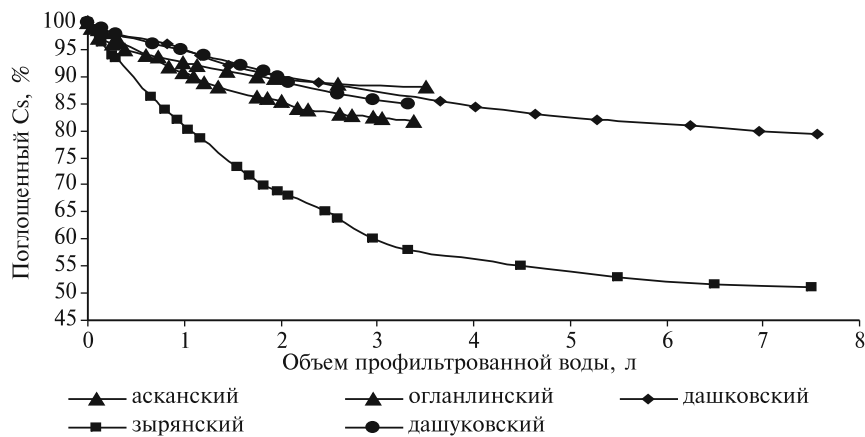


Рис. 1. Десорбция поглощенного Cs из бентонитов разного состава

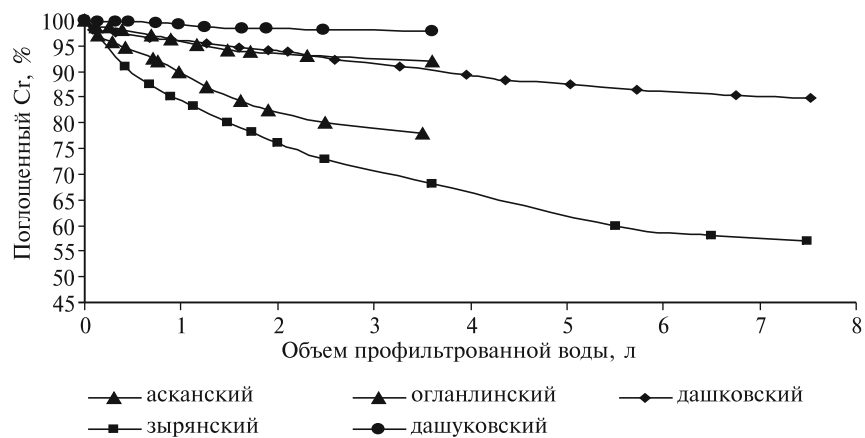


Рис. 2. Десорбция поглощенного Sr из бентонитов разного состава

**Структурные исследования бентонитов методом рентгеновской дифрактометрии.** С целью получения информации о природе сорбционно-десорбционных процессов с участием Cs и Sr на бентонитовых глинах, а также вероятных местах локализации ионов-сорбатов выполнены рентгеноструктурные исследования глинистой фракции бентонитовых глин исходных образцов, а также после сорбции на них Cs и Sr и после фильтрации дистиллированной воды.

Основным исследуемым параметром было изменение положения рефлекса  $d_{001}$ , диагностического для смектитов с разными обменными катионами в межслоевом пространстве. В табл. 3 и 4 приведены данные о изменении положения этого рефлекса для всех изученных образцов в сопоставлении с величинами сорбции ( $N$ , мэкв/г) и десорбции ( $D$ , %).

Для удобства интерпретации полученных данных в табл. 5 приведены радиусы гидратированных ионов для основных обменных катионов бентонитов, а также для Cs и Sr, являющихся ионами-

раствор  $\text{CaCl}_2$ , в этой статье точно не указано, к каким именно этапам эксперимента относятся эти показатели десорбции.

В работе [Lima et al., 1998] приведены результаты исследования десорбции при промывании дистиллированной водой в статических условиях трех насыщенных цезием образцов: 1) природного бентонита (34,6%); 2) бентонита, предварительно обработанного  $\text{CaCl}_2$  (29%); 3) бентонита, обработанного  $\text{NaOH}$  (12%). Нами получены близкие величины: для модифицированного натрием образца Б5 — 15%, для натриевого природного образца Б1 — 12%; для щелочноземельного Б3 — 20%.

В соответствии со структурой смектитов предполагается, что возможны разные механизмы их взаимодействия с катионами металлов: ионный обмен с участием как межслоевых, так и поверхностных катионов; образование поверхностных комплексов с алюмоиольными и силаноиольными группами бентонитов; физическая сорбция; осаждение; соосаждение. В работе [Маслова, 2014] указано также на наличие на поверхности частиц смектитов клинообразных центров специфического связывания Cs, которые прочно фиксируют его даже при избытке в растворе конкурирующих ионов Ca и K.

сорбатами в наших экспериментах.

Рентгеноструктурные исследования образцов Б1 и Б2 бентонитов показали, что они хорошо окристаллизованы — на исходных и насыщенных этиленгликолем препаратах наблюдается целочисленная серия межплоскостных отражений до 5-го порядка, межплоскостное расстояние в насыщенных этиленгликолем образцах возрастает до стандартного ( $d_{001}=16,962 \text{ \AA}$ ).

**Рентгеноструктурные исследования образца Б1.** Обменный комплекс асканского бентонита (Б1) преимущественно натриевый ( $d_{001}=12,994 \text{ \AA}$ ), с примесью магния ( $d_{001}=13,778 \text{ \AA}$ ). На рис. 3 приведены все полученные дифрактограммы для этого образца.

Насыщение стронцием приводит к увеличению межплоскостного расстояния в образце Б1 до  $d_{001}=14,878 \text{ \AA}$ , характерного для смектитов, содержащих в межслоевом пространстве двухвалентные катионы, т.е. происходит обмен одновалентных ионов натрия из межслоевого промежутка смектита на двухвалентный стронций. Окристаллизованность бентонита при этом ухудшается, что, по-видимому, связано с искажением кристаллической структуры под действием вхождения более крупного стронция (табл. 5). После промывания дистиллированной водой, сопровождающегося частичной десорбцией

Таблица 3

**Изменение межплоскостных расстояний в образцах бентонитов при насыщении Sr и последующей фильтрации через них дистиллированной воды**

Образец бентонита	$N_{Sr}$ , мэкв/г	$D_{Sr}$ , %	$d_{001}$ , Å				
			исходный	насыщенный Sr		после фильтрации воды	
				$d_{001}$	$\Delta_1$	$d_{001}$	$\Delta_2$
Асканский (Б1)	0,63	8	12,994	14,874	+1,88	12,752	-2,122
Огланлинский (Б2)	0,48	23	12,994	15,318	+2,324	14,983	-0,335
Дашковский (Б3)	0,42	15	14,983	15,668	+0,685	н/о*	н/о*
Зырянский (Б4)	0,48	43	14,874	16,035 14,355	+1,161 -0,519	14,768	-1,267
Дашуковский (Б5)	1,24	2,5	12,832	14,874	+2,042	12,369	-2,505

\* н/о — не определялось.

Таблица 4

**Изменение межплоскостных расстояний в образцах бентонитов при насыщении Cs**

Образец бентонита	$N_{Cs}$ , мэкв/г	$D_{Cs}$ , %	$d_{001}$ , Å		
			исходный	насыщенный Cs	$\Delta$
Асканский (Б1)	0,29	12	12,994	12,752	-0,242
Огланлинский (Б2)	0,25	18	12,994	12,994	0
Дашковский (Б3)	0,27	20	14,983	14,874 13,506	-0,109 -1,477
Зырянский (Б4)	0,22	49	14,874	разрушен	-
Дашуковский (Б5)	0,34	15	12,832	12,444	-0,388

Sr, межплоскостное расстояние уменьшается до 12,752 Å, которое, как и в случае с десорбцией Cs, меньше расстояния для исходного образца. Тот факт, что незначительное (8%) вымывание Sr из образца (табл. 3) сопровождается заметным уменьшением межплоскостного расстояния, заставляет предположить, что происходит перераспределение поглощенного Sr между внутренними и внешними поверхностями кристаллов смектита. В работе [Закусин, 2012] сравниваются дифрактограммы образцов бентонитов, насыщенных Cs, и тех же образцов, отмытых от излишка электролита. В отмытых образцах рефлексы становятся более узкими и интенсивными за счет большей степени ориентации частиц при подготовке препарата для анализа, но положение максимумов рефлексов не изменяется. На дифрактограмме же исследованного нами насыщенного Sr образца Б1 максимум сдвигается. Следовательно, механизм фиксации и распределение в кристаллитах бентонита принципиально отличаются для Cs и Sr.

Таблица 5

**Радиусы гидратированных ионов щелочных и щелочноземельных металлов\***

Ион	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cs <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
Радиус, Å	3,3	2,7	4,4	4,2	2,3	4,2

\* По [Эрдеи-Груз, 1976].

После насыщения Cs межплоскостное расстояние в смектитовой составляющей образца Б1

уменьшается до  $d_{001}=12,752$  Å и появляется дополнительный пик ( $d_{001}=15,668$  Å), при этом окристаллизованность ухудшается (пропадают целочисленные межплоскостные отражения). Появляются асимметрия и уширение базального рефлекса, что, по-видимому, связано с разной реакцией слоев на вхождение цезия в межслоевое пространство (табл. 4), а также с изменением размеров частиц или агрегатов. Незначительное уменьшение межплоскостного расстояния при насыщении образца цезием указывает лишь на частичное замещение обменных катионов (Na–Mg) в асканском бентоните ионами цезия ( $N_{Cs}=0,29$  мэкв/г). Основная масса Cs фиксируется, по-видимому, не в межслоевом пространстве смектита, а на внешних поверхностях его кристаллитов за счет ионообменных процессов и образования поверхностных комплексов с гидратированными в растворе алюмоиольными и силаноиольными группами. В работе [Шлыков, 2006] отмечено, что количество обменных центров, расположенных на внешних поверхностях частиц смектитов, может достигать 60–70% от их общей обменной емкости. После фильтрации дистиллированной воды и частичной десорбции Cs (14%) межплоскостное расстояние в образце Б1 уменьшается до  $d_{001}=12,596$  Å, что наблюдалось и для других образцов.

*Рентгеноструктурные исследования образца Б2.* Обменный комплекс смектитов огланлинского бентонита (Б2) натриевый ( $d_{001}=12,994$  Å). При поглощении Sr этим образцом межплоскостное

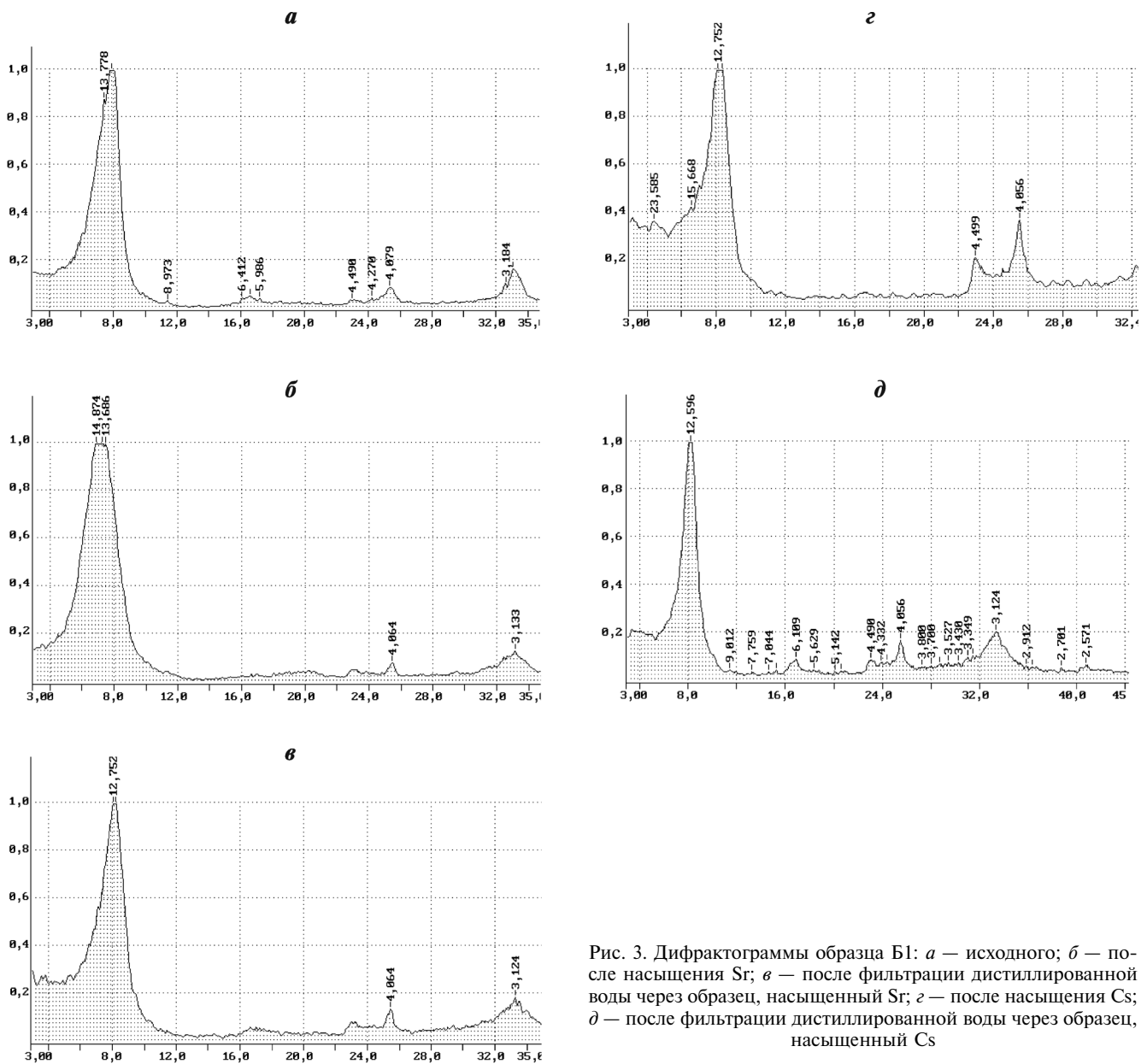


Рис. 3. Дифрактограммы образца Б1: *a* — исходного; *б* — после насыщения Sr; *в* — после фильтрации дистиллированной воды через образец, насыщенный Sr; *г* — после насыщения Cs; *д* — после фильтрации дистиллированной воды через образец, насыщенный Cs

расстояние увеличивается до  $d_{001}=14,983 \text{ \AA}$ , при этом окристаллизованность бентонита значительно ухудшается — пропадают целочисленные межплоскостные отражения. Эти явления связаны с вхождением более крупных ионов Sr в кристаллическую решетку бентонита за счет ионного обмена с Na. После фильтрации воды и частичной десорбции Sr межплоскостное расстояние уменьшилось до  $d_{001}=14,768 \text{ \AA}$ .

Сорбция Cs не изменяет межплоскостное расстояние в смектитовой составляющей этого бентонита ( $d_{001}=12,994 \text{ \AA}$ ), однако дифрактометрический пик становится асимметричным, с отклонением в сторону меньших углов. Таким образом, поглощенный Cs, как и в образце Б1, закрепляется не в межслоевом пространстве, а на поверхности смектита, а большая величина десорбции при фильтрации воды (18%) связана со структурными особенностями этого бентонита.

Меньшая прочность закрепления Sr и Cs на огланлинском бентоните, чем на асканском, согласуется с более низкими величинами содержания щелочных металлов, магния и железа, а также с меньшими обменной емкостью и степенью дефектности кристаллов (табл. 1).

*Рентгеноструктурные исследования образца Б3.* Рентгеноструктурные исследования дашковского бентонита (Б3) показали, что окристаллизованность исходного образца значительно хуже по сравнению с асканским и огланлинским образцами. Его обменный комплекс имеет Ca–Mg состав ( $d_{001}=14,983 \text{ \AA}$ ). Адсорбция Cs и Sr происходит главным образом по тому же механизму, что и в щелочных бентонитах образцов Б1 и Б2. Межслоевое пространство смектитов при вхождении Sr увеличивается (но меньше, чем у щелочных разновидностей), а при поглощении Cs уменьшается (но больше, чем у щелочных бентонитов), при этом

наблюдается широкий разброс значений межплоскостных расстояний: после насыщения цезием от  $d_{001}=14,983 \text{ \AA}$  до  $d_{001}=14,874 \text{ \AA}$  и  $13,506 \text{ \AA}$ , а стронцием — от  $d_{001}=14,983$  до  $d_{001}=15,668 \text{ \AA}$ . Базальный рефлекс  $d_{001}$  расширяется, а форма его становится асимметричной. Здесь происходит не только заметное изменение межплоскостных расстояний, но и нарушение порядка в наложении элементарных слоев из-за их различной реакции на вхождение элементов-адсорбатов в межслоевые промежутки. По-видимому, в смектитах дашковского бентонита содержатся слои, отличающиеся слоевым зарядом, поэтому они по-разному реагируют на вхождение Cs и Sr в структуру [Закусин, 2012].

**Рентгеноструктурные исследования образца Б4.** Зырянский бентонит (Б4), имеющий Na–Ca–Mg обменный комплекс, характеризуется наихудшей окристаллизованностью и дефектностью структуры по сравнению с другими образцами — отражение исходного образца самое широкое ( $d_{001}=14,160 \text{ \AA}$  и  $d_{001}=14,874 \text{ \AA}$ ). Увеличение ширины базального рефлекса может быть следствием нарушения упорядоченности слоев, наличия дефектов и дислокаций в структуре смектитов [Шлыков, 2006]. На рис. 4 показаны все дифрактограммы, полученные для зырянского бентонита.

При поглощении Sr межплоскостное расстояние у части смектитов образца Б4 заметно выросло ( $d_{001}=16,035 \text{ \AA}$ ), а у другой — снизилось ( $d_{001}=14,355 \text{ \AA}$ ), что, по-видимому, вызвано теми же причинами, что и для образца Б3 — нарушением порядка в наложении элементарных слоев, которые значительно отличаются слоевыми зарядами. После фильтрации воды через образец, насыщенный стронцием, межплоскостное расстояние смектитовой составляющей уменьшилось до  $d_{001}=14,768 \text{ \AA}$  — значения, практически равного исходному, что согласуется со значительной величиной десорбции Sr (43%).

При насыщении Cs кристаллическая структура бентонита разрушается, что выражается в резком уменьшении интенсивности межплоскостного пика (рис. 4, *г*). При подготовке препарата для дифрактометрии — смешивании образца с водой — вместо суспензии образовывался гель. Аналогичное явление почти полного исчезновения рефлекса  $d_{001}$  наблюдали и авторы работы [Lima et al., 1998] при насыщении Cs природного бентонита. Десорбция Cs в образце Б4 под действием фильтрации воды составила 49%.

**Рентгеноструктурные исследования образца Б5.** Дашуковский бентонит Б5 был промышленно обработан содой, что привело к преобразованию Ca–Mg обменного комплекса на Na с наименьшим из всех образцов межплоскостным расстоянием ( $d_{001}=12,832 \text{ \AA}$ ). После сорбции Sr межплоскостное расстояние кристаллитов Б5 существенно возросло ( $d_{001}=16,420 \text{ \AA}$ ), что хорошо согласуется с его максимальной из всех исследованных бентонитов

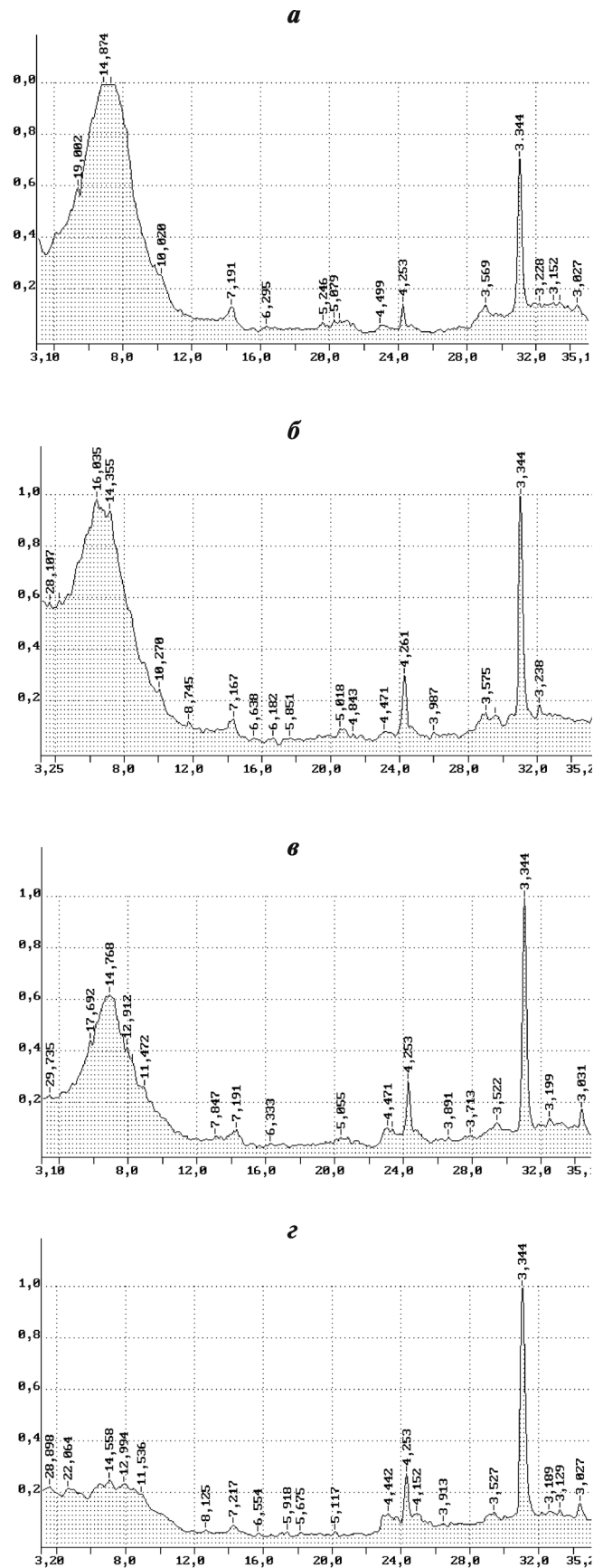


Рис. 4. Дифрактограммы образца Б4: *а* — исходного; *б* — после насыщения Sr; *в* — после фильтрации дистиллированной воды через образец, насыщенный Sr; *г* — после насыщения Cs (разрушение кристаллической структуры)

поглощающей способностью ( $N_{Sr}=1,24$  экв/г). Незначительная десорбция Sr (2,5%) показывает особую прочность его связывания модифицированным бентонитом Б5 в результате ионного обмена с натрием.

После сорбции Cs межплоскостное расстояние этого образца заметно уменьшается ( $d_{001}=12,444$  Å), что согласуется с его значительным поглощением и меньшим радиусом гидратированных ионов Cs по сравнению с Na (табл. 5). В форме базального рефлекса  $d_{001}$  проявляется асимметрия, что, по-видимому, как и в случае с другими образцами, объясняется разной реакцией слоев на вхождение Cs в межслоевой промежуток и преимущественным ионным обменом на поверхности смектита.

Обобщая результаты исследования сорбционно-десорбционного взаимодействия разных по составу и свойствам бентонитов с ионами Cs и Sr, а также их рентгеноструктурных исследований, можно отметить следующее:

– все исследованные бентониты достаточно прочно удерживают Cs и Sr (десорбция для большинства образцов не превышает 20 и 23% соответственно). Существенное вымывание наблюдается только для зырянского бентонита Б4 (49% Cs и 43% Sr);

– интенсивность десорбции зависит от степени окристаллизованности смектитов, наличия нарушений в упорядоченности слоев и других дефектов в структуре. Так, плохая окристаллизованность и дефектность структуры бентонита (Б4) приводит не только к значительной десорбции поглощенных элементов-адсорбатов при промывании водой, но и к разрушению кристаллической структуры его смектитовой составляющей при насыщении Cs;

– сорбция Cs приводит к небольшому уменьшению межплоскостного расстояния смектито-

вой составляющей бентонитов, что предполагает преимущественную фиксацию Cs на внешних поверхностях частиц смектитов; при этом появляются расширение и асимметрия формы базального рефлекса  $d_{001}$ ;

– сорбция Sr приводит к увеличению межплоскостного расстояния, что свидетельствует о его поглощении в межслоевом пространстве смектитов;

– щелочные бентониты эффективнее, чем щелочноземельные, поглощают элементы-загрязнители. Стронций сорбируется в большем количестве, чем цезий, что указывает на преобладающее влияние заряда, а не размера иона на эффективность связывания;

– наилучшей способностью к длительной иммобилизации загрязнителей характеризуется модифицированная содой бентонитовая глина (Б5).

**Заключение.** Исследования и анализ полученных материалов показали, что бентонитовые глины обладают значительной поглощающей способностью в отношении Cs и Sr. Оценив степень десорбции во времени, можно утверждать, что эти глины достаточно эффективны для длительной иммобилизации загрязнителей и могут служить материалом для создания противомиграционных барьеров при сооружении хранилищ РАО. Наиболее эффективна разность, модифицированная содой.

При выборе бентонитовой глины для сооружения защитных экранов на конкретных объектах можно ориентироваться на полученные нами показатели, однако для точных прогнозов необходимы лабораторные исследования сорбционно-десорбционных характеристик доступных и экономически выгодных разновидностей бентонитов в отношении всех выявленных в отходах потенциальных загрязнителей подземных вод.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Изменение окружающей среды и климата: природные и связанные с ними техногенные катастрофы. Т 8 / Отв. ред. Н.П. Лавров. М.: ИФЗ РАН, 2008. 254 с.

Кулешова М.Л., Данченко Н.Н., Сергеев В.И., Шимко Т.Г. Свойства бентонитов как материалов для создания сорбционных барьеров // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2014. № 5. С. 87–95.

Лавров Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. и др. Новые подходы к подземному захоронению высокоактивных отходов в России // Геоэкология. 2000. № 1. С. 3–12.

Маслова К.М. Динамический метод изучения сорбционно-десорбционного поведения  $^{137}\text{Cs}$  в почвах и органических сорбентах с измерением радиоактивности в твердой фазе: Автореф. канд. дисс. Обнинск, 2014.

Попов В.Е., Маслова К.М., Степина И.А. Влияние периодического увлажнения и высушивания на селективную сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  смесями почвы и органического сорбента // Почвоведение. 2013. № 11. С. 1357–1366.

Сабодина М.Н. Закономерности поведения радионуклидов при создании техногенно-геохимического барьера на основе глин: Автореф. канд. дисс. М., 2008.

Сергеев В.И., Сквалецкий М.Е., Кулешова М.Л. Оценка грунтовой толщи как естественного барьера на пути миграции токсичных загрязнителей // География. Программа «Университеты России». М.: Изд-во Моск. ун-та, 1993. С. 285–296.

Сергеев В.И., Шимко Т.Г., Кулешова М.Л., Свиточ Н.А. Количественная оценка грунтовой толщи как геохимического барьера // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза / Под ред. Н.С. Касимова, А.Е. Воробьева. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002. С. 334–346.

Шлыков В.Г. Рентгеновский анализ минерального состава дисперсных грунтов. М.: ГЕОС, 2006. 176 с.

Эрдеу-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 592 с.

Galambos M., Kufčáková J., Rajec P. Sorption of strontium on Slovak bentonites // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 281. P. 347–357.



*Galamboš M., Paučová V., Kufčáková J.* et al. Cesium sorption on bentonites and montmorillonite K10 // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 284. P. 55–64.

*Khan S.A.* Sorption of the long-lived radionuclides caesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 258 (1). P. 3–6.

*Lima E.J., Bosch P., Bulbulian S.* Modification of the structure of natural bentonite and study on the sorption of

$\text{Cs}^+$  // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. Vol. 237, N 1–2. P. 41–45.

*Murali M.S., Mathur J.N.* Sorption characteristics of Am(III), Sr(II) and Cs(I) on bentonite and granite // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2002. Vol. 254 (1). P. 129–136.

*Yildiz B., Erten H.N., Kiş M.* The sorption behavior of  $\text{Cs}^+$  ion on clay minerals and zeolite in radioactive waste management: kinetics and thermodynamics // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 288. P. 475–483.

Поступила в редакцию  
01.03.2017