

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

ПРЯДКО АРТЕМ ВИКТОРОВИЧ

**ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОДА-129 В ПУНКТАХ ГЛУБИННОГО
ЗАХОРОНЕНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ
БЕНТОНИТАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ СЕРЕБРА**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель: к.т.н., доцент Тюпина Екатерина Александровна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	12
1.1. Радиоактивный иод.....	12
1.1.1. Выделение радиоактивного иода из ОЯТ	12
1.1.2. Радиоактивный иод в радиоактивных отходах.....	14
1.1.3. Радиоактивный иод в окружающей среде.....	18
1.2. Сорбенты для анионных форм радиоактивного иода	19
1.3. Серебросодержащие сорбенты для анионных форм иода.....	22
1.3.1. Использование сорбентов, содержащих ионы серебра Ag^+ , для сорбции иодид-ионов	23
1.3.2. Использование материалов, содержащих металлическое серебро, для сорбции анионов радиоактивного иода и методы их получения	25
1.3.3. Использование материалов, содержащих оксиды серебра, для сорбции анионов радиоактивного иода и методы их получения	31
1.3.4. Использование материалов, содержащих хлорид серебра, для сорбции анионов радиоактивного иода и методы их получения	33
1.3.5. Сорбенты для анионов радиоактивного иода, содержащие другие соединения серебра	38
1.4. Заключение.....	45
ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	46
2.1. Объекты исследования	46
2.2. Разработка методов нанесения Ag на поверхность бентонитов	46
2.2.1. I метод нанесения Ag.	46
2.2.2. II метод нанесения Ag.....	48
2.3. Разработка метода нанесения Ag_2O на поверхность бентонитов	49
2.4. Разработка методов нанесения AgCl на поверхность бентонитов.....	49
2.4.1. I метод нанесения AgCl	49
2.4.2. II, III и IV методы нанесения AgCl	50

2.5. Исследование бентонитов, модифицированных серебром в различных химических формах всеми разработанными методами	51
2.6. Методика исследования сорбции анионов иода бентонитами, модифицированным серебром в различных химических формах	52
2.7. Методика определения прочности фиксации серебра в различных химических формах на поверхности бентонита.....	53
2.8. Методика исследования микроструктуры модифицированных бентонитов.....	54
2.9. Методика поиска других химических форм серебра, пригодных для фиксации анионов радиоактивного иода.....	55
2.10. Методика изучения диффузии I^- в образцах компактированного бентонита.....	56
2.11. Методика осуществления расчётного прогноза изоляционной способности бентонитовых инженерных барьеров безопасности.....	57
ГЛАВА 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ БЕНТОНИТОВ СЕРЕБРОМ В РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМАХ.....	60
3.1. Результаты разработки методов модифицирования бентонитов Ag, Ag_2O и $AgCl$	60
3.1.1. Нанесение Ag на поверхность бентонитов	60
3.1.2. Нанесение Ag_2O на поверхность бентонита	63
3.1.3. Нанесение $AgCl$ на поверхность бентонитов	64
3.2. Результаты изучения сорбционных свойств серебросодержащих бентонитов.....	69
3.2.1. Результаты исследования сорбционной способности бентонита 10X, модифицированного Ag_2O	69
3.2.2. Результаты исследования сорбционной способности бентонитов, модифицированных Ag и $AgCl$	70
3.2.3. Изотермы сорбции I^- на Ag и $AgCl$ -содержащем бентоните	80
3.2.4. Исследование зависимости сорбции иодид-ионов на бентоните с хлоридом серебра от концентрации посторонних ионов и pH среды	94
3.3. Результаты исследования прочности фиксации Ag и $AgCl$ на бентоните в различных средах	105
3.4. Результаты исследования микроструктуры модифицированных бентонитов	109

3.4.1. Исследование бентонитов, модифицированных Ag и AgCl, методом СЭМ-ЭДС	109
3.2.2. Исследование изменения поверхностных свойств бентонитов при модифицировании Ag и AgCl	112
3.5. Поиск других химических форм серебра, пригодных для фиксации анионов радиоактивного иода.....	114
3.6. Заключение к главе 3	117
ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФфуЗИИ Г В КОМПАКТИРОВАННОМ БЕНТОНИТЕ И РАСЧЁТНЫЙ ПРОГНОЗ ИЗОЛЯЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНТОНИТОВЫХ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ	118
4.1. Результаты изучения диффузии Г в выбранных образцах компактированного бентонита	118
4.2. Расчётный прогноз изоляционной способности ИББ	121
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	126
Список используемой литературы	128

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Радиоактивный иод является одним из основных продуктов деления ^{235}U и входит в состав радиоактивных отходов (РАО) 1 и 2 классов (высокоактивных и долгоживущих среднеактивных отходов). Он представляет большую опасность для человека и остальной биосферы ввиду его органотропности и высокой подвижности в окружающей среде. Иммобилизация радиоиода происходит в формах иодид-анионов I^- и иодат-анионов IO_3^- , в этих же формах возможна его миграция в окружающей среде. Для захоронения РАО 1 и 2 класса в настоящее время в Российской Федерации идёт проектирование пункта глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО) на участке «Енисейский» (Красноярский край), ключевым изоляционным элементом которого являются инженерные барьеры безопасности (ИББ) на основе бентонитовых глин. Благодаря высокой способности бентонитов к катионному обмену и низкой водопроницаемости, такие барьеры будут надёжно удерживать большинство радионуклидов в пределах хранилищ. Однако бентонитовые барьеры не препятствуют миграции радиоактивного иода, представленного анионными формами. Таким образом, включение в состав ИББ некоторого количества материала, обладающего сорбционными свойствами по отношению к анионам иода, позволит решить проблему локализации радиоиода в пределах ПГЗРО на участке «Енисейский» и обеспечить его безопасность для человека и окружающей среды. Анализ литературных источников показывает, что для предотвращения миграции радиоиода за пределы ПГЗРО чаще рассматриваются сорбенты, содержащие Ag , Cu(I) , Pb , Hg и Tl , фиксация иода на которых происходит за счёт образования нерастворимых иодидов и иодатов. При этом материалы с развитой поверхностью, модифицированные нерастворимыми соединениями серебра, такими как Ag , Ag_2O и AgCl , характеризуются как наиболее высокой селективностью и необратимостью фиксации анионов иода ввиду наиболее низкой растворимости AgI и AgIO_3 , так и наибольшей

устойчивостью серебра к воздействию агрессивных сред, поэтому данные сорбенты представляют наибольший интерес.

Степень разработанности темы.

В настоящий момент в рамках исследований, направленных на разработку ИББ и подтверждение их надёжности, широко изучаются вопросы фиксации радионуклидов в катионных формах. Большая часть разработанных сорбентов для радиоактивного иода, предназначена для улавливания его летучих форм, при этом сорбция анионных форм радиоиода и вопросы обеспечения безопасного захоронения иодсодержащих РАО в литературе практически не представлены. Разработано незначительное количество методов модифицирования пористых материалов путём нанесения на них Ag, Ag₂O и AgCl, однако, этим методам свойственны такие недостатки, как низкая эффективность, высокая трудоёмкость, применение пожаро- и взрывоопасных реагентов, невозможность равномерного распределения серебра на поверхности материала или использование специфических реакций.

Цель работы – разработка серебросодержащих сорбентов на основе бентонита, селективных для анионных форм радиоактивного иода, предназначенных для использования в составе инженерных барьеров безопасности пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов.

Задачи работы. Основными задачами исследования являются:

1. Разработка методов модифицирования бентонитовых глин серебром в формах Ag, Ag₂O и AgCl, способных к фиксации анионных форм радиоактивного иода.
2. Определение прочности фиксации серебра и его соединений на модифицированных бентонитах в различных средах, в том числе соответствующих предполагаемым условиям эксплуатации сорбента в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов.
3. Определение сорбционных свойств полученных модифицированных бентонитов по отношению к I⁻ и IO₃⁻ в различных условиях, в том числе

имитирующих возможные среды в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов.

4. Определение коэффициента диффузии I^- в образцах компактированного модифицированного бентонита.
5. Долговременное прогнозирование изоляционной способности инженерных барьерах безопасности с включением модифицированного бентонита по отношению к радиоактивному иоду.

Научная новизна.

1. Разработаны новые методы модифицирования бентонитов Ag, Ag₂O и AgCl, не требующие применения опасных реагентов и специфических реакций в отличие от представленных в литературных источниках.
2. Впервые определены сорбционные характеристики бентонитов, модифицированных Ag, Ag₂O и AgCl, по отношению к анионным формам иода в водных средах различного химического состава.
3. Показана устойчивость Ag и AgCl в составе модифицированного бентонита к вымыванию в растворах с ионной силой 0 – 3 моль/л и pH 7 – 12,4.
4. Впервые установлены закономерности распределения Ag и AgCl в структуре бентонитов.
5. Впервые методом сквозной диффузии определены кажущийся и эффективный коэффициент диффузии I^- в образцах компактированного бентонита, модифицированного Ag и AgCl.
6. Расчётный прогноз на основе программы PhreeqC показал, что инженерные барьеры безопасности, содержащие 10 масс.% бентонита, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, обеспечат удельную активность ¹²⁹I в геосфере ниже уровня вмешательства в течение 2000 лет после начала миграции ¹²⁹I.

Теоретическая и практическая значимость.

1. Определены оптимальные условия реакций нанесения Ag, Ag₂O и AgCl на поверхность бентонитовых глин.

2. Получены материалы на основе бентонитов, модифицированных Ag и AgCl с высокой сорбционной способностью и селективностью по отношению I^- , а также бентонитов, модифицированных Ag_2O , по отношению к I^- и IO_3^- .
3. Определено влияние на сорбцию I^- структуры бентонита, количества, химической формы серебра и метода его нанесения на бентонит, рассчитаны изотермы и установлены механизмы сорбции I^- на бентоните, модифицированном Ag и AgCl.
4. Установлена высокая склонность нанесённого на бентонит Ag_2O к восстановлению до Ag в процессе модифицирования, вследствие чего показана низкая устойчивость нанесённого Ag_2O на бентонит.
5. Показана высокая прочность фиксации Ag и AgCl на модифицированном бентоните в средах с различным химическим составом, ионной силой и pH.
6. Определено влияние метода модифицирования бентонита на распределение Ag и AgCl в структуре бентонита.
7. При исследовании диффузии I^- определено влияние химической формы и метода нанесения серебра на скорость миграции I^- в компактированном бентоните.
8. По результатам изучения сорбции и диффузии I^- , а также устойчивости сорбента установлено, что наиболее перспективным для использования в составе инженерных барьеров безопасности пунктов глубинного захоронения радиоактивных отходов является сорбент на основе бентонита месторождения 10-й Хутор, модифицированный AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы в две стадии: нанесение Ag восстановлением $[Ag(NH_3)_2]OH$ формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметилентетрамина с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора $FeCl_3 + HCl$.
9. На основании экспериментальных данных при помощи программы PhreeqC осуществлён расчётный прогноз изоляционной способности инженерных барьеров безопасности с включением 10 масс.% AgCl-содержащего бентонита (10-й Хутор, 0,5% по Ag) в течение 2000 лет после начала миграции ^{129}I .

Методология и методы исследования. В основу методологии диссертации положены: анализ современной научной литературы и общепринятые методы лабораторных экспериментов. В работе применены методы качественного и количественного химического анализа, титриметрии, потенциометрии, УФ-спектрометрии, рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС), анализа поверхности по низкотемпературной адсорбции азота, гамма-спектрометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Новые методы модифицирования бентонитов Ag, Ag₂O и AgCl.
2. Сорбционные характеристики бентонитов, модифицированных Ag, Ag₂O и AgCl, по отношению к анионным формам иода в водных средах различного состава.
3. Результаты исследования устойчивости Ag и AgCl на выбранном модифицированном бентоните (месторождения 10-й Хутор) при воздействии растворов, соответствующих наиболее агрессивным из возможных и приближенных к реальным условиям эксплуатации полученных материалов.
4. Закономерности изменения поверхностных характеристик бентонита месторождения при модифицировании Ag и AgCl
5. Характеристики диффузии I⁻ в образцах природного и модифицированного Ag и AgCl компактированного бентонита месторождения 10-й Хутор.
6. Расчётный прогноз изоляционной способности инженерных барьеров безопасности на основе бентонита месторождения 10-й Хутор с добавлением 10 масс.% AgCl-содержащего бентонита, по отношению к радиоактивному иоду в течение 2000 лет.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на Всероссийском интернет-симпозиуме с международным участием «Химически модифицированные минералы и биополимеры в XXI веке CHEMOPOLYS 2020» (Воронеж, 2020), Ninth international conference on radiation in various fields of research (RAD 2021) (Херцег-Нови, Черногория, 2021), Международной научно-практической конференции «Экологическая,

промышленная и энергетическая безопасность – 2021» (Севастополь, Россия), VI Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Туапсе, 2021), V и VI Российских Совещаниях по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ» (Москва, 2022, Санкт-Петербург, 2023), Четвертой научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров» (Сергиев Посад, 2022), X Российской конференции с международным участием «РАДИОХИМИЯ-2022» (Санкт-Петербург, 2022), XVII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «ФИЗИКОХИМИЯ – 2022» (Москва, 2022), XVIII и XIX Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии (Москва, 2023, 2024), Геологическом международном студенческом саммите 2024 (Санкт-Петербург, 2024), Всероссийском симпозиуме с международным участием «Адсорбенты и промышленные адсорбционные процессы в XXI веке» (Москва, 2024), XXII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (федеральная территория «Сириус», Россия).

Личный вклад автора. Автор работы принимал личное участие в планировании и выполнении экспериментов по разработке и оптимизации методов модифицирования бентонитов Ag, Ag₂O и AgCl, получении образцов модифицированных бентонитов, анализе физико-химических характеристик полученных сорбентов на основе данных РФА, СЭМ-ЭДС и низкотемпературной адсорбции азота, изучении сорбции I⁻ и IO₃⁻ на природных и модифицированных бентонитах, вымывания Ag, Ag₂O и AgCl из модифицированных бентонитов при воздействии различных реагентов и сред, а также диффузии I⁻ в блоках компактированного природного и модифицированного бентонита. Совместно с научным руководителем и его исследовательской группой принимал активное участие в обсуждении и публикации результатов, полученных в ходе выполнения диссертационного исследования. Прогнозирование миграции радиоактивного иода в инженерных барьерах безопасности на основе бентонита осуществлено

автором совместно с научным коллективом Института проблем безопасного развития атомной энергетики РАН.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 4 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus, Web Of Science, Chemical Abstracts Service, GeoRef. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 16 тезисов докладов в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получен 1 патент Российской Федерации.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 145 страниц, включая 107 рисунков, 16 таблиц, библиографию из 151 наименования.

Достоверность полученных данных и обоснованность научных положений и выводов обусловлена использованием современных физико-химических методов анализа (РФА, СЭМ-ЭДС, метод низкотемпературной адсорбции газов и др.), результаты которых подтверждают и взаимно дополняют друг друга, а также согласованностью полученных данных с результатами других авторов.

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

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Радиоактивный иод

В процессе эксплуатации ядерных энергетических установок при делении ^{235}U образуются ряд изотопов иода, большинство которых короткоживущие (такие как ^{131}I с $T_{1/2} = 8,02$ суток или ^{135}I с $T_{1/2} = 6,57$ часа), поэтому к моменту переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в нём из изотопов иода содержатся только долгоживущий ^{129}I и стабильный ^{127}I . ^{129}I представляет собой бета-излучатель ($E_{\beta}^{\text{ср.}} = 40,9$ кэВ, $E_{\beta}^{\text{max}} = 154,4$ кэВ, $E_{\gamma} = 39,6$ кэВ) с $T_{1/2} = 1,57 \cdot 10^7$ лет. Большой период полураспада, высокая растворимость в водных средах и подвижность в окружающей среде, а также органотропность и токсичность делают данный радионуклид чрезвычайно опасным для человека и остальной биосферы [1 – 3].

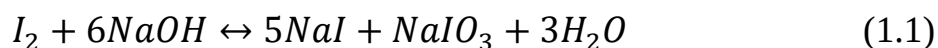
1.1.1. Выделение радиоактивного иода из ОЯТ

В ОЯТ иод содержится в форме простого вещества I_2 , а также в виде иодида I^- и иодата IO_3^- . В процессе переработки ОЯТ в ходе резки твэлов 5 – 10% радиоиода переходит в газовую фазу. При растворении ОЯТ в 10М азотной кислоте и барботаже рабочей системы достигается отгонка до 99% иода в газовую фазу путём создания условий, способствующих переходу иода в молекулярную форму и предотвращающих возвращение иода в аппарат, где происходит растворение топлива. Оставшийся иод попадает во все дальнейшие стадии переработки (экстракционные процессы, отверждение), откуда он так же удаляется с газовыми сдвухами или оказывается в регенеративных растворах для экстрагентов [2].

В газовых сдвухах иод содержится не только в форме I_2 , но и в виде иодорганических соединений (таких как иодметан CH_3I) [4 – 7]. Иодорганические соединения появляются вследствие использования оборотной азотной кислоты из рафинатов процессов переработки ОЯТ, которая загрязнена органическими

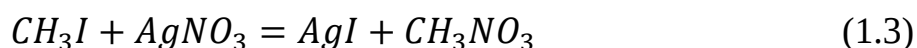
веществами после контакта с экстрагентами [8]. Выделение иода из газовой фазы проводится как с помощью жидких поглотителей в абсорбционных колоннах или скрубберах, так и при помощи твёрдых сорбентов. В жидкостных процессах достигаются высокие ёмкости по иоду, в то время как твёрдые сорбенты обеспечивают большую глубину очистки газовой фазы, поэтому применяются двухступенчатые схемы очистки: поглощение большей части иода в скрубберах на первой ступени и глубокая доочистка газовой фазы твёрдыми сорбентами на второй ступени.

Среди жидкостных процессов в настоящий момент во всём мире используются только содощелочные скрубберы, орошаемые 1 – 2М раствором NaOH, процесс основан на протекании реакции диспропорционирования [2]:



Улавливание летучих иодорганических соединений в содощелочных скрубберах не происходит [9, 10]. Иодсодержащий раствор затем поступает на дальнейшую переработку. Другие жидкостные способы улавливания иода (HNO₃ Меркурекс-процесс, Иодокс-процесс и т.д.), ранее считавшиеся перспективными, в настоящее время не применяются [2].

В мире разработано большое количество твёрдых сорбентов для летучих форм иода, содержащих серебро в формах катионов Ag⁺ [11], металла Ag [12], а также в виде различных нерастворимых в воде соединений [13]. В России применяются пропитанные нитратом серебра алюмогели [2], улавливающие иод в молекулярной и органической форме:



Таким образом, в процессе очистки газовых сдувок, возникающих при переработке ОЯТ радиоактивный иода выделяют в нелетучих формах I⁻ и IO₃⁻, в этих формах должна осуществляться его иммобилизация в радиоактивные отходы [2]. К настоящему моменту исследовано большое количество возможных способов кондиционирования радиоиода: остекловывание [14], включение в

синтетические содалиты [15] и иные искусственные аналоги природных минералов, керамические композитные материалы, цементы и т.д., а также отверждение отработавших фильтров путём прессования и спекания [2].

1.1.2. Радиоактивный иод в радиоактивных отходах

В России удаляемые радиоактивные отходы (РАО) подразделяются на шесть классов:

- Класс I – твёрдые высокоактивные отходы с высоким тепловыделением
- Класс II – твёрдые высокоактивные отходы с низким тепловыделением и долгоживущие среднеактивные отходы
- Класс III – твёрдые короткоживущие среднеактивные отходы и долгоживущие низкоактивные отходы
- Класс IV – твёрдые короткоживущие низкоактивные отходы и долгоживущие очень низкоактивные отходы
- Класс V – жидкие короткоживущие среднеактивные отходы и долгоживущие низкоактивные отходы
- Класс VI – отходы добычи полезных ископаемых, в том числе урановой руды, с повышенным содержанием радионуклидов [16]

Долгоживущими считаются РАО, содержащие радионуклиды с периодом полураспада более 31 года, РАО, не содержащие радионуклиды с периодом полураспада более 31 года, относятся к короткоживущим [17]. По уровню активности РАО подразделяются на высокоактивные, среднеактивные, низкоактивные и очень низкоактивные. Классификации удаляемых РАО, действующие в других странах, во многом аналогичны российской [18].

Ввиду большого периода полураспада ^{129}I , иодсодержащие РАО должны быть отнесены к I и II классу. Согласно требованиям МАГАТЭ, такие отходы могут быть изолированы только в пунктах глубинного захоронения

радиоактивных отходов (ПГЗРО), организованных по принципу многобарьерной защиты [19]. На рисунке 1.1 изображена шведская концепция ПГЗРО под названием KBS-3, выбранная также в Финляндии, Чехии [18] и, предварительно, России [20].

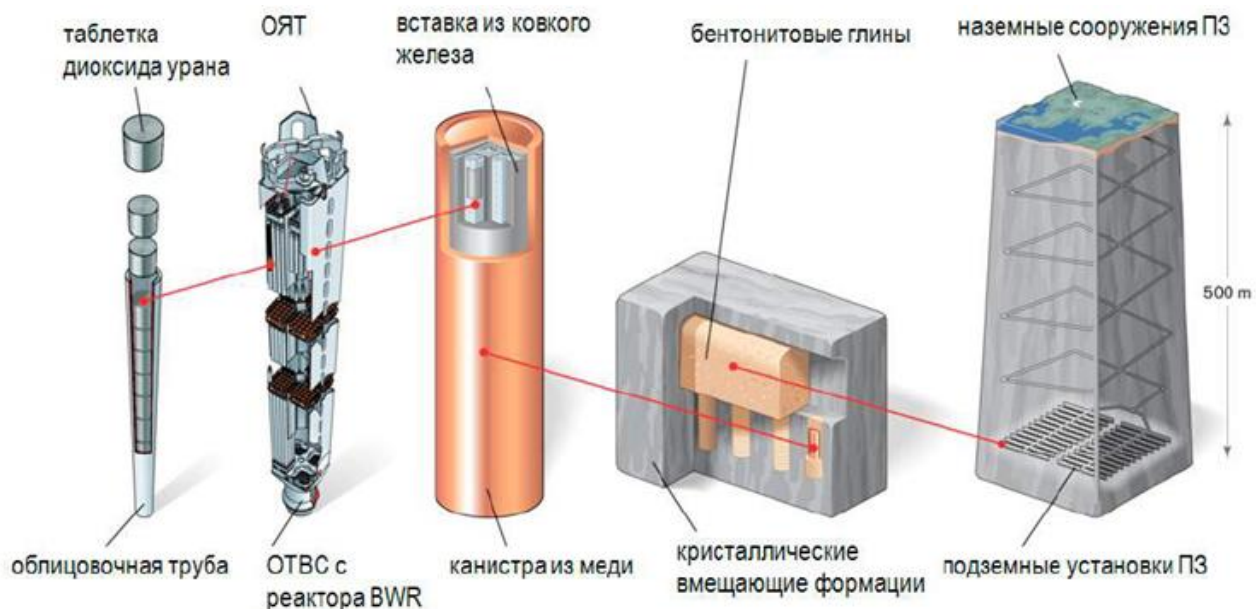


Рисунок 1.1 – захоронение высокоактивных отходов по методу KBS-3 [19]

Первым барьером, предотвращающим миграцию радионуклидов за пределы ПГЗРО является твёрдая матрица, вторым барьером – канистра, наиболее подходящим материалом которой, согласно шведским исследованиям, является медь. Однако и матрица, и канистра могут быть подвержены коррозии и разрушению в течение периода эксплуатации ПГЗРО, поэтому концепцией захоронения предусмотрены инженерные барьеры безопасности (ИББ), расположенные между канистрой с матрицей РАО и вмещающими породами (являющимися четвёртым противомиграционным барьером). ИББ должны предотвращать доступ подземных вод к контейнерам с РАО и препятствовать миграции радионуклидов в окружающую среду в случае их выщелачивания из матриц. Наиболее подходящим материалом в качестве компонента ИББ признаны бентонитовые глины [19], способные к набуханию [19 – 21] и устойчивые в агрессивных средах при различных рН [22 – 30].

Основным минералом, составляющим бентонитовые глины, является монтмориллонит. Его структура изображена на рисунке 1.2.

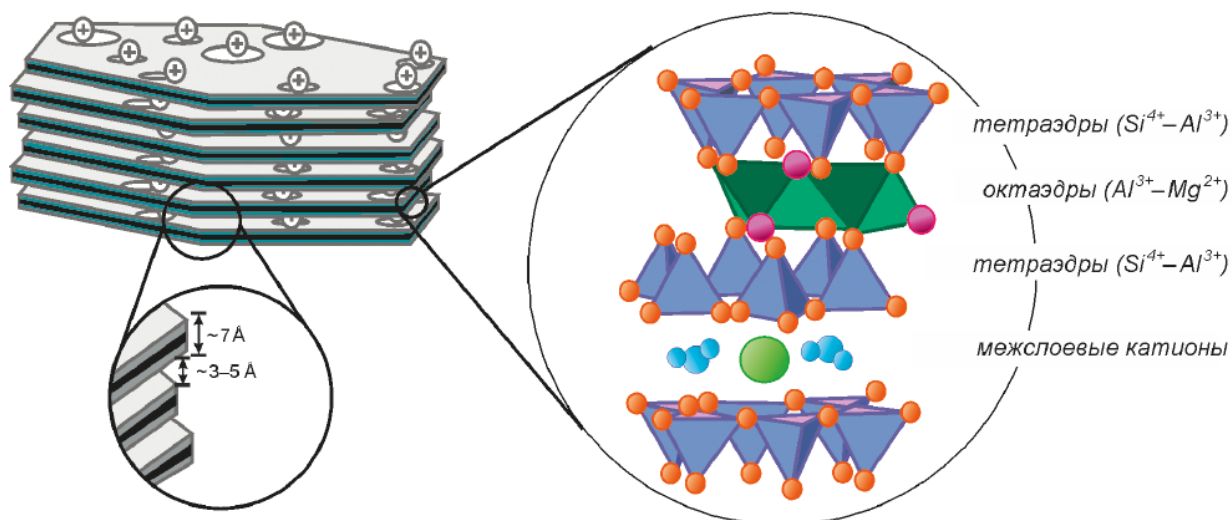


Рисунок 1.2 – схематичное изображение частицы монтмориллонита с локализацией отрицательного заряда (слева) и кристаллическая решётка слоя монтмориллонита (справа) [20]

Как видно на рисунке 1.2 слой монтмориллонита состоит из двух сеток кремнекислородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]$, обращённых вершинами внутрь и сетки алюмогидроксильных октаэдров $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}_4]$, расположенной между ними. В структуре монтмориллонита происходит изоморфное нестехиометрическое замещение части октаэдрических катионов Al^{3+} на Mg^{2+} и в меньшей мере Si^{4+} на Al^{3+} , что создаёт отрицательный заряд слоя, нейтрализуемый катионами Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} , удерживающимися в межслоевом пространстве [31 – 33]. Такая структура обеспечивает глинам способность к катионному обмену [34], что является одним из важнейших свойств бентонитов как материала, изолирующего радионуклиды в хранилищах РАО [20]. Многочисленные исследования подтверждают высокие сорбционные свойства бентонита к радионуклидам в катионной форме, таким как цезий [35 – 39], стронций [38 – 42], редкоземельные элементы [43 – 48] и актиноиды [49 – 53]. Однако, как было отмечено выше, иммобилизация радиоиода в РАО возможна только в анионных формах I^- и IO_3^- , являющиеся, как

видно из приведённой на рисунке 1.3 диаграммы Пурбэ, наиболее термодинамически устойчивыми формами иода [3].

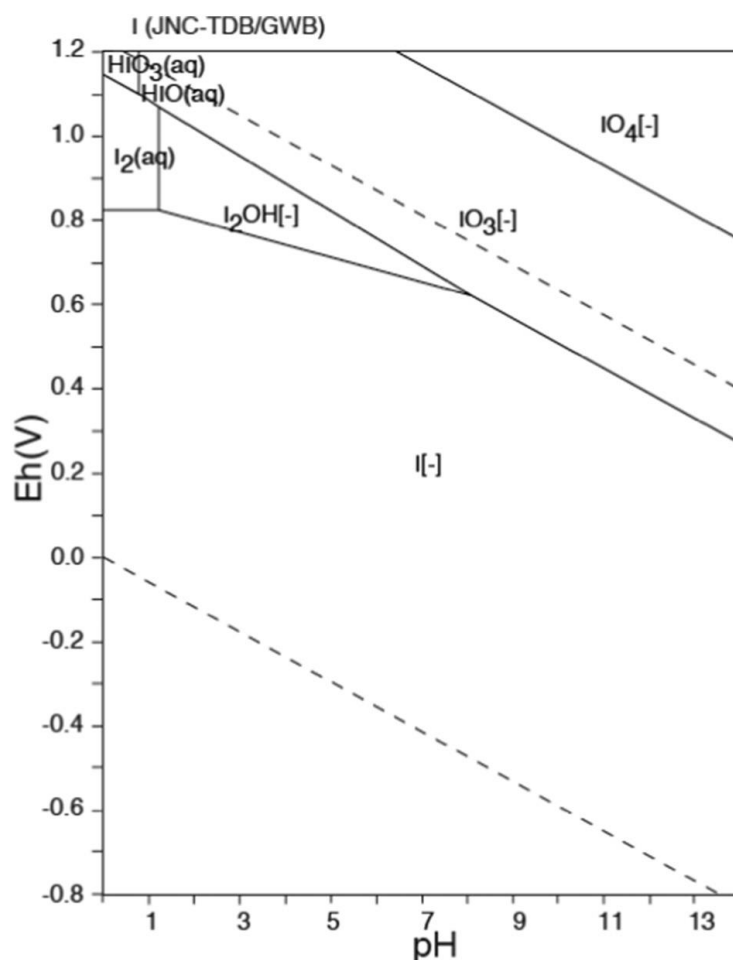


Рисунок 1.3 – диаграмма Пурбе, показывающая преобладающие формы иода в водной среде при различных значениях pH и Eh [3]

При этом отмечено, что условия в большинстве хранилищ РАО исключают наличие сильных окислителей и высокие значения pH (более 8) среды, поэтому в этих условиях основной химической формой радиоиода будет иодид-анион [54]. Иод в форме I^- не сорбируется на монтмориллоните [55], полномасштабные исследования в ПИЛ Grimsel показали, что бентонитовые барьеры не будут препятствовать миграции иодид-ионов в окружающую среду [21]. Впрочем, есть сведения о непрочной сорбции иода в форме IO_3^- на других глинистых минералах: вермикулите и иллите – за счёт замещения OH-групп и поверхностных лигандов H_2O [1]. Поэтому для предотвращения попадания радиоактивного иода в

окружающую среду из ПГЗРО необходимо введение в состав ИББ материала, способного к сорбции иода в анионных формах, главным образом, в форме иодид-аниона.

1.1.3. Радиоактивный иод в окружающей среде

В окружающей среде радиоиод обладает высокой подвижностью и многообразием химических форм [56]. Согласно теоретическим расчётам иодид-анион I^- является основной неорганической формой иода в окружающей среде в отсутствие окислительных условий ($E_h < 0,6$) и широком интервале значений $pH = 2 - 10$, а иодат-анион IO_3^- преобладает в щелочной среде и при $E_h > 0,6$. Формы иода I_2 и HI менее стабильны термодинамически. Свободный иод I_2 в водной среде также может появляться в существенных количествах или при значениях $pH < 4$ и в довольно узком интервале E_h (см. рис. 3) или при повышенной температуре. Однако на химическую форму иода существенное влияние оказывает жизнедеятельность микроорганизмов, способствующих как окислению и восстановлению иода, так и образованию различных летучих форм иода. Другим важным аспектом химии иода в окружающей среде является образование иодорганических соединений. В водной фазе при наличии в породе или почве органических веществ иод преимущественно связывается с ними, чем продолжает существовать отдельно [1, 57 – 61]. Однако, данные о характере взаимодействия иодат-аниона противоречивы: согласно одним исследованиям IO_3^- слабо связывается с органическими веществами, согласно другим – не связывается вообще [3]. Иодид-ионы практически не сорбируются никакими природными минералами, есть сведения о непрочной сорбции некоторыми минералами иодат-ионов. Однако иод сорбируют органические вещества почв, причём фиксация иода на органическом веществе прочнее в окислительных условиях [1]. Иодат-анион прочнее адсорбируется на органике почвы, чем иодид-анион [3]. Кроме того, нерастворимых иодатов больше, чем нерастворимых иодидов, поэтому радиоиод в форме I^- более подвижен в окружающей среде, чем в форме IO_3^- [1].

Радиоид способен попадать в организм человека с пищей и накапливаться в щитовидной железе, увеличивая вероятность злокачественного новообразования [1], также радиоактивный иод может оказаться в материнском молоке [62], воздействие радиоиода в детстве может привести в дальнейшем к бесплодию [63]. Несмотря на низкую удельную активность, вклад ^{129}I в эффективную дозу оценивается как один из наибольших [2, 64]. Поэтому при обустройстве хранилищ РАО важно обеспечить защиту окружающей среды от попадания в неё радиоактивного иода.

Сорбенты для анионных форм иода необходимы на всех стадиях обращения с радиоактивным иодом: для выделения и концентрирования радиоиода при переработке РАО [65, 66], обеспечения изоляции иодсодержащих РАО в пределах ПГЗРО [67 – 69], рекультивации объектов окружающей среды, загрязнённых радиоидом, в том числе вследствие аварий [70 – 72], а также для концентрирования радиоиода в целях радиохимического анализа [73]. Особенно актуальной является проблема разработки материала, сорбирующего анионы иода, для включения в состав ИББ ПГЗРО с целью обеспечения безопасного захоронения радиоиода. В настоящий момент сорбция анионных форм иода на различных материалах исследована достаточно широко [3, 74]. Ниже будет приведён обзор разработанных сорбентов для радиоиода в форме анионов.

1.2. Сорбенты для анионных форм радиоактивного иода

В настоящий момент основным типом материалов для сорбции анионных форм радиоактивного иода являются анионообменные смолы [3], применение которых может быть ограничено их химической неустойчивостью и недолговечностью [75]. Для выделения радиоиода в анионных формах как из технологических сред, так и из объектов окружающей среды исследуются более перспективные сорбенты, такие как органоглины [76, 77], слоистые двойные гидроксиды (СДГ) [78 – 80], металлоорганические каркасные структуры [81, 82], а

также различные материалы, содержащие железо [83], медь [84, 85], серу, висмут, серебро [3, 54], ртуть и таллий [75].

Органоглины представляют собой глинистые минералы, в которых межслоевые обменные катионы замещены различными органическими катионами. Исследования показали, что коммерческие органоглины OCB ClayFloc 750, представляющая собой композитный материал на основе бентонита, содержащие четвертичные амины, и OCM Organoclay MRM, насыщенная серосодержащими органическими соединениями, обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-анионам ($K_d \geq 1 \cdot 10^4$ мл/г) и сорбция протекает необратимо [3]. Исследование [74] показало высокие сорбционные способности коммерческих органоглин CETCO PM-199 и CETCO MRM (CETCO Mineral Technologies, Hoffman Estates, IL) по отношению к пертехнетат-аниону TcO_4^- при сорбции из модельных грунтовых вод, но коэффициент межфазного распределения иодат-аниона IO_3^- в тех же условиях был ниже $1 \cdot 10^3$ мл/г. Тем не менее, авторы не исключают возможности практического применения органоглин в силу их дешевизны, доступности и безопасности для окружающей среды. Интересная закономерность была получена при исследовании сорбции органоглинами анионов MoO_4^{2-} и WO_4^{2-} : эти анионы хорошо сорбировались в кислой среде, но в при $pH > 6$ для молибдата и $pH > 8$ для вольфрамата их сорбция практически полностью подавлялась. Авторы связывают данную закономерность не только с особенностями поведения сорбируемых ионов (они полимеризуются в кислой среде и тем самым легче сорбируются), но и с тем, что при повышении pH поверхность глины меняет знак заряда боковых сколов с положительного на отрицательный, что и мешает сорбции анионов [86].

Слоистые двойные гидроксиды – природные и синтетические неорганические аниониты – исследованы достаточно широко. Они представляют собой слоистые гидроксиды двухвалентного металла, в структуре которого присутствует некоторое количество нестехиометрических изоморфных замещений на атомы трёхвалентных металлов, что создаёт положительный заряд

слоя, который компенсируется находящимися в межслоевом пространстве анионами, способными к обмену с анионами контактирующей жидкой фазы. СДГ обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к анионам [87], известны СДГ, обладающие так же повышенным сорбционным сродством к тяжёлым галогенид-ионам [88], но СДГ трудны для получения и не могут быть синтезированы в количествах, достаточных для ИББ хранилищ РАО.

Важными преимуществами материалов на основе серебра, меди (I) и свинца, ртути и таллия, является необратимость фиксации иода, так как сорбция протекает за счёт образования иодидов соответствующих элементов (AgI , CuI , PbI_2 , HgI_2 или Hg_2I_2 , TlI). Разработаны сорбенты на основе силикатных стёкол и силикагелей, у которых водород поверхностных силаноловых групп $\equiv\text{Si-O-H}$ замещён катионами Hg^{2+} , Hg_2^{2+} или Tl^+ . Для получения сорбента на материал основы (силикатное стекло или силикагель) сначала воздействовали солей щелочных металлов или металлов Ib-подгруппы и аммиака с $\text{pH} = 11 - 13$, при этом протоны поверхностных силаноловых групп замещали катионами одновалентных металлов, а растворения самого материала не происходило, а затем – раствором соли Hg^{2+} , Hg_2^{2+} или Tl^+ с $\text{pH} = 5 - 7,5$, в результате чего катионы тяжёлых металлов замещали катионы одновалентных металлов. Данные сорбенты показали высокую эффективность для фиксации иодид-анионов, однако существенным их недостатком является наличие в составе высокотоксичных ртути и таллия, кроме того, авторы отмечают, что после модифицирования существенное количество данных элементов остаётся в порах, не будучи химически связанным с материалом основы. При этом замена ртути или таллия на серебро приводит к существенному снижению эффективности сорбента [75].

Существует ряд исследований материалов, содержащих медь, для фиксации анионов радиоиода. Для данной цели подходят преимущественно соединения одновалентной меди Cu(I) , чтобы могло происходить образование иодида серебра (I). Исследования показали, что сорбционными свойствами по отношению к иодид-ионам обладает оксид меди (I) Cu_2O (минерал куприт) [85]. Однако, в присутствии глинистых минералов – каолинита и монтмориллонита – иодид-ионы

сорбируются купритом хуже по причине конкуренции с анионами, выделяющимися в раствор из глин. Кроме того, куприт может легко окисляться до оксида меди (II) CuO , что также подавляет сорбцию иодид-ионов, поэтому в среде для сорбции иодид-ионов необходимо поддерживать постоянный E_h . Вследствие этого куприт невозможно использовать для сорбции иода в условиях ПГЗРО [3].

Сорбенты, содержащие серебро, существенно более устойчивы, чем материалы, содержащие одновалентную медь, и менее опасны для окружающей среды, чем соединения свинца ртути и таллия, поэтому применение для фиксации соединений иода в составе ИББ серебросодержащих сорбентов представляется наиболее перспективным.

1.3. Серебросодержащие сорбенты для анионных форм иода

Серебросодержащие сорбенты эффективны для очистки от различных соединений радиоиода как газовых, так и жидких сред [3]. Как уже отмечено ранее, фиксация иодид и иодат-ионов на соединениях серебра происходит за счёт образования нерастворимых в воде иодида серебра [89] AgI ($K_s = 8,3 \cdot 10^{-17}$) и иодата серебра AgIO_3 ($K_s = 3,0 \cdot 10^{-8}$) соответственно [71, 90]. Необратимость фиксации иода в форме AgI обусловлена не только очень низкой растворимостью в воде, но и стойкостью иодида серебра к радиолизу [91], таким образом, десорбция иода не будет происходить даже под воздействием излучения высокоактивных отходов (ВАО). Для улавливания иода в анионных формах используются модифицированные серебром пористые сорбенты: силикагель, цеолит, активированный уголь [92 – 95].

1.3.1. Использование сорбентов, содержащих ионы серебра Ag^+ , для сорбции иодид-ионов

В первую очередь, возможно модифицирование сорбента катионами серебра Ag^+ [96 – 99]. В работе [72] исследована сорбция иода в формах иодид-анионов I^- , иодат-анионов IO_3^- и 4-иоданилина на гранулированном активированном угле, модифицированном ионами серебра Ag^+ в количестве 1, 5, 10, и 14,1 масс. % из водных сред, содержащих продукты выщелачивания цемента, с $pH = 11,1 – 11,3$. Полученный сорбент показал высокую эффективность фиксации иодид-ионов: в течение 14 дней K_d иода достигал от $2 \cdot 10^3$ до $2,7 \cdot 10^4$ мл/г в зависимости от содержания серебра, в то время как на активированном угле, не содержащем серебра, K_d иодид-ионов составлял всего 8 – 10 мл/г. При этом сорбция иодид-ионов происходит только за счёт взаимодействия с катионами серебра:



Однако, сорбция иода в форме IO_3^- протекала существенно хуже (K_d от 32 до 612 мл/г), а сорбция иода в форме 4-иоданилина происходила только за счёт взаимодействия с активированным углем без восстановления органического иода до I^- , что необходимо для его фиксации на серебре.

Важную роль играет выбор материала для создания сорбента путём модифицирования серебром. Например, модифицированный серебром цеолит лучше сорбирует иод в имитаторе НАО, чем модифицированный серебром активированный уголь, хотя их эффективность в дистиллированной воде была одинакова [3]. Кроме того, исследование [72] показало, что на активированном угле возможно протекание восстановительной десорбции иода:

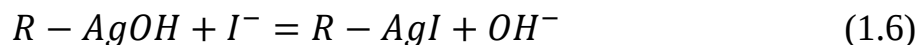


Восстановителями могут служить как внешние агенты (например, восстановительную среду создаёт шлак при иммобилизации отработавшего сорбента в шлакопортландцементе), так и различные функциональные группы, образовавшиеся на поверхности активированного угля в ходе его изготовления и

обладающие восстановительными свойствами. В свою очередь на Ag-цеолитах восстановительная десорбция протекает только в присутствии внешних агентов.

В исследовании [67] получен бентонит в форме Ag^+ , содержание катионов серебра составляло $6 \cdot 10^{-4}$ моль/г породы или 75% ёмкости катионного обмена. Полученный сорбент обеспечивает высокие скорости сорбции $^{36}\text{Cl}^-$ и $^{131}\text{I}^-$ (сорбционное равновесие устанавливается в течение 5 минут) и высокие значения коэффициентов межфазного распределения данных радионуклидов, составляющие $10^3 - 10^4$ мл/г, однако в течение 600 дней сорбционная ёмкость бентонита в Ag^+ -форме снижается вдвое, причём свет практически не оказывается влияние на сорбционную ёмкость. Кроме того, исследователями отмечено существенное снижение коэффициента межфазного распределения иода при повышении концентрации иодид-ионов вследствие образования растворимого комплекса $[\text{AgI}_2]^-$, в случае хлорид-ионов снижение сорбции хлора при повышении концентрации хлорид-ионов происходит в меньшей степени, поскольку аналогичный комплекс $[\text{AgCl}_2]^-$ менее устойчив.

Исследованный в работах [93, 100] сорбент на основе мезопористой керамики с самособранным слоем тиоловых функциональных групп, к которым привиты катионы серебра Ag^+ , обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к иодид-ионам: коэффициент межфазного распределения иода K_d в диапазоне Т:Ж от 1:100 до 1:10000 составляет $1 \cdot 10^5$ в грунтовых водах и выщелатов стеклянных матриц и $6,4 \cdot 10^5$ мл/г в выщелатах цементных матриц, сорбционная ёмкость материала составляет 2,8 ммоль I^- /г сорбента. Привитые к тиоловому слою катионы серебра находятся в гидролизованной форме R-AgOH , сорбция иодид-ионов происходит за счёт реакции обмена:



Исследование изотермы сорбции показало, что все сорбционные центры характеризуются равной энергией адсорбции и одинаково доступны для иодид-ионов.

1.3.2. Использование материалов, содержащих металлическое серебро, для сорбции анионов радиоактивного иода и методы их получения

Материалы с металлическим серебром чаще используются для улавливания из газовых потоков летучих форм радиоиода: молекулярного иода I_2 и иодорганических соединений, таких как иодметан CH_3I [2, 12, 101 – 103]. Тем не менее, существует ряд исследований, посвящённых фиксации иодид-ионов на материалах, содержащих серебро в форме металла [104 – 107].

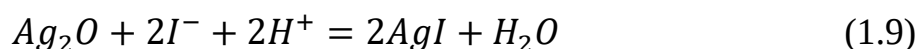
Как показано в работе [91], металлическое серебро Ag в водных средах хорошо реагирует как с молекулярным иодом I_2 , так и иодид-ионами I^- с образованием AgI . В обоих случаях процессы взаимодействия данных веществ включают в себя стадии диффузии катионов серебра сквозь образующийся на поверхности частиц серебра слой AgI от границы фаз Ag/AgI к границе фаз AgI/H_2O , диффузии иода сквозь приповерхностный слой водной фазы к границе фаз AgI/H_2O и собственно химическую реакцию. Реакция серебра с молекулярным иодом протекает очень быстро, скоростьюлимитирующей стадией является диффузия иода к границе AgI/H_2O :



В случае иодид-анионов суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:



Сначала происходит резкое снижение концентрации I^- в растворе, после чего уменьшение концентрации иодид-ионов замедляется, что имеет следующее объяснение. На поверхности серебра на воздухе уже при комнатной температуре образуется очень тонкий (2 – 3 нм) слой оксида Ag_2O , с которым и взаимодействуют иодид-ионы:



Скорость лимитирующей стадией является диффузия ионов I^- в жидкой фазе, иодид-ионы диффундируют сквозь образующийся иодид-серебра,

взаимодействуя с оставшимся оксидом серебра до тех пор, пока он не прореагирует весь. После израсходования первоначального оксида серебра скорость лимитирующей становится стадия собственно химической реакции. Для протекания процесса фиксации иодид-ионов на металлическом серебре необходимо наличие в растворе окислителей, таких как растворённый кислород или продукты радиолиза воды, а также pH не больше 7, иначе реакция практически останавливается. Примечательно, что на скорость взаимодействия серебра с иодид-ионами существенное влияние оказывает способ получения серебра, а также то, как долго и в каких условиях серебро хранилось: в случае, если поверхность серебра недостаточно окислена, начальной быстрой стадии может не наблюдаться. Таким образом, реакция металлического серебра с иодид-анионами протекает через стадию окисления металлического серебра до оксида Ag_2O и стадию взаимодействия Ag_2O с I^- с образованием AgI .

Для концентрирования радиоиода в аналитических целях в исследовании [73] были получены сорбенты на основе различных инертных пористых материалов (активированные угли, молекулярные сита, диатомиты, ионообменные смолы) с нанесённым на них металлическим серебром в количестве от 7,3 до 32 масс. % (большинство полученных образцов содержало от 24 до 32 масс. % Ag) и изучена сорбция радиоиода в форме иодид-ионов с носителем при различных концентрациях (от 10^{-8} моль/мл до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/мл). Равновесные степени сорбции иодид-анионов значительно отличались для различных образцов и могли составлять как всего 6,7%, так и 99,9% вне зависимости от количества носителя и содержания серебра в сорбенте. Авторы установили, что ключевым фактором, влияющим на эффективность сорбции иода является удельная площадь поверхность нанесённого серебра: чем она выше (чем меньше частицы серебра и чем равномернее они распределены), тем выше при прочих равных условиях степень сорбции иодид-анионов. Исходя из этого, установлено, что наиболее эффективны сорбенты на основе ионообменных смол, так как именно в их случае достигается наибольшая удельная площадь поверхности частиц серебра. Сорбционное равновесие достигается во всех

случаях уже в течение 2 часов, при этом большая часть иода от равновесного количества сорбируется в течение первых двух минут. Авторы объясняют данную закономерность тем, что на быстрой стадии образуется слой иодида серебра AgI , покрывающий все частицы серебра, затем скоростью лимитирующей стадией становится диффузия ионов Ag^+ от границы Ag/AgI к границе $\text{AgI}/\text{H}_2\text{O}$.

Сорбент AgAero [65] был разработан для очистки окружающей среды, загрязнённой радиоактивным иодом, а также для выделения радиоиода из низкоактивных отходов с последующим отверждением использованного сорбента, он представляет собой силикагель модифицированный пропантиолом и металлическим серебром в количестве 35,5 масс.% в виде равномерно распределённых в порах частиц размером 10 нм. Исследование показало высокую эффективность фиксации сорбентом иодид-ионов в различных условиях: в дистиллированной воде степень сорбции иода достигла 98% в течение часа, а в течение 7 суток иод сорбировался полностью, в имитаторе конденсата системы улавливания радиоиода при переработке НАО иодид-ион сорбировался медленнее (степень сорбции за первые 7 часов достигла только 40%, но через 7 суток иод также сорбировался полностью), на сорбцию иода не оказали влияние ни повышение pH от 6 до 9,5, ни наличие или отсутствие дихромат-анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Кроме того, AgAero показал селективность по отношению к иодид-ионам в присутствии ионов Cl^- и Br^- . Фиксация сорбентом AgAero иодат-ионов IO_3^- из дистиллированной воды протекала медленно, но эффективно (степень сорбции составила 16% за 4 часа, 75% за 5 суток и 94% за 7 суток), однако из имитатора конденсата системы улавливания радиоиода сорбировалось только 7% иодат-анионов за 7 суток. Авторы объясняют данную закономерность тем, что для сорбции иодат-ионов необходимо их восстановление до иодид-ионов, протекающее в восстановительной среде, создаваемой пропантиоловыми группами, привитыми к поверхности силикагеля, в случае имитатора конденсата вместо иодат-ионов будут восстанавливаться содержащиеся там анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Кроме того, авторы отмечают, что сорбционная ёмкость разработанного ими

сорбента соответствует использованию лишь 21% серебра от нанесённого количества, что объясняется ими гидрофобностью сорбента.

Таким образом, материалы с развитой поверхностью, содержащие металлическое серебро, могут быть очень эффективны для фиксации иодид-анионов, несмотря на то, что взаимодействие иодид-ионов с металлическим серебром протекает опосредовано. При получении таких сорбентов важно обеспечить как можно большую площадь поверхности частиц серебра за счёт наиболее равномерного распределения серебра на поверхности материала основы, низкая площадь поверхности серебра может привести к практическому отсутствию сорбционных свойств готового материала.

В настоящий момент разработано большое количество методов модифицирования материалов с развитой поверхностью металлическим серебром. В первую очередь известен ряд методов, основанных на восстановлении катионов серебра Ag^+ газообразным водородом. Например, в работе [12] использован промышленно производящийся Ag^+ -морденит IONEX Type Ag 900 E16, который для восстановления содержащегося в нём серебра выдерживали в токе 3% водорода H_2 в азоте в течение 12 часов при температуре 150°C . Упомянутый ранее сорбент AgAero получали следующим образом: силикагель обрабатывали раствором 3-меркаптопропилтриметоксисилана в сверхкритическом CO_2 , создавая на поверхности силикагеля монослой пропантиола-1, затем на материал воздействовали раствором нитрата серебра с добавлением изопропанола для лучшего смачивания поверхности, при этом происходило связывание ионов Ag^+ с тиоловыми группами, после чего серебро восстанавливали в токе 2,7% водорода в аргоне при 165°C в течение 2 часов [108]. Недостатком данных способов является необходимость использования пожаро- и взрывоопасного водорода.

Более удобными являются способы, основанные на восстановлении катионов Ag^+ в жидкой среде. В исследовании [73] на инертные пористые материалы (активированные угли, молекулярные сита, диатомиты, ионообменные смолы), насыщенные серебром путём пропитки раствором нитрата серебра, воздействовали избытками растворов 10M NaOH и 2M гидразина N_2H_4 в виде

гидрата или сульфата. Установлено, что для получения сорбента с максимальной сорбционной ёмкостью при пропитке материала основы (ионообменной смолы) необходимо менять раствор AgNO_3 два или три раза для более полного насыщения материала серебром, а реакцию восстановления следует проводить при как можно более низкой температуре, сначала внося избыток NaOH , затем – гидразин при интенсивном перемешивании реакционной смеси. Схожим образом получали сорбент «Физхимин» [11]: силикагель КСКГ выдерживали в водном растворе AgNO_3 , концентрация которого соответствовала заданному содержанию серебра, затем материал высушивали и восстанавливали 30 – 70% ионов Ag^+ до свободного серебра воздействием соответствующего количества гидразин-гидрата, гидроксилamina или аммиака. В работе [109] получали серебросодержащий сорбент для летучих форм радиоиода, пропитывая мезопористый силикагель раствором AgNO_3 в смеси воды и этанола в соотношении 1:3 в течение 12 часов при встряхивании, затем отделяли жидкую фазу и восстанавливали серебро воздействием водного раствора тетрагидробората натрия NaBH_4 .

Недостатком методов, предложенных в работах [73, 109], является низкая эффективность нанесения серебра: существенная часть серебра после стадии пропитки может остаться в декантируемой жидкой фазе, а в процессе последующей реакции восстановления часть серебра будет осаждаться не на поверхности материала основы, а в виде взвешенных в жидкой фазе частиц. В случае сушки материала после пропитки, как это было сделано в работе [11], возможно локальное концентрирование нитрата серебра при его кристаллизации, что приведёт к снижению площади поверхности серебра и низкой эффективности сорбента. Важным вопросом является также выбор восстановителя: гидразин и гидроксилamin токсичны, поэтому удобнее применять их соли, например, гидразин-сульфат $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, в то время как тетрагидроборат натрия может разлагаться в воде.

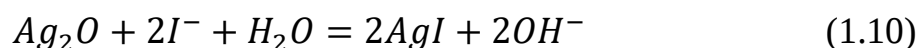
Альтернативой могут служить методы, основанные на протекании реакции «серебряного зеркала» – реакции восстановления гидроксида диаминсеребра

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ альдегидами. Так, в работе [110] для нанесения серебра микросферы селенида цинка ZnSe диспергировали в растворе $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$ с помощью ультразвука и выдерживали при постоянном перемешивании, несколько раз центрифугировали и отмывали, после чего восстанавливали серебро воздействием раствора глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. В исследовании [111] получали листообразные наночастицы серебра на поверхности медной фольги выдерживанием материала основы в свежеприготовленном растворе, содержащем диаминсеребро $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]^+$ глюкозу $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и винную кислоту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в течение нескольких часов. В исследовании [112] поверхность синтепона покрывали нанослоем серебра восстановлением аммиачного или сульфитного комплекса серебра глюкозой. Схожим образом в исследовании [13] получали плёнки серебра на поверхности крупнопористой ячеистой керамики с помощью раствора, содержащего диаминсеребро и глюкозу.

Отсутствие стадий пропитки и сушки или же декантирования серебросодержащего раствора в методах, описанных в работах [13, 111], позволяет достичь высокой эффективности и равномерности нанесения серебра. Однако, поскольку и серебро, и восстановитель должны быть внесены в реакционную систему одновременно, скорость реакции становится ключевым фактором, влияющим на свойства получаемого покрытия. Быстродействующие восстановители, такие, как глюкоза, растворы ацетальдегида или формальдегида, хорошо подходят для нанесения серебра на материалы с относительно неразвитой поверхностью, такие как упомянутые выше селенид цинка, фольга или крупнопористая керамика, но в случае материалов вроде бентонитовой глины, набухание которого длится 24 часа [113], высокая скорость реакции восстановления серебра не позволит серебру проникнуть достаточно глубоко внутрь частиц. Для нанесения серебра на бентонит, предполагаемый к использованию в качестве основного компонента ИББ в ПГЗРО, необходим восстановитель, действующий не сразу, а спустя время, достаточное для равномерного объёмного распределения серебра вследствие его диффузии вглубь пористых частиц.

1.3.3. Использование материалов, содержащих оксиды серебра, для сорбции анионов радиоактивного иода и методы их получения

Поскольку, как отмечено в предыдущем разделе, сорбция иодид-ионов металлическим серебром протекает через стадию образования на поверхности серебра слоя оксида серебра Ag_2O , для сорбции радиоиода в форме I^- возможно использование этого соединения. Константа растворимости AgI ($K_s(\text{AgI}) = 8,52 \cdot 10^{-17}$) много меньше константы растворимости Ag_2O ($K_s(\text{Ag}_2\text{O}) = 1,6 \cdot 10^{-8}$) [90], вследствие чего очень легко протекает реакция [114 – 116]:



Эффективность и скорость сорбции иодид-ионов оксидом серебра зависят от площади поверхности Ag_2O : оксид серебра, состоящий из крупных частиц (с низкой удельной площадью поверхности) обладает низкими сорбционными свойствами, однако обладающий существенно лучшими сорбционными характеристиками тонкодисперсный оксид серебра труден в обращении. Решением данной проблемы является нанесение нанокристаллов оксида серебра на материалы с развитой поверхностью. В исследованиях [70, 117] в качестве такого материала выбраны нанопластины, нанотрубки и нановолкна титаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, обладающего кристаллографическим сходством с Ag_2O . Содержание серебра в сорбенте на основе нанопластин $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ составляло 40,3% масс., что соответствует теоретической сорбционной ёмкости 3,76 ммоль $\text{I}^-/\text{г}$ сорбента, практическая сорбционная ёмкость в статических условиях при извлечении иода в форме иодид-ионов из водных сред с начальной концентрацией иода 100 – 1100 ppm составила 3,40 ммоль $\text{I}^-/\text{г}$ сорбента (или 90,6% от теоретической), и достигалась, в зависимости от исходной концентрации иода, в течение 15 мин – 1 ч. Динамическая сорбционная ёмкость материала была примерно равной статической и достигалась тем быстрее, чем выше была скорость потока раствора иода через колонку с сорбентом. Исследование также показало высокую селективность сорбента, содержащего Ag_2O : снижение

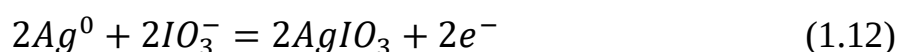
сорбции иодид-анионов не происходило даже при 100-кратном избытке в жидкой фазе хлорид-анионов Cl^- , так как реакция образования AgI термодинамически более выгодная, чем аналогичная реакция образования AgCl [70]:



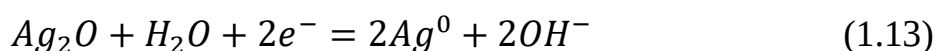
Сорбционные способности оксида серебра по отношению к I^- подтверждаются исследованием диффузии иодид-ионов сквозь блоки компактированного бентонита, содержащего Ag_2O . Добавка оксида серебра в количестве от 0,0064 до 0,0468 масс. % существенно увеличивала время задержки диффузии иодид-ионов от 0,4 – 2,1 дней до 12 – 220 дней в зависимости от количества добавленного Ag_2O и снижало коэффициент диффузии с $2,2 \cdot 10^{-11}$ – $4,4 \cdot 10^{-11}$ $\text{м}^2/\text{с}$ до $7,9 \cdot 10^{-11}$ – $4,3 \cdot 10^{-13}$ $\text{м}^2/\text{с}$ в зависимости от количества добавленного оксида серебра. В присутствии 0,1М хлорида натрия NaCl время задержки диффузии увеличилось только до 11 – 24 дней, а коэффициент диффузии снизился до $8,3 \cdot 10^{-12}$ – $4,3 \cdot 10^{-12}$ $\text{м}^2/\text{с}$ [68].

В работе [71] отмечено, что оксид серебра способен также сорбировать иод в форме IO_3^- , однако, так как значения $K_s(\text{Ag}_2\text{O})$ и $K_s(\text{AgIO}_3)$ близки и механизмом сорбции в данном случае является окислительно-восстановительный процесс:

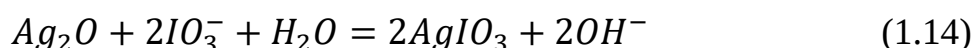
окислительная полуреакция:



восстановительная полуреакция:



суммарное уравнение реакции:



Нанесение оксида серебра (I) на материалы с развитой поверхностью возможно также методом осаждения. Например, для модифицирования Ag_2O нанопластин титаната натрия 3 г навеску материала основы выдерживали в 200 мл 0,1М раствора нитрата серебра AgNO_3 в течение 48 часов, при этом происходило

закрепление ионов Ag^+ на поверхности титаната натрия в виде промежуточных соединений вида $\text{Ag}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m$. При последующей сушке материала при 80°C в течение 24 часов происходила дегидратация закреплённых ионов серебра с образованием кристаллов Ag_2O размером 5 – 30 нм, прочно связанных с поверхностью титаната натрия и равномерно распределённых на ней [70]. Следует отметить, что описанный способ основан на специфическом взаимодействии ионов серебра с поверхностью титаната натрия и не может быть применён для нанесения Ag_2O на другие материалы.

Методы модифицирования оксидами серебра высокопористой ячеистой керамики в две стадии с целью получения сорбента для летучих форм радиоиода разработаны в исследовании [13]. На первой стадии на поверхность керамики наносили металлическое серебро путём восстановления аммиачного комплекса серебра глюкозой, как описано в разделе 3.2. На второй стадии для получения оксида (I) Ag_2O нанесённое серебро окисляли раствором перманганата калия KMnO_4 . Использование озона O_3 для окисления нанесённого серебра приводит к образованию на поверхности керамики оксида (I, III) $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ [13, 118, 119].

В работе [112] антимикробный материал на основе синтепона, содержащий оксид серебра (I) также получали в две стадии. На первой стадии, поверхность синтепона покрывали нанослоем серебра (подробнее см. раздел 3.2), на второй стадии проводили анодное окисление нанесённого серебра в среде гидроксида натрия и при потенциале анода на 50 – 300 мВ выше, чем потенциал системы «Ag- Ag_2O ». Полученный материал содержал смесь металлического серебра и оксида серебра.

1.3.4. Использование материалов, содержащих хлорид серебра, для сорбции анионов радиоактивного иода и методы их получения

Значение константы растворимости иодида серебра ($K_s(\text{AgI}) = 8,52 \cdot 10^{-17}$) также значительно ниже значения константы растворимости хлорида серебра

($K_s(\text{AgCl}) = 1,78 \cdot 10^{-10}$) [90] вследствие чего происходит сорбция хлоридом серебра иодид-ионов по реакции [120, 121]:



Логарифм константы равновесия данной реакции $\lg K = 6,33$. Изучение сорбции стабильного иода в форме иодид-ионов на хлориде серебра при соотношении реагентов $n(\text{I}^-):n(\text{Ag}) = 1$ с последующим исследованием взаимодействовавшего с иодид-ионами хлорида серебра методом рентгенофазового анализа показало, что в процессе сорбции происходит полное стехиометрическое превращение хлорида серебра AgCl в иодид AgI (а именно в $\beta\text{-AgI}$ и $\gamma\text{-AgI}$), при этом в первые 1,2 минуты количество сорбировавшегося иода составило 0,88 от содержания серебра в рабочей системе, в течение 720 часов количество сорбировавшегося иода увеличилось до 0,92 от содержания серебра в рабочей системе. В присутствии хлорид-ионов и при недостатке иодид-ионов ($n(\text{I}^-):n(\text{Ag}) \leq 0,6$) преобразование AgCl в AgI несколько замедляется, увеличение ионной силы среды приводит к большей аморфности образующегося иодида серебра, при этом чем выше $n(\text{I}^-):n(\text{Ag})$, тем хуже сформирована кристаллическая решётка иодида серебра, однако во всех случаях сорбционные свойства хлорида серебра по отношению к иодид-ионам остаются высокими [69].

Также высокие сорбционные свойства хлорида серебра по отношению к иодид-ионам подтверждены в работе [71], в которой подробно исследована сорбция иода-131 из различных сред при 25°C и $\text{T:Ж} = 1:100$. Степень сорбции микроколичеств иодид-ионов на AgCl в дистиллированной воде и 0,1М и 2,5М растворах NaOH составила 95% в течение 72 часов. Дальнейшие исследования сорбции иода из 2,5М раствора NaOH с носителем показали, что в присутствии носителя I^- сорбция иода протекала существенно быстрее и сорбционное равновесие наступило в течение 15 часов, при этом зависимость от количества носителя практически отсутствовала. В присутствии тиосульфат-анионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ сорбционное равновесие установилось ещё быстрее – в течение 6 часов, а равновесная степень сорбции составила 97%, что объясняется авторами восстановлением иодат-ионов IO_3^- , образующихся в щелочной среде и не

сорбирующий хлоридом серебра напрямую, однако в присутствии пероксида водорода равновесная степень сорбции иода в течение 6 часов составила всего 41%, по причине восстановления пероксидом водорода хлорида серебра до металла. Также исследована десорбция иода с применением щелочного ($\text{pH} = 12$) раствора гипохлорита натрия NaOCl : гипохлорит натрия окисляет образовавшийся иодид серебра до иодата серебра AgIO_3 при этом выделяются хлорид-ионы, взаимодействующие с иодатом серебра с образованием хлорида AgCl ввиду его более низкой растворимости, чем у иодата серебра ($K_s(\text{AgIO}_3) = 3,17 \cdot 10^{-8}$). Эффективность десорбции в течение 24 часов составила от 54,2% в 0,1М растворе NaOCl до 94,5% в 0,5М растворе NaOCl , дальнейшее увеличение концентрации практически не приводило к увеличению эффективности десорбции. Исследования кинетики показали, что сорбция иодид-ионов хлоридом серебра в отсутствие посторонних анионов описывается моделью псевдо-первого порядка, в присутствии тиосульфат-анионов – псевдо-второго порядка, десорбция иода при воздействии гипохлорита натрия описывается моделью псевдо-первого порядка. Согласно выводам авторов, сорбционные и десорбционные свойства хлорида серебра делают данный материал перспективным в извлечении и концентрировании радиоиода как радиоизотопного продукта и как загрязняющего компонента в различных жидких средах, а также для применения в радиохимическом анализе радиоиода.

Для получения эффективных сорбентов для иодид-ионов возможно нанесение хлорида серебра на материалы с развитой поверхностью [122 – 124]. В работе [66] исследован активированный уголь с нанесённым на поверхность хлоридом серебра в количестве 1,05% масс. по серебру. Полученный сорбент показал высокие сорбционные свойства по отношению к иодид-анионам: коэффициент межфазного распределения иода в течение 3 суток составил 10^6 мл/г в диапазоне исходных концентраций иода от 10^{-12} до 10^{-6} моль/л и pH от 5 до 8. Отсутствие зависимости сорбции иода от pH свидетельствует о том, что основным механизмом сорбции иода является взаимодействие с серебром с образованием иодида серебра. Полный переход нанесённого хлорида серебра в

иодид AgI избытке иодид-ионов ($n(\text{I}^-) > n(\text{AgCl})$) подтверждён методом РФА. Полученный сорбент также обладал высокой устойчивостью в статических условиях: в течение 4 недель в буферных фосфатных растворах с $\text{pH} = 4$ и $\text{pH} = 9$ растворялось не более 6% от нанесённого на активированный уголь хлорида серебра. Иодид серебра, образовавшийся на активированном угле в процессе сорбции иодид-ионов, в этих условиях не подвержен вымыванию, что свидетельствует о высокой прочности фиксации иода на сорбенте. Модифицированный AgCl активированный уголь показал высокие эксплуатационные свойства и при исследовании сорбции в динамических условиях: после пропускания через колонку, заполненную модифицированным активированным углем, 1050 колоночных объёмов грунтовых вод, загрязнённых ^{129}I , содержание радиоиода на выходе из колонки было ниже предела обнаружения, при этом обнаружено вымывание всего 6% нанесённого хлорида серебра.

В работах [125 – 127] достаточно широко исследована модификация хлоридом серебра различных неорганических пористых материалов с целью получения антибактериальных агентов, однако по очевидным причинам сорбционные свойства модифицированных материалов по отношению к радиоiodу не исследовались. В работе [125] исследовано нанесение на бентонит хлорида, бромид и иодида серебра осаждением из суспензии глины в растворе нитрата серебра соляной кислотой, цетилтриметиламмония бромидом и иодидом калия соответственно. В исследовании [126] наносили хлорид серебра на мезопористый диоксид кремния, пропитывая его раствором нитрата серебра с последующей промывкой, сушкой и воздействием сухого хлороводорода. В работе [127] получали мезопористый диоксид кремния, содержащий AgCl , синтезом диоксида кремния и хлорида серебра в одной реакционной смеси.

Методики, основанные на одновременном синтезе хлорида серебра и материала основы (например, [127]), к бентонитовой глине неприменимы. При выборе способа нанесения хлорида серебра на бентонит необходимо учесть наличие его развитой внутренней поверхности, площадь которой превышает

площадь внешней [23]. Использование методики, описанной в работе [125], может привести к осаждению хлорида серебра только на внешней поверхности бентонита. Методика, описанная в работе [126], позволяет добиться осаждения хлорида серебра во всём поровом пространстве, но её существенным недостатком является использование высокотоксичного газообразного хлороводорода. Достичь проникновения хлорида серебра вглубь частиц бентонита более простым и безопасным способом возможно при распределении серебра по всему объёму частиц бентонита в процессе его набухания и последующем протекании реакции осаждения хлорида серебра внутри частиц бентонита без внесения реактивов.

Возможны также двухстадийные методы модифицирования материалов с развитой поверхностью хлоридом серебра: нанесение металлического серебра на первой стадии и перевод серебра в форму хлорида на второй стадии. Так, в работе [66] для получения активированного угля, содержащего хлорид серебра, через 30 г навеску производящегося промышленно серебросодержащего активированного угля в течение 8 часов прокачивали 100 мл 2М соляной кислоты HCl при её циркуляции. Исследование материала методом СЭМ-ЭДС подтвердило полный перевод серебра в форму AgCl . В исследовании [112] разработаны два двухстадийных способа получения синтепона с хлоридом серебра с целью получения антимикробного материала. В обоих случаях на первой стадии на синтепон наносили слой металлического серебра восстановлением аммиачного или сульфитного комплекса серебра глюкозой как описано в разделе 3.2. На второй стадии нанесённое серебро окисляли или химически воздействием раствора гипохлорита натрия NaOCl , или электрохимически анодным окислением в растворе хлорида натрия NaCl при потенциале анода на 50 – 300 мВ выше, чем потенциал системы « Ag-AgCl ». Исследование полученных материалов методом рентгенофазового анализа показало, что при воздействии стехиометрического количества или избытка гипохлорита натрия серебро практически полностью переходит в форму хлорида, при электрохимическом окислении серебра образуются смешанные слои Ag и AgCl .

1.3.5. Сорбенты для анионов радиоактивного иода, содержащие другие соединения серебра

Подобно хлориду серебра бромид серебра взаимодействует с иодид-ионами с образованием иодида серебра [120, 128], что также вызвано большей растворимостью AgBr по сравнению с AgI ($K_s(\text{AgBr}) = 5,3 \cdot 10^{-13} > K_s(\text{AgI})$) [90]. Данное свойство бромида серебра было использовано для получения источников ионизирующего излучения для брахитерапии злокачественных новообразований на основе покрытого слоем AgBr серебра, содержащих ^{125}I . Серебряные стержни диаметром 0,5 мм и длиной 3 мм покрывали слоем бромида, воздействуя на них раствором гексацианоферрата (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в 3М NaCl с последующим введением в реакционную систему бромида натрия из расчёта 200 мкг NaBr на стержень. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ служил окислителем серебра, в присутствии NaCl на поверхности серебра образовывался слой AgCl , который при последующем воздействии NaBr переходил в AgBr по причине его меньшей растворимости. Исследование нанесения ^{125}I с носителем I^- показало, что каждый покрытый AgBr стержень может сорбировать до 30 мкг иодид-ионов в течение 60 минут, при этом сорбция иодид-ионов лучше всего протекает при 55°C [129].

Сорбционными свойствам по отношению к иодид-ионам обладают также некоторые сульфиды, в частности, киноварь HgS [130, 131] и аргентит Ag_2S . В работах [93, 100] показано, что коэффициент межфазного распределения микроколичеств иода на аргентите, полученном осаждением из раствора нитрата серебра AgNO_3 сульфидом натрия Na_2S , достигает $3 \cdot 10^4$ мл/г в выщелатах стеклянных матриц и $6,4 \cdot 10^5$ мл/г в выщелатах цементных матриц в диапазоне Т:Ж от 1:100 до 1:10000. Однако, следует отметить, что сорбция иода аргентитом происходит не за счёт реакции превращения Ag_2S в AgI , ($K_s(\text{Ag}_2\text{S}) = 6,3 \cdot 10^{-50} \ll K_s(\text{AgI})$) [90], а за счёт реакции обмена иодид-ионов с поверхностными лигандами, как в случае сорбентов на основе мезопористой керамики с привитыми к поверхности ионами серебра, описанными в разделе 1.2.1. Сорбционная ёмкость аргентита равно 1,47 ммоль $\text{I}^-/\text{г}$ сорбента.

Данные по всем рассмотренным серебросодержащим сорбентам обобщены в таблице 1.1; данные по всем рассмотренным методикам модифицирования различных материалов соединениями серебра обобщены в таблице 1.2

Таблица 1.1 – Серебросодержащие сорбенты

№	Сорбент	Материал основы	Форма Ag	Содержание Ag	Основные сорбционные свойства	Ссылка
1	Гранулированный активированный уголь, импрегнированный серебром	Гранулированный активированный уголь	Ag^+	1; 5; 10; и 14,1 масс. %	$K_d(\text{I}^-) = 2 \cdot 10^3 \div \div 2,7 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$ $K_d(\text{IO}_3^-) = 32 \div 612 \text{ мл/г}$ $K_d(4\text{-иоданилин}) = 1,2 \cdot 10^3 \div \div 1,9 \cdot 10^4 \text{ мл/г}$ при исходной концентрации иода $7,88 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ в выщелатах цементов с $\text{pH} = 12,21$ и $E_h = 0,423 \text{ В}$	[72]
2	Бентонит в Ag^+ -форме	Бентонит	Ag^+	$6 \cdot 10^{-4}$ моль серебра на 1 г минерала	$K_d(\text{I}^-) = 10^3 \div \div 10^4 \text{ мл/г}$ при исходной концентрации I^- в диапазоне $^{131}\text{I}^-$ без носителя до $2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ в деионизованной воде	[67]

Продолжение таблицы 1.1

№	Сорбент	Материал основы	Форма Ag	Содержание Ag	Основные сорбционные свойства	Ссылка
3	Сорбенты на основе керамики, функционализированные серебром	Мезопористая керамика	Ag ⁺	Не указано	$K_d(\Gamma) = 1 \cdot 10^5$ мл/г в подземных водах и выщелатах стеклянных матриц, $K_d(\Gamma) = 6,4 \cdot 10^5$ мл/г в выщелатах цементных матриц при исходной концентрации Γ в диапазоне от $4,73 \cdot 10^{-6}$ до $4,73 \cdot 10^{-5}$ М Сорбционная ёмкость материала $2,8 \cdot 10^{-3}$ моль Γ на 1 г сорбента	[92, 93]
4	Сорбенты для радиоиода в форме иодид-ионов на основе серебра, равномерно распределённого в пористом материале	Инертные пористые материалы, такие как активированные угли, молекулярные сита, диатомиты, ионообменные смолы	Ag ⁰	От 7,3 до 32 масс. %	$S(\Gamma) = 6,7 \div 99\%$ В диапазоне исходных концентраций Γ от 10^{-5} до $2 \cdot 10^{-2}$ М в дистиллированной воде	[73]

Продолжение таблицы 1.1

№	Сорбент	Материал основы	Форма Ag	Содержание Ag	Основные сорбционные свойства	Ссылка
5	AgAero	Силикагель	Ag ⁰	35,5 масс.%	S(I ⁻) = 100% при исходной концентрации I ⁻ 0,05 ÷ 0,078 М S(IO ₃ ⁻) = 7 ÷ 94% при исходной концентрации IO ₃ ⁻ 0,05 ÷ 0,078 М (деионизованная вода и имитатор конденсата отходящих газов из системы улавливания иода завода по переработке НАО)	[65]
6	Нанопластины титаната с нанесённым Ag ₂ O	Нанопластины титаната натрия Na ₂ Ti ₃ O ₇	Ag ₂ O	40,3 масс.% по Ag	Сорбционная ёмкость по I ⁻ 3,40·10 ⁻³ моль I ⁻ на 1 г сорбента	[70]
7	Хлорид серебра	-	AgCl	100%	S(I ⁻) = 95% при исходном содержании I ⁻ от ¹³¹ I ⁻ без носителя до мольного соотношения носитель I ⁻ :Ag 0,2 в деионизованной воде и 0.1 ÷ 2.5M NaOH	[71]

Продолжение таблицы 1.1

№	Сорбент	Материал основы	Форма Ag	Содержание Ag	Основные сорбционные свойства	Ссылка
7	Хлорид серебра (продолжение)	-	AgCl	100%	$S(I) = 97\%$ в присутствии $S_2O_3^{2-}$ и $S(I) = 41\%$ в присутствии H_2O_2 (2,5M NaOH, мольное соотношение носитель $I:Ag$ 0,025)	[71]
8	Активированный уголь, импрегнированный хлоридом серебра	Активированный уголь	AgCl	1,05 масс. %	$K_d(I) = 1 \cdot 10^6$ мл/г в диапазоне исходных концентраций I от 10^{-12} to 10^{-6} М в деионизованной воде и фосфатных буферных растворах с pH 5 и 8	[66]
9	Аргентит	-	Ag ₂ S	100%	$K_d(I) = 3 \cdot 10^4$ мл/г в выщелатах стеклянных матриц и $K_d(I) = 6.4 \cdot 10^4$ мл/г в выщелатах цементных матриц (^{125}I без носителя) Сорбционная ёмкость $1.47 \cdot 10^{-3}$ моль I на 1 г сорбента	[93, 100]

Таблица 1.2 – Методики нанесения соединений серебра на различные материалы

№ п/п	Химическая форма серебра	Материал основы	Сущность методики	Ссылка
1	Ag	Морденит	Восстановление Ag^+ газообразным H_2 (3% в потоке N_2)	[12]
2		Силикагель	Восстановление Ag^+ газообразным H_2 (2.7% в потоке Ar)	[108]
3		Инертные пористые материалы, такие как активированные угли, молекулярные сита, диатомиты, ионообменные смолы	Восстановление AgNO_3 раствором $\text{NaOH} + \text{N}_2\text{H}_4$	[73]
4		Силикагель	Восстановление AgNO_3 раствором N_2H_4 ; NH_2OH или NH_3	[11]
5		Мезопористый силикагель	Восстановление AgNO_3 раствором NaBH_4	[109]
6		Микросферы ZnSe	Реакция серебряного зеркала в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и глюкозы	[110]
7		Медная фольга	Реакция серебряного зеркала в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, глюкозы и винной кислоты	[111]
8		Синтепон	Реакция серебряного зеркала в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и глюкозы	[112]
9		Мезопористая керамика	Реакция серебряного зеркала в растворе $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и глюкозы	[13]
10	Ag_2O	Нанопластины трититаната натрия $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$	Закрепление ионов Ag^+ на поверхности трититаната натрия и образование кристаллов Ag_2O при высушивании материала	[70]

Продолжение таблицы 1.2

№ п/п	Химическая форма серебра	Материал основы	Сущность методики	Ссылка
11	Ag ₂ O	Мезопористая керамика	1. Нанесение Ag по реакции серебряного зеркала в растворе [Ag(NH ₃) ₂]ОН и глюкозы 2. Окисление Ag до Ag ₂ O раствором KMnO ₄	[13]
12		Синтепон	1. Нанесение Ag по реакции серебряного зеркала в растворе [Ag(NH ₃) ₂]ОН и глюкозы 2. Электрохимическое окисление Ag до Ag ₂ O в растворе NaOH	[112]
13	AgCl	Бентонит	Осаждение AgCl из раствора AgNO ₃ при воздействии HCl	[125]
14		Мезопористый силикагель	Воздействие газообразного HCl на материал основы, импрегнированный AgNO ₃	[126]
15		Мезопористый силикагель	Одновременный синтез силикагеля и AgCl	[127]
16		Активированный уголь	Воздействие раствора HCl на активированный уголь, содержащий Ag	[66]
17		Синтепон	1. Нанесение Ag по реакции серебряного зеркала в растворе [Ag(NH ₃) ₂]ОН и глюкозы 2. Электрохимическое окисление Ag до AgCl в растворе NaCl или химическое окисление Ag до AgCl раствором NaOCl	[112]
18	AgBr	Ag	1. Воздействие на серебро раствора K ₃ [Fe(CN) ₆] + NaCl 2. Добавление NaBr	[129]

Представленные в таблицах 1.1 и 1.2 данные показывают, что Ag, Ag₂O и AgCl являются наиболее часто исследуемыми формами серебра для фиксации анионных форм иода, кроме того, нанесение серебра в этих формах на материалы с развитой поверхностью изучается наиболее часто.

1.4. Заключение

Среди анионных форм радиоактивного иода наибольшую опасность для биосферы представляет иодид-ион. Анализ данных, приведённый в настоящей статье, показывает, что серебросодержащие сорбенты обеспечивают высокую эффективность сорбции радиоактивного иода в форме иодид-ионов в широком диапазоне концентраций, обладают высокой селективностью по отношению к иодид-анионам, сохраняя высокие сорбционные свойства в средах с различной ионной силой, в том числе в присутствии других галогенид-ионов, и pH, а также обеспечивают высокую прочность и необратимость фиксации радиоиода.

В настоящий момент большинство исследований посвящено сорбентам, содержащим серебро в формах Ag^+ и Ag^0 . Однако, серебро в катионной форме обладает потенциальной подвижностью и может быть подвержено вымыванию, что приведёт к потере сорбентом своих эксплуатационных свойств, в то время для сорбции иода на металлическом серебре требуются окислительные условия и сравнительно низкие значения pH среды. Данные факторы могут ограничить применение таких сорбентов в составе ИББ ПГЗРО или для рекультивации объектов окружающей среды.

Наиболее перспективными являются сорбенты, содержащие серебро в виде нерастворимых соединений, таких как Ag_2O , AgCl и AgBr , взаимодействие иодид-ионов с которыми существенно меньше зависит от наличия в системе окислителей или восстановителей, а также pH среды. При этом исследования показывают, что наиболее высокой сорбционной ёмкостью и наиболее высокой скоростью сорбции иода обладают материалы с развитой поверхностью, модифицированные соединениями серебра [132]*.

*Представленный обзор литературы опубликован в виде обзорной статьи: Tyupina E.A., Pryadko A.V. Use of silver-containing sorbents in anionic species of radioactive iodine management in nuclear industry and the methods of obtaining them // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2024. – Vol. 333, №. 2. – P. 599-613.

ГЛАВА 2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Объекты исследования

Для модифицирования серебром в различных химических формах в количестве 0,5; 1; 3; 5 и 7% от массы породы выбраны бентониты месторождений Таганское (Т, Восточно-Казахстанская область, Казахстан), Даш-Салахлинское (Д-С, Газахский район, Азербайджан), Зырянское (З, Курганская область, Россия), 10-й Хутор (10Х республика Хакасия, Россия), рассматриваемые как потенциальное сырье для создания ИББ в пункте глубинного захоронения РАО I и II класса на участке «Енисейский» (Красноярский край)* [133].

2.2. Разработка методов нанесения Ag на поверхность бентонитов

Первой стадией получения сорбентов для анионных форм радиоиода является нанесение на сорбент Ag, которое затем может быть легко переведено в другую форму, например, окислено до AgCl, способного поглощать из раствора анионы иода. При этом важно обеспечить равномерное распределение Ag на поверхности бентонита, чтобы использовать высокую удельную площадь поверхности данного материала максимально эффективно [134]. В представленной работе были разработаны два метода нанесения Ag на поверхность бентонитовых глин.

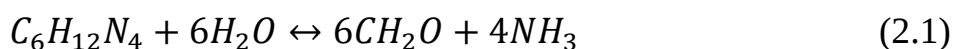
2.2.1. I метод нанесения Ag

Разработан метод нанесения Ag на бентонит, основанный на восстановлении $[Ag(NH_3)_2]OH$ формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметиленetetрамина (далее – метод I).

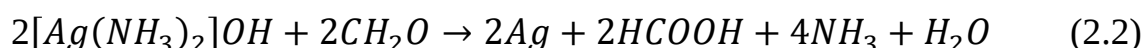
* Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция иодид-ионов на бентонитах различных месторождений, модифицированных хлоридом серебра методом осаждения // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 3 (282). – С. 79-81.

Готовили маточный раствор объёмом, равным водоёмкости навески бентонита с небольшим избытком. Навеску AgNO_3 (ХЧ), соответствующую расчётному содержанию Ag на бентоните (0,5 – 7% от массы навески бентонита), растворяли в дистиллированной воде и добавляли раствор, содержащий избыток NaOH . Выпавший осадок Ag_2O растворяли, добавляя по каплям концентрированный раствор NH_4OH . К полученному раствору $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ добавляли раствор с избытком гексаметиленetetрамина (ГМТА, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). Соотношение реагентов, обеспечивающее наиболее высокую скорость восстановления серебра, было определено в ходе исследования непосредственного протекания реакции. Маточный раствор вносили в бюкс с навеской бентонита и выдерживали в течение 24 часов до полной пропитки материала, после чего открытый бюкс помещали в сушильный шкаф при 90°C . При необходимости для предотвращения высыхания системы добавляли воду.

Сущность данного метода следующая. Маточный раствор, которым пропитывается бентонит, содержит реактив Толленса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и ГМТА $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Он может длительное время храниться при комнатной температуре, не обнаруживая видимых признаков восстановления серебра, что позволяет компонентам раствора проникнуть глубоко в поры материала и равномерно распределиться по всему объёму. При нагревании до 90°C происходит термический гидролиз ГМТА с образованием формальдегида и аммиака:



Высвобождающийся формальдегид является быстродействующим восстановителем, который взаимодействует с реактивом Толленса с осаждением Ag на внешней и внутренней поверхности бентонита:

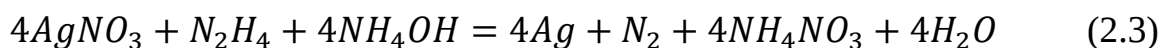


Полноту восстановления $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ определяли по качественной реакции на Ag^+ с HCl в пробе жидкой фазы* [134].

* Представленный метод опубликован в статье: Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, №. 1. – С. 26-32

2.2.2. II метод нанесения Ag

Разработан метод нанесения Ag на бентонит, основанный на восстановлении Ag^+ раствором $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ (далее – метод II). Рассматриваемый метод нанесения серебра является модификацией известного из литературных источников метода нанесения серебра на пористые материалы восстановлением Ag^+ с помощью N_2H_4 в щелочной среде [11, 73], отличающейся тем, что гидразин используется в существенно менее токсичной форме гидразин-сульфата $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, а для создания щелочной среды используется аммиак с целью уменьшения содержания посторонних веществ в серебросодержащем бентоните, способных затруднять последующий перевод Ag в другие химические формы:



Навеску бентонита выдерживали в течение суток до полного набухания породы в растворе, объём которого был равен водоёмкости навески породы и который содержал заданное количество AgNO_3 (XЧ), и высушивали в течение 12 часов при 90°C , после чего измельчали и воздействовали на бентонит раствором, содержащим стехиометрическое количество $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ с добавлением NH_4OH до $\text{pH} = 11 - 13$, объём данного раствора также был равен водоёмкости навески породы. Полноту реакции определяли по качественной реакции на Ag^+ с KI. По окончании реакции бентонит высушивали в сушильном шкафу при 105°C в течение 12 часов и измельчали. Для подбора оптимального соотношения реагентов исследовано непосредственное взаимодействие AgNO_3 с водным раствором, содержащим $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и NH_4OH , при различных соотношениях реагентов* [135, 136].

* Представленный метод опубликован в работах:

Малышев А.В., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Модифицирование бентонита металлическим серебром с использованием гидразина для получения селективного сорбента к иодид-ионам в хранилищах РАО // Глины и глинистые минералы – 2023: VI Российское Собрание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023», Санкт-Петербург, 13 – 16 июня 2023 года. – Санкт-Петербург: ИГЕМ РАН, 2023. – С. 209-212.

Tyupina E.A., Pryadko A.V., Klimenko O.M. Effect of silver chloride deposition technique on modified bentonite operating properties for radioactive iodide-ions localization in geological disposal facility for radioactive waste // Progress in Nuclear Energy. – 2024. – Vol. 171. – p. 105198.

2.3. Разработка метода нанесения Ag_2O на поверхность бентонитов

Исследованный метод получения Ag_2O на бентоните заключался в окислении Ag с помощью KMnO_4 . В ходе предварительных экспериментов изучено непосредственное взаимодействие Ag с раствором KMnO_4 максимальной возможной концентрации 0,03 моль/л в течение 6, 24, 48 и 72 часов. Для определения полноты протекания реакции определяли по окончании выбранного временного промежутка количество окисленного серебра растворением Ag_2O в концентрированном NH_4OH и титрованием раствора по методу Фольгарда (раствор предварительно нейтрализовали азотной кислотой). Количество непрореагировавшего серебра определяли растворением оставшегося Ag в азотной кислоте, и титрованием раствора по методу Фольгарда. Затем исследовано окисление нанесённого на бентонит Ag методом II выдерживанием навески серебросодержащего бентонита в растворе KMnO_4 в течение времени, выбранного в ходе предварительных экспериментов.

2.4. Разработка методов нанесения AgCl на поверхность бентонитов

2.4.1. I метод нанесения AgCl *

Установлено, что известные методики нанесения AgCl на бентонит отличаются низкой эффективностью или высокой трудоёмкостью и требуют использования опасных химических веществ. Известная методика, основанная на осаждении AgCl при помощи HCl из свежеприготовленной суспензии бентонита в растворе AgNO_3 , в действительности приводит к осаждению AgCl вне порового пространства бентонита и образованию механической смеси бентонита с хлоридом серебра [125]. На основе данной методики был разработан усовершенствованный метод (с другими реагентами) нанесения AgCl на бентонит

* Разработанный метод опубликован в статье: Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного йода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, №1. – С. 74-85

в одну стадию осаждением AgCl из раствора $[Ag(NH_3)_2]Cl$ при его выпаривании (метод I). Для нанесения AgCl готовили раствор, объём которого был равен водоёмкости навески бентонита с небольшим избытком. Навеску $AgNO_3$, соответствующую заданному содержанию AgCl, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды осаждали хлорид серебра AgCl стехиометрическим количеством KCl и добавляли по каплям концентрированный раствор аммиака NH_4OH до растворения выпавшего осадка. Навеску бентонита пропитывали полученным раствором в течение 24 часов для полного набухания породы, после чего сушили в сушильном шкафу при $90^\circ C$ в течение 12 часов и измельчали.

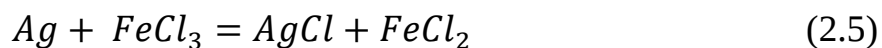
Сущность метода состоит в том, что раствор, которым пропитывали бентонит, содержал растворимый комплекс $[Ag(NH_3)_2]Cl$, который в процессе набухания бентонита распределился по всему объёму частиц бентонита. Сушка привела к выпариванию аммиака и образованию AgCl, осаждавшегося на поверхности глины, как показано в уравнении [137]:



2.4.2. II, III и IV методы нанесения AgCl

Разработан метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом II с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора $FeCl_3$ (метод II) [136]*, метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом I с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора $FeCl_3$ (метод III), метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом I с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора $FeCl_3 + HCl$ (метод IV). Окисление Ag в растворе $FeCl_3$ происходит по реакции:

* Разработанный метод опубликован в статье: Tyupina E.A., Pryadko A.V., Klimenko O.M. Effect of silver chloride deposition technique on modified bentonite operating properties for radioactive iodide-ions localization in geological disposal facility for radioactive waste // Progress in Nuclear Energy. – 2024. – Vol. 171. – p. 105198.



Стандартная ЭДС реакции $\Delta E^\circ = 0,549$ В, стандартное изменение энергии Гиббса: $\Delta G^\circ = -52,97$ кДж. Реакция протекает самопроизвольно.

Подобраны оптимальные условия хлорирования нанесённого Ag. Для этого исследовали взаимодействие Ag с растворами $FeCl_3$ концентрацией 0,05; 0,06; 0,09; 0,11; 0,15; 0,20 и 0,28 моль/л. Каждые 15 минут определяли полноту протекания реакции для всех полученных образцов, растворяя непрореагировавшее Ag в HNO_3 и определяя его количество титрованием по методу Фольгарда. Затем исследован перевод Ag, нанесённого на бентонит как методом I, так и методом II, выдерживанием навески серебросодержащего бентонита в растворе $FeCl_3$ выбранной концентрации и в течение времени, выбранного исходя из результатов предварительных экспериментов. Для хлорирования Ag, нанесённого методом I, использован минимум двукратный стехиометрический избыток $FeCl_3$ по причине наличия в серебросодержащем бентоните существенного количества щёлочи, что может привести к гидролизу $FeCl_3$. Для хлорирования Ag, нанесённого методом II, а также хлорирования Ag, нанесённого методом I, в присутствии HCl использовано стехиометрическое количество $FeCl_3$.

2.5. Исследование бентонитов, модифицированных серебром в различных химических формах всеми разработанными методами

Для методов нанесения металлического серебра определена эффективность нанесения серебра методами I и II во всём исследованном диапазоне. Для этого серебро, осевшее на стенках бюкса, растворяли в небольшом количестве разбавленной азотной кислоты и титровали полученный раствор стандартным раствором NH_4SCN в присутствии ионов Fe^{3+} в качестве индикатора [134].

Для подтверждения образования на бентоните соединений серебра бентониты с серебром в количестве 7% от массы навески породы во всех химических формах при всех методах модифицирования исследованы методом

рентгенофазового анализа (РФА) при помощи диффрактометра D2 Phazer (Bruker, Германия), идентификация серебросодержащих фаз производилась с помощью базы данных PDF2* [133].

2.6. Методика исследования сорбции анионов иода бентонитами, модифицированным серебром в различных химических формах

С использованием метки ^{131}I при начальной объёмной активности в жидкой фазе $2 \cdot 10^3$ Бк/мл исследована сорбция I^- природными и модифицированными бентонитами при комнатной температуре и $\text{T}:\text{Ж} = 1:100$. Равновесную степень сорбции S , %, коэффициент межфазного распределения K_d , мл/г, а также концентрации I^- в жидкой фазе $C_{\text{равн.}}(\text{I}^-)$, моль/л, и в твёрдой фазе $a_{\text{равн.}}(\text{I}^-)$, моль/г, рассчитаны по изменению скорости счёта ^{131}I в жидкой фазе*, определённой с помощью сцинтилляционного гамма-спектрометра МКС-01А «Мультирад-гамма» (НТЦ «Амплитуда», Россия), по формулам (2.6) – (2.9) соответственно:

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

$$K_d = \frac{a}{C} = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.7)$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{I}^-) = C_0 \cdot \frac{I}{I_0}, \quad (2.8)$$

$$a_{\text{равн.}}(\text{I}^-) = C_0 \cdot \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.9)$$

где C_0 – начальная концентрация I^- в жидкой фазе, моль/мл, I_0 – скорость счёта пробы жидкой фазы, отобранной до начала эксперимента, имп./с, I – скорость счёта пробы жидкой фазы после установления равновесия, имп./с, V – объём жидкой фазы, мл, m – масса твёрдой фазы, г [133].

Определена инструментальная погрешность S и K_d . Сорбция стабильного иода в формах I^- и IO_3^- исследована аналогично, концентрацию I^- определяли

* Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция иодид-ионов на бентонитах различных месторождений, модифицированных хлоридом серебра методом осаждения // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 3 (282). – С. 79-81.

потенциометрически с помощью иономера-кондуктометра «Анион-4154» (НПП «Инфраспек-Аналит», Россия) с иодид-селективным электродом ЭЛИС-131J и электродом сравнения ЭСр-101 (ООО «Измерительная техника», Россия), концентрацию IO_3^- определяли методом иодометрического титрования* [138].

2.7. Методика определения прочности фиксации серебра в различных химических формах на поверхности бентонита

Для определения прочности фиксации серебра в различных химических формах исследовано вымывание серебра с поверхности бентонита при воздействии различных реагентов и сред при комнатной температуре, фазовом соотношении Т:Ж = 1:10 (0,5 г серебросодержащего бентонита на 5 мл жидкой фазы) в течение 1 суток и 1 года при перемешивании на вибрационном стенде. Растворённое серебро определяли методом роданометрического титрования.

Доля растворённого серебра от всего количества нанесённого серебра рассчитана следующим образом. По результатам титрования была рассчитана масса серебра в аликвоте:

$$m_{Ag^+}^a = C_{NH_4SCN} \cdot V_{NH_4SCN} \cdot M_{Ag}, \quad (2.10)$$

где: $C(NH_4SCN)$ – концентрация титранта, ммоль/мл, $V(NH_4SCN)$ – объём добавленного титранта, мл, M_{Ag} – молярная масса серебра, 107,9 мг/ммоль.

Рассчитана масса растворённого серебра во всей жидкой фазе:

$$m_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}^a \cdot m_{ж.ф.}}{m_a}, \quad (2.11)$$

где: $m_{ж.ф.}$ – масса всей жидкой фазы, m_a – масса отобранной аликвоты.

Рассчитана доля растворённого серебра:

$$\omega_{Ag^+} = \frac{m_{Ag^+}}{m_{Ag}^0} \cdot 100\%, \quad (2.12)$$

где: m_{Ag}^0 – масса нанесённого на бентонит серебра* [138].

* Сапранова А.А., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Оценка эффективности модифицирования пористых материалов оксидом серебра (I) с целью повышения сорбционных свойств по отношению к анионам иода в условиях ПГЗРО // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С. 70-72.

Для всех исследованных сред определены пределы обнаружения серебра по результатам холостых экспериментов с природным бентонитом.

2.8. Методика исследования микроструктуры модифицированных бентонитов

Для определения равномерности распределения серебра образцы бентонитов с нанесённым на поверхность серебром в количестве 7% от массы навески породы в форме Ag и AgCl всеми разработанными методами исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) при помощи сканирующего микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия) с приставкой X-Act (Oxford Instruments, Великобритания).

Исследованы поверхностные характеристики образцов бентонитов, модифицированных серебром в количестве 0,5; 3; 7% по серебру от массы навески породы в формах металла Ag и хлорида AgCl всеми разработанными методами, методом низкотемпературной адсорбции азота при температуре жидкого азота (77,35 К) с помощью установки Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, США). В качестве адсорбата использован азот с чистотой 99,999%, для калибровки объёма измерительных ячеек использован гелий марки 6.0 (99,9999%). Расчёт удельной поверхности произведён методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0,05 до 0,30. Размер пор определён по методу моделирования теории функциональной плотности (DFT), параметры микропористости (объём и площадь микропорового пространства) – по Т-методу Хэлси в программном продукте Quantachrome [137]. Образцы предварительно просушены до полного удаления влаги в вакуумной установке Flo-Vac Degasser, являющейся неотъемлемой частью Quadrasorb SI/Kr, до

остаточного постоянного давления 0,133 Па при температуре 100°C во избежание разрушения структуры бентонитов* [139].

2.9. Методика поиска других химических форм серебра, пригодных для фиксации анионов радиоактивного иода

Согласно найденным литературным данным, возможна сорбция иодид-ионов I^- на сульфиде серебра Ag_2S [93, 100], кроме того, возможна фиксация иодат-ионов IO_3^- на иодиде AgI и оксиде серебра (I) Ag_2O за счёт его превращения в иодат серебра $AgIO_3$ [71]. Исследовано образование AgI из Ag_2S и $AgIO_3$ из AgI и Ag_2O при взаимодействии данных соединений серебра с нейтральными (pH = 7) и щелочными (pH = 12) растворами KI и KIO_3 соответственно концентрацией 10^{-2} М при Т:Ж = 1:100 (0,5 г исследуемого соединения и 50 мл иодсодержащего раствора) в течение суток. До pH = 12 растворы доводили, внося необходимое количество гидроксида натрия NaOH. Изменение концентрации I^- и IO_3^- определяли титриметрически. По изменению концентрации анионных форм иода рассчитывали степень сорбции иодид-и и иодат-ионов:

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2.13)$$

где C_0 – концентрация иода в форме I^- или IO_3^- в растворе, определённая до начала эксперимента, C – концентрация иода в форме I^- или IO_3^- в растворе, определённая в момент отбора пробы.

Для предварительного исследования устойчивости использованных нейтральных и щелочных растворов KI и KIO_3 концентрацией 10^{-2} М получены абсорбционные спектры в диапазоне длин волн 200 – 600 нм с помощью спектрофотометра СФ-2000 и кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

* Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, №1. – С. 74-85

2.10. Методика изучения диффузии I^- в образцах компактированного бентонита

С помощью разработанного диффузионного стенда исследована диффузия стабильного иода в форме I^- в образцах природного и модифицированного бентонита методом сквозной диффузии, аналогичном применённому в исследовании [140]. Схематическое изображение стенда для проведения исследований диффузии приведено на рисунке 2.1, фотография диффузионного стенда приведена на рисунке 2.2.

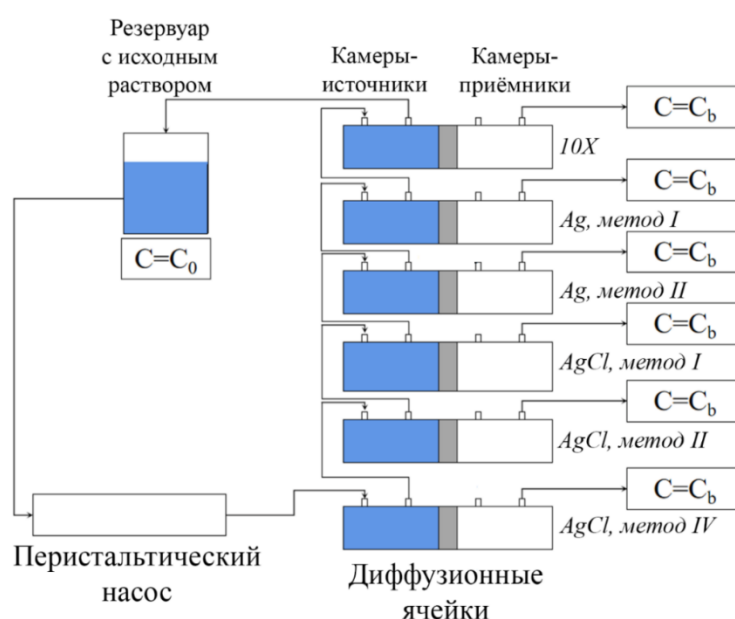


Рисунок 2.1 – Схематическое изображение диффузионного стенда



Рисунок 2.2 – Диффузионный стенд

Концентрацию Γ определяли потенциометрически с помощью иономера-кондуктометра «Анион-4154» с иодид-селективным электродом ЭЛИС-131J и электродом сравнения «ЭСр-101». Для каждой точки отбора проб рассчитывали отношение $\Sigma C_{bi}/C_0$, где C_{bi} – концентрация Γ в приёмнике в i -ой точке отбора проб, C_0 – концентрация Γ в источнике после чего строили график зависимости $\Sigma C_{bi}/C_0$ от времени t . Линейный участок графика аппроксимировали прямой вида $\Sigma C_{bi}/C_0 = kt + b$, где k и b – коэффициенты аппроксимации. При $\Sigma C_{bi}/C_0 = 0$ определяли время задержки диффузии $t_x = -b/k$. Кажущийся коэффициент диффузии D_a , $\text{м}^2/\text{с}$ и эффективный коэффициент диффузии D_e , $\text{м}^2/\text{с}$, и рассчитывали по формулам (2.14) и (2.15) соответственно:

$$D_a = \frac{h^2}{6t_x}, \quad (2.14)$$

$$D_e = \frac{kVh}{A}, \quad (2.15)$$

где h – толщина образца, V – объём резервуара (100 мл), A – площадь поперечного сечения образца $A = \pi d^2/4$ [141].

2.11. Методика осуществления расчётного прогноза изоляционной способности бентонитовых инженерных барьеров безопасности

Прогноз изоляционной способности ИББ по отношению к Γ составлен по результатам расчёта миграции Γ с помощью программы для расчета геохимических равновесий в водном растворе PhreeqC [142] с базой данных lnl.dat.

Для прогнозирования была построена 1D-транспортная модель, которая состояла из блоков, рассчитываемых в определённом порядке. Общий вид построенной транспортной модели приведён на рисунке 2.3.

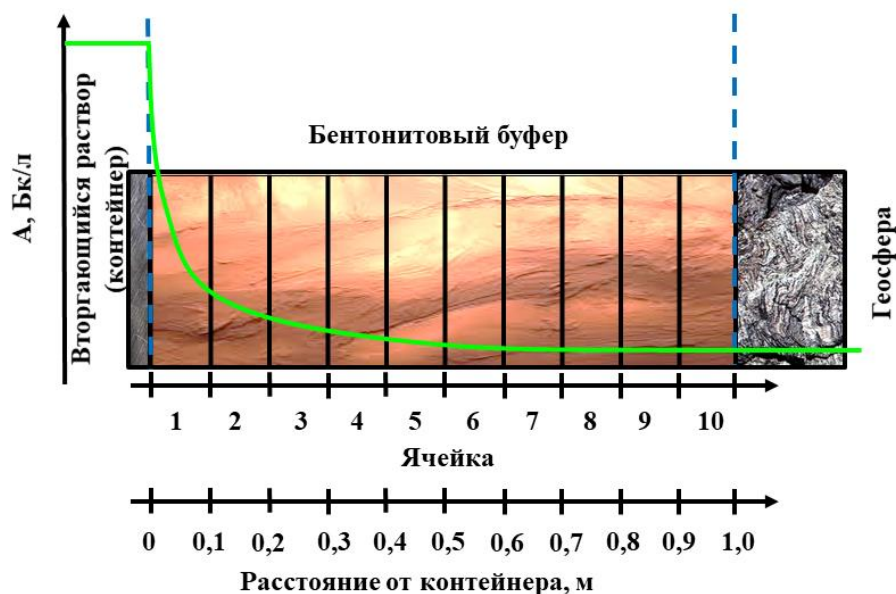


Рисунок 2.3 – Схема полученной транспортной модели

Первый блок транспортной модели – PHASES – блок фаз, в котором был задан фазовый состав рассматриваемых материалов ИББ.

Второй блок транспортной модели – SOLUTION – блок растворов, в котором был задан химический состав, pH и Eh вторгающегося раствора и концентрация Γ во вторгающемся растворе.

Третий блок транспортной модели – EQUILIBRIUM_PHASES – блок растворяющихся фаз, в котором были указаны фазы, растворяющиеся или образующиеся в моделируемых условиях и заданы индексы насыщения.

Четвёртый блок транспортной модели – SELECTED_OUTPUT – блок вывода, в котором было указано, какие данные должны быть получены в процессе моделирования. Было указано, что должна быть определена концентрация Γ в жидкой фазе (моль/л) в каждой транспортной ячейке, а также в геосфере на выходе из ИББ.

Пятый блок транспортной модели – TRANSPORT – блок транспорта, в котором производился расчёт диффузии иодид-ионов в ИББ. В данном блоке было задано количество транспортных ячеек n , на которые разделён моделируемый объект, и их длина h , шаг моделирования Δt и их количество, а также эффективные коэффициенты диффузии D_e Γ для каждого исследуемого

материала ИББ, определённые в ходе экспериментов по диффузии Γ . Расчёт диффузии проводился по уравнению, выведенному из I и II закона Фика:

$$C_j^{t2} = C_j^{t1} + D_e \Delta t \sum_{i \neq j}^n \frac{C_j^{t1} - C_i^{t1}}{h}, \quad (2.16)$$

где C_j^{t1} – концентрация Γ в j -ой ячейке в момент времени $t1$, C_j^{t2} – концентрация Γ в j -ой ячейке в момент времени $t2 = t1 + \Delta t$, моль/л, C_i^{t1} – концентрация Γ в i -ой ячейке, расположенной перед j -ой ячейкой, в момент времени $t1$, моль/л.

Шестой блок транспортной модели – SURFACE_SPECIES – блок сорбции, в котором были заданы коэффициенты межфазного распределения K_d Γ для каждого исследуемого материала ИББ, определённые в ходе экспериментов по сорбции Γ . Расчёт сорбции производился исходя из уравнения реакции:



где $\equiv S$ – сорбционный центр, которым может являться как атом серебра, так и сорбционный центр на поверхности бентонита. Константа равновесия данной реакции $K_{равн}$ определяется по уравнению:

$$K_{равн.} = \frac{[\equiv SI^-]}{[\equiv S] \cdot [I^-]} = \frac{K_d}{[\equiv S]}, \quad (2.18)$$

где $[\equiv SI^-]$ – равновесная концентрация иодид-ионов на породе, моль/г, $[I^-]$ – равновесная концентрация иодид-ионов в жидкой фазе, моль/л, $[\equiv S]$ – концентрация сорбционных центров на поверхности породы, принимаемая равной 10^{100} 1/г, K_d – коэффициент межфазного распределения иодид-ионов, мл/г.

В модели указывали значения десятичных логарифмов K_d и $K_{равн.}$, связанные следующим соотношением:

$$\lg K_{равн.} = \lg K_d - 100, \quad (2.19)$$

По результатам моделирования в каждой транспортной ячейке, а также в геосфере на выходе из ИББ на каждый год в течение 2000 лет была рассчитана объёмная активность ^{129}I (Бк/л), исходя из предположения, что весь иод представлен радиоактивным ^{129}I .

ГЛАВА 3. МОДИФИЦИРОВАНИЕ БЕНТОНИТОВ СЕРЕБРОМ В РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМАХ

3.1. Результаты разработки методов модифицирования бентонитов Ag, Ag₂O и AgCl

Получены бентониты месторождений Таганское, Даш-Салахлинское, Зырянское и 10-й Хутор, модифицированные серебром в количестве 0,5; 1; 3; 5 и 7% от массы навески породы в формах Ag, Ag₂O и AgCl всеми разработанными методами.

3.1.1. Нанесение Ag на поверхность бентонитов*

Разработан метод нанесения Ag на бентонит, основанный на восстановлении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметилентетрамина (метод I).

В ходе экспериментов по подбору оптимального соотношения компонентов маточного раствора установлено, что наиболее высокую скорость восстановления серебра обеспечивает двукратный стехиометрический избыток NaOH и содержание ГМТА в количестве 5/6 от количества наносимого Ag, что согласно реакции (3.1) соответствует пятикратному стехиометрическому избытку формальдегида. В данных условиях полное время протекания реакции восстановления серебра на бентоните составляет от 3 до 8 часов в зависимости от количества наносимого серебра. После завершения реакции и высушивания бентониты приобретают чёрный цвет, интенсивность которого так же зависит от

* Результаты данного исследования опубликованы в работах:

Малышев А.В., Бубнов А.С., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Исследование функциональных свойств бентонита, модифицированного металлическим серебром, как компонента инженерного барьера безопасности в хранилищах радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С 15-17.

Малышев А.В., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Модифицирование бентонита металлическим серебром с использованием гидразина для получения селективного сорбента к иодид-ионам в хранилищах РАО // Глины и глинистые минералы – 2023: VI Российское Совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023», Санкт-Петербург, 13 – 16 июня 2023 года. – Санкт-Петербург: ИГЕМ РАН, 2023. – С. 209-212.

количества нанесённого Ag. Выполнен рентгенофазовый анализ (РФА) бентонитов с содержанием серебра 7% от массы навески породы. Результаты РФА модифицированного бентонита месторождения 10-й Хутор приведены на рисунке 3.1, результаты РФА модифицированных бентонитов остальных месторождений выглядят аналогично представленным.

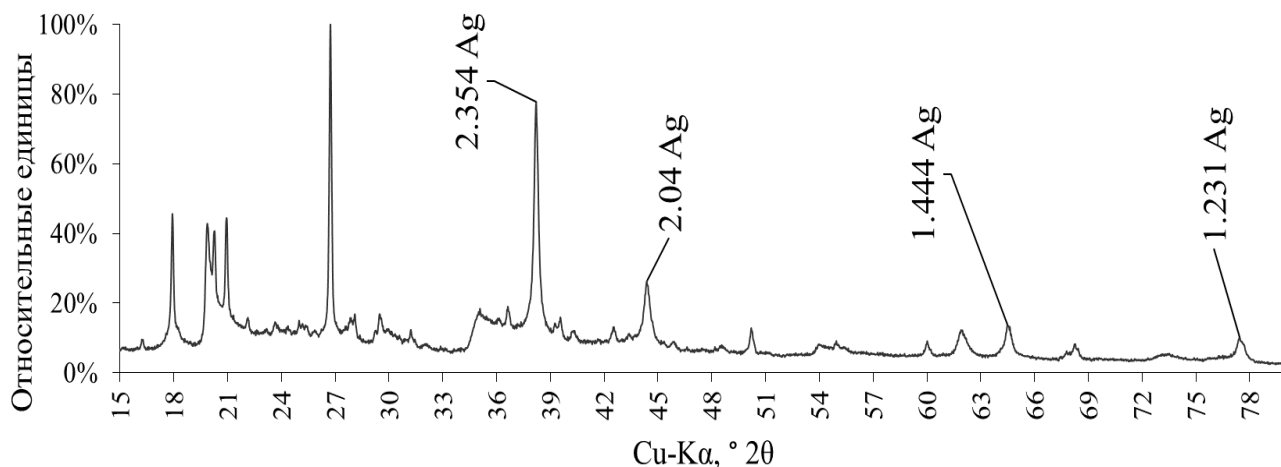


Рисунок 3.1 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения 10-й Хутор с Ag (7% от массы породы), нанесённого методом I

На приведённой дифрактограмме видны отчётливые рефлексy при углах отклонения рентгеновского луча 38,21°; 44,37°; 64,50° и 77,44°, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 2,354; 2,04; 1,444 и 1,231 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки Ag. Рефлексy, соответствующие другим химическим формам серебра, отсутствуют. Таким образом, подтверждено нанесение Ag на поверхность бентонита [143].

Разработан метод нанесения Ag на бентонит, основанный на восстановлении Ag^+ раствором $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$ (метод II). В ходе проведённых экспериментов было установлено, что оптимальным для восстановления Ag на бентоните является стехиометрическое количество N_2H_4 в присутствии NH_4OH при pH=13, в этих условиях реакция протекает мгновенно. Восстановление Ag на бентоните в данных условиях также протекало мгновенно.

После реакции восстановления Ag и сушки бентониты приобретают чёрный цвет, интенсивность которого зависит от количества нанесённого Ag. Выполнен РФА бентонитов с содержанием серебра 7% от массы навески породы. Результаты РФА модифицированного бентонита месторождения 10-й Хутор приведены на рисунке 3.2, результаты РФА модифицированных бентонитов остальных месторождений выглядят аналогично представленным.

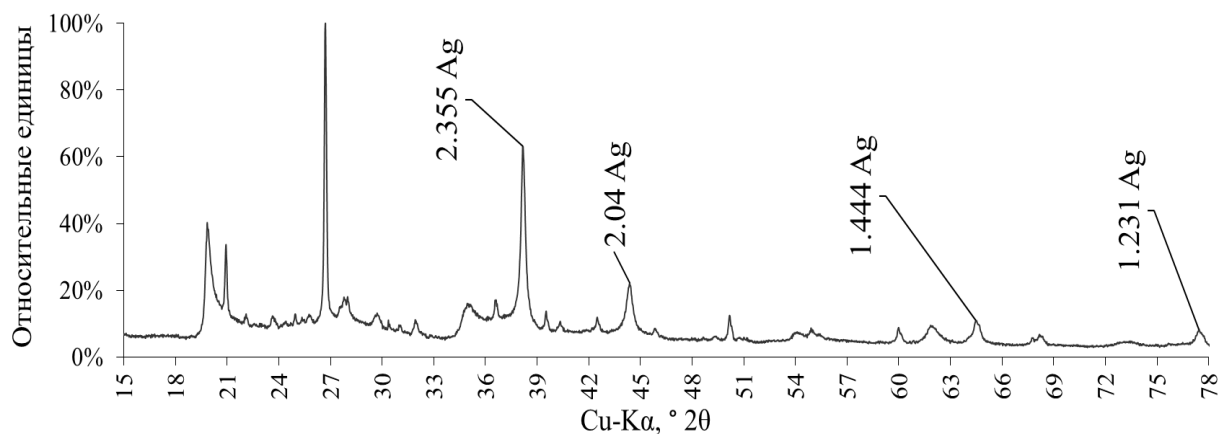


Рисунок 3.2 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения 10-й Хутор с 7% Ag, нанесённого методом II

На приведённой дифрактограмме видны отчётливые рефлексy при углах отклонения рентгеновского луча $38,18^\circ$; $44,374^\circ$; $64,50^\circ$ и $77,44^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 2,355; 2,040; 1,444 и 1,231 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки Ag. Рефлексy, соответствующие другим химическим формам серебра, отсутствуют. Таким образом, подтверждено нанесение Ag на поверхность бентонита [135].

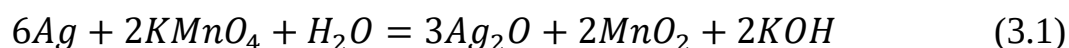
Определена эффективность нанесения серебра обоими методами во всём исследованном диапазоне. Для этого серебро, осевшее на стенках бюкса после завершения реакции восстановления серебра, растворяли в небольшом количестве разбавленной азотной кислоты и титровали полученный раствор стандартным раствором NH_4SCN в присутствии ионов Fe^{3+} в качестве индикатора.

Рассчитанная эффективность нанесения Ag составила более 99% от расчётной для обоих методов и не зависела от количества наносимого Ag.

3.1.2. Нанесение Ag₂O на поверхность бентонита*

Разработан метод нанесения Ag₂O на бентонит в две стадии: нанесение Ag методом II с последующим окислением Ag воздействием раствора KMnO₄.

Окисление нанесённого Ag происходит по реакции:



Выполнен РФА бентонитов с содержанием серебра 7% от массы навески породы. Результаты РФА модифицированного бентонита месторождения 10-й Хутор приведены на рисунке 3.3, результаты РФА модифицированных бентонитов остальных месторождений выглядят аналогично представленным.

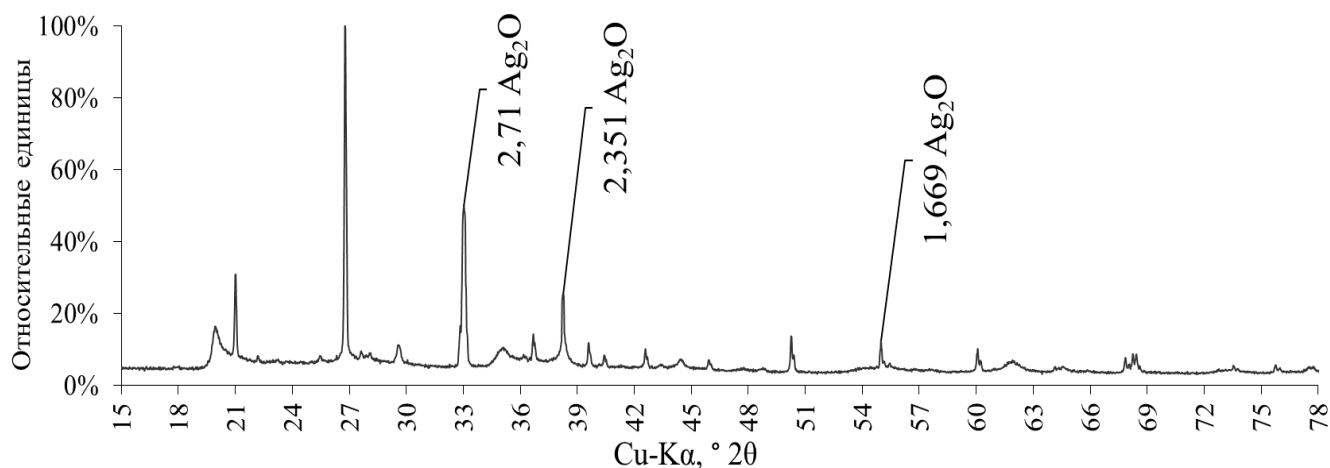


Рисунок 3.3 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения 10-й Хутор с Ag₂O (7% по Ag от массы навески породы)

На приведённой дифрактограмме видны отчётливые рефлексy при углах отклонения рентгеновского луча 33,03°; 38,24° и 54,98°, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки

* Результаты данного исследования опубликованы в статье: Сапранова А.А., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Оценка эффективности модифицирования пористых материалов оксидом серебра (I) с целью повышения сорбционных свойств по отношению к анионам иода в условиях ПГЗРО // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С. 70-72.

2,710; 2,351 и 1,669 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки Ag_2O . Рефлексы, соответствующие другим химическим формам серебра, отсутствуют. Таким образом, подтверждено нанесение Ag_2O на поверхность бентонита [138].

3.1.3. Нанесение AgCl на поверхность бентонитов

Разработан метод нанесения AgCl на бентонит в одну стадию осаждением AgCl из раствора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ при его выпаривании (метод I)*. Выполнен РФА бентонитов с содержанием серебра 7% от массы навески породы. Результаты РФА модифицированного бентонита месторождения 10-й Хутор приведены на рисунке 3.4, результаты РФА модифицированных бентонитов остальных месторождений выглядят аналогично представленным.

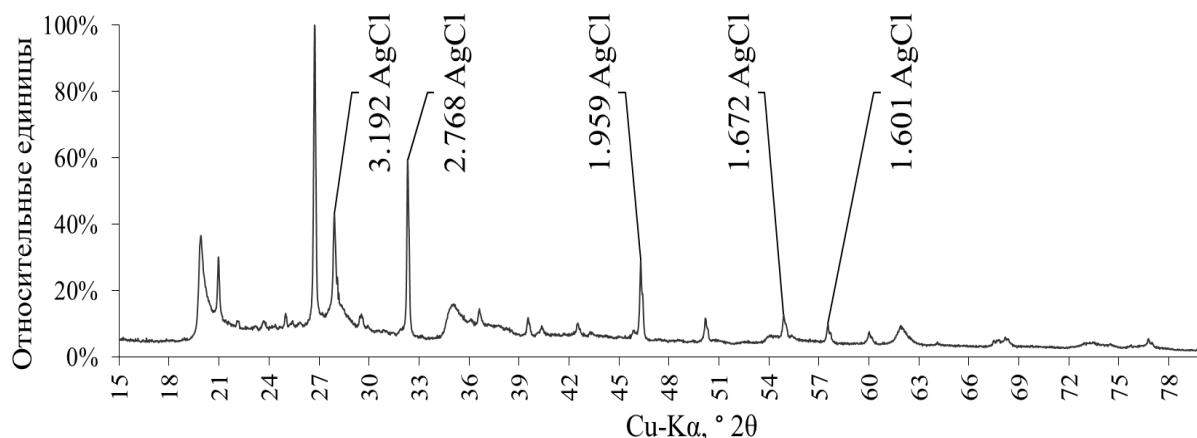


Рисунок 3.4 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения 10-й Хутор с AgCl (7% по Ag от массы навески породы), нанесённым методом I

На приведённой дифрактограмме видны отчётливые рефлексы при углах отклонения рентгеновского луча $27,93^\circ$; $32,31^\circ$ и $46,30^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 3,192; 2,768 и 1,959 ангстрем и менее интенсивные рефлексы при $54,88^\circ$ и $57,53^\circ$,

* Материалы данного исследования опубликованы в статье: Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного йода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, №1. – С. 74-85.

соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 1,672 и 1,601 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки AgCl^* [133, 144]. При этом рефлексы других соединений серебра отсутствуют. Таким образом, РФА подтверждает образование AgCl на бентоните. Следует отметить, что относительная интенсивность рефлексов хлорида серебра ниже, чем в случае бентонита, модифицированного хлоридом серебра в две стадии (см. далее), что может свидетельствовать о более низкой эффективности модифицирования бентонита хлоридом серебра данным методом. Можно предположить, что некоторое количество внесённых катионов серебра не осаждается в виде AgCl и встраивается в межслоевое пространство бентонита. Такие межслоевые катионы серебра могут быть идентифицированы методом РФА только по положению базального рефлекса [67], однако, на положение базального рефлекса влияют также другие межслоевые катионы и молекулы воды в межслоевом пространстве. Поэтому в полученных нами дифрактограммах не были обнаружены рефлексы, соответствующие другим химическим формам серебра на бентоните [136].

Разработан метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом II с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора FeCl_3 (метод II)[†] [136] метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом I с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора FeCl_3 (метод III)[‡] [145], метод нанесения AgCl на бентонит в две стадии – нанесение Ag методом I с последующим переводом Ag в форму AgCl воздействием раствора $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ (метод IV)[§] [139].

* Прядко А.В., Тюпина Е.А., Тодавич А.В., Сердюк Е.А., Приходько А.С. Влияние модифицирования пористых материалов на сорбционную способность к I-131 // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С 128-130.

[†] Результаты данного исследования опубликованы в статье: Tyupina E.A., Pryadko A.V., Klimenko O.M. Effect of silver chloride deposition technique on modified bentonite operating properties for radioactive iodide-ions localization in geological disposal facility for radioactive waste // Progress in Nuclear Energy. – 2024. – Vol. 171. – p. 105198.

[‡] По результатам данного исследования получен патент РФ: Серебросодержащий сорбент для анионных форм радиоактивного йода: пат. 2801938 Рос. Федерация / Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О., Паршина П.Ю. № RU2022119431 заявл. 15.07.2022; опубл. 21.08.2023, Бюл. № 24. 6 с.

[§] Результаты данного исследования опубликованы в статье: Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбент на основе бентонита месторождения Даш-Салахлинское для фиксации иодид-ионов в ПГЗРО // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 10 (289). – С. 42-44.

Исследование непосредственного взаимодействия тонких плёнок Ag с растворами FeCl_3 различной концентрации показало, что в 0,11М растворе FeCl_3 при стехиометрическом соотношении реагентов Ag полностью переходит в форму AgCl в течение 1 часа, дальнейшее увеличение избытка или концентрации FeCl_3 не приводит к уменьшению времени реакции. Однако, для окисления Ag, нанесённого методом I, было использован двукратный избыток FeCl_3 вследствие наличия в бентоните щёлочи, способной привести к гидролизу ионов Fe^{3+} . Также, поскольку полное набухание бентонита происходит в течение 24 часов [113], бентонит выдерживали в растворе FeCl_3 в течение данного времени, чтобы раствор окислителя мог проникнуть в поры бентонита [137]. Кроме того, предварительное исследование взаимодействия с раствором FeCl_3 бентонита с 7% Ag от массы породы показало, что в 0,11 М растворе FeCl_3 бентонит спустя 24 часа сохраняет чёрный цвет, что свидетельствует о том, что нанесённое серебро не перешло в форму AgCl . Поэтому для бентонитов с 7% Ag от массы породы был использован 0,28М раствор FeCl_3 . Окраска бентонитов после воздействия раствора FeCl_3 становится жёлто-оранжевой, что может быть обусловлено насыщением межслоевого пространства ионами Fe^{3+} .

Выполнен РФА бентонитов с содержанием серебра 7% от массы навески породы. Результаты РФА модифицированного бентонита месторождения 10-й Хутор приведены на рисунках 3.5 – 3.7, результаты РФА модифицированных бентонитов остальных месторождений выглядят аналогично представленным.

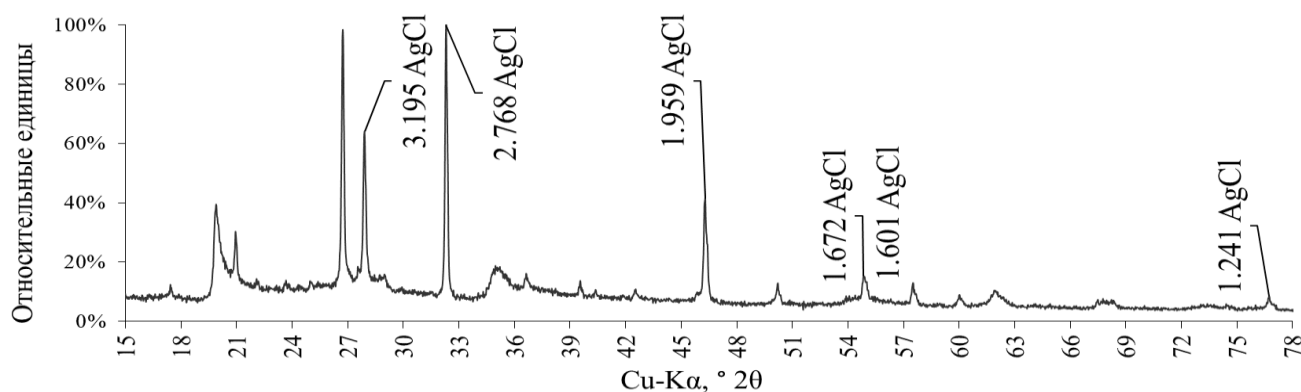


Рисунок 3.5 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения 10-й Хутор с AgCl (7% по Ag от массы навески породы), нанесённым методом II

На приведённой дифрактограмме видны отчётливые рефлексы при углах отклонения рентгеновского луча $27,90^\circ$; $32,31^\circ$ и $46,30^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 3,195; 2,768 и 1,959 ангстрем и менее интенсивные рефлексы при $54,85^\circ$; $57,51^\circ$; и $76,73^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 1,672; 1,601 и 1,241 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки AgCl. Рефлексы, соответствующие иным химическим формам серебра, не обнаружены* [133, 144]. Таким образом, дифрактограмма подтверждает полное окисление Ag, нанесённого методом II, до хлорида AgCl.

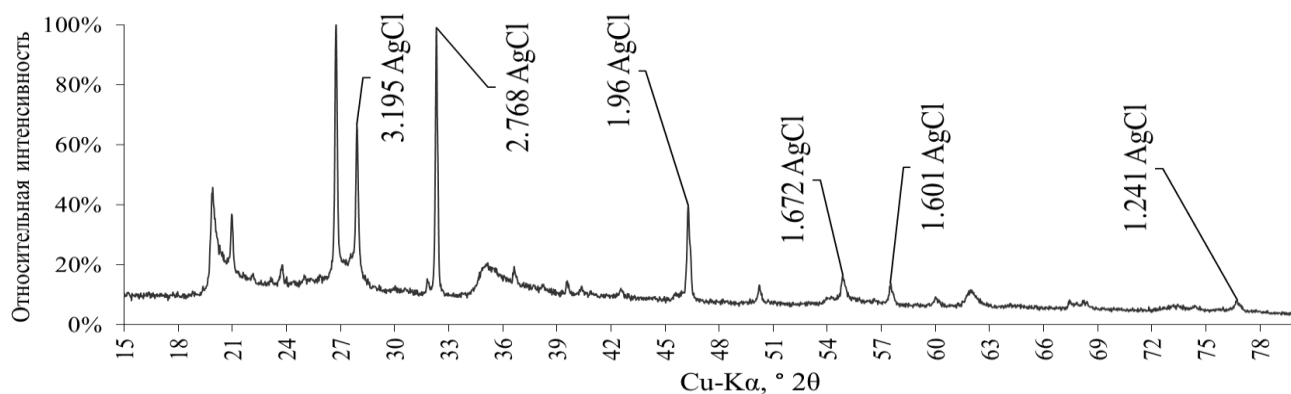


Рисунок 3.6 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения 10-й Хутор с AgCl (7% по Ag от массы навески породы), нанесённым методом III

На приведённой дифрактограмме видны отчётливые рефлексы при углах отклонения рентгеновского луча $27,90^\circ$; $32,31^\circ$ и $46,27^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 3,195; 2,768 и 1,960 ангстрем и менее интенсивные рефлексы при $54,85^\circ$; $57,51^\circ$ и $76,73^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 1,672; 1,601 и 1,241 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки

* Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция иодид-ионов на бентонитах различных месторождений, модифицированных хлоридом серебра методом осаждения // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 3 (282). – С. 79-81.

Прядко А.В., Тюпина Е.А., Тодавич А.В., Сердюк Е.А., Приходько А.С. Влияние модифицирования пористых материалов на сорбционную способность к I-131 // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С 128-130.

кристаллической решётки AgCl. Рефлексы, соответствующие иным химическим формам серебра, не обнаружены*. Таким образом, приведённая на дифрактограмма подтверждает практически полное окисление Ag, нанесённого методом I, до хлорида AgCl.

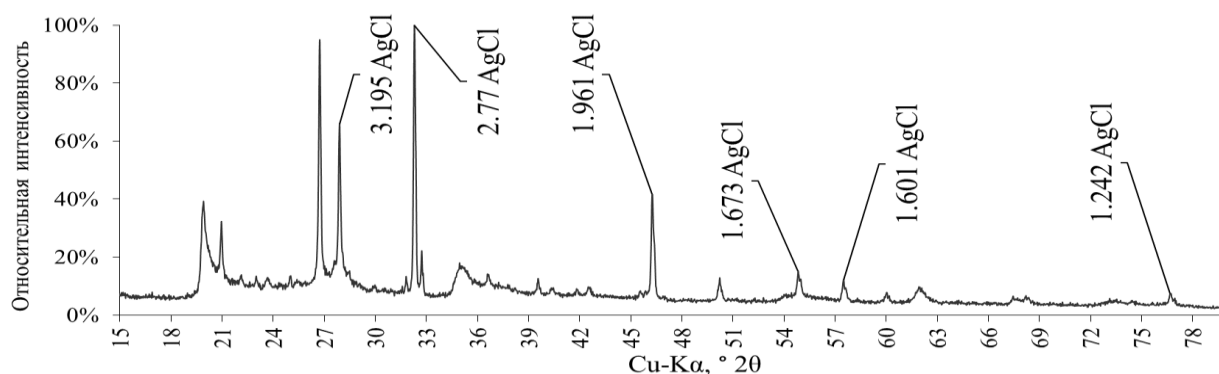


Рисунок 3.7 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита месторождения 10-й Хутор с AgCl (7% по Ag от массы навески породы), нанесённым методом IV

На приведённой дифрактограмме видны интенсивные рефлексы при углах отклонения рентгеновского луча $27,90^\circ$; $32,29^\circ$ и $46,25^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 3,195; 2,770 и 1,961 ангстрем и менее интенсивные рефлексы при $54,83^\circ$; $57,51^\circ$ и $76,78^\circ$, соответствующие межплоскостным расстояниям элементарной ячейки кристаллической решётки 1,673; 1,601 и 1,242 ангстрем. Указанные межплоскостные расстояния характерны для элементарной ячейки кристаллической решётки AgCl. Рефлексы, соответствующие иным химическим формам серебра, не обнаружены* [133, 144]. Таким образом, РФА подтверждает 100%-ю эффективность перевода нанесённого Ag в AgCl.

Дифрактограммы бентонитов, модифицированных всеми методами, подтверждают наличие серебра только в целевой химической форме Ag, Ag₂O и AgCl соответственно.

* Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция иодид-ионов на бентонитах различных месторождений, модифицированных хлоридом серебра методом осаждения // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 3 (282). – С. 79-81.

Прядко А.В., Тюпина Е.А., Тодавич А.В., Сердюк Е.А., Приходько А.С. Влияние модифицирования пористых материалов на сорбционную способность к I-131 // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С 128-130.

3.2. Результаты изучения сорбционных свойств серебросодержащих бентонитов

3.2.1. Результаты исследования сорбционной способности бентонита 10X, модифицированного Ag_2O

Сорбционная способность бентонита 10X, модифицированного Ag_2O , по отношению к I^- и IO_3^- определена при исследовании сорбции стабильного иода при исходной концентрации в жидкой фазе $C_0(\text{I}) = 10^{-2}$ моль/л в дистиллированной воде, результаты приведены на рисунках 3.8 и 3.9.

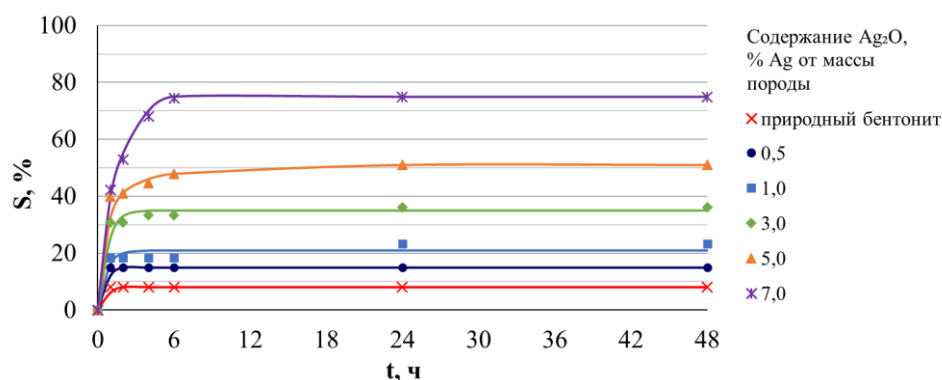


Рисунок 3.8 – Зависимость степени сорбции I^- от времени на природном и модифицированном Ag_2O бентоните 10X

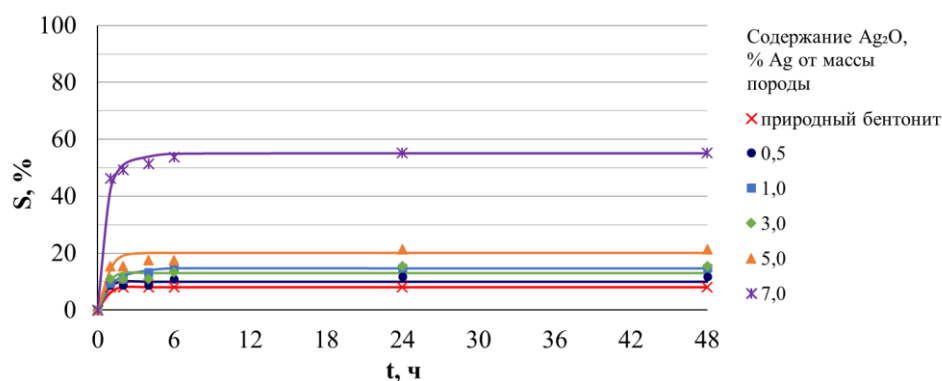


Рисунок 3.9 – Зависимость степени сорбции IO_3^- от времени на природном и модифицированном Ag_2O бентоните 10X

Как видно из представленных данных, сорбционное равновесие устанавливается в течение 1 – 6 часов, равновесные значения K_d приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Равновесные значения K_d стабильного I^- и IO_3^- на природном и модифицированном Ag_2O бентоните 10X

Ag_2O , % по Ag от массы породы	Природный бентонит	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
Анион	$K_d \cdot 10^1$, мл/г					
I^-	$0,87 \pm 0,35$	$1,77 \pm 0,71$	$2,5 \pm 1,0$	$5,0 \pm 2,0$	$9,5 \pm 3,8$	30 ± 12
IO_3^-	$0,87 \pm 0,35$	$1,13 \pm 0,45$	$1,76 \pm 0,71$	$1,49 \pm 0,60$	$2,5 \pm 1,0$	$12,2 \pm 4,9$

Приведённые данные показывают увеличение равновесных значений $K_d(I^-)$ в 2,1 – 34,5 раз и $K_d(IO_3^-)$ в 1,3 – 13,8 раз при модифицировании бентонита Ag_2O [138]*.

Однако, при разработке метода модифицирования бентонита Ag_2O установлена высокая склонность нанесённого Ag_2O к восстановлению до Ag в процессе модифицирования, поэтому Ag_2O -содержащие бентониты далее не исследовались.

3.2.2. Результаты исследования сорбционной способности бентонитов, модифицированных Ag и AgCl

Сорбционная способность бентонитов месторождений Таганское, Даш-Салахлинское, Зырянское и 10-й Хутор, модифицированных Ag и AgCl, по отношению к I^- определена при изучении сорбции микроколичеств $^{131}I^-$ в дистиллированной воде. Результаты исследования сорбционных свойств по отношению к микроколичествам $^{131}I^-$ природных и модифицированных бентонитов приведены на рисунках 3.10 – 3.29 (сорбция $^{131}I^-$ на бентонитах месторождений Д-С и З, модифицированных Ag, не исследовалась).

* Результаты данного исследования опубликованы в статье: Сапранова А.А., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Оценка эффективности модифицирования пористых материалов оксидом серебра (I) с целью повышения сорбционных свойств по отношению к анионам иода в условиях ПГЗРО // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С. 70-72.

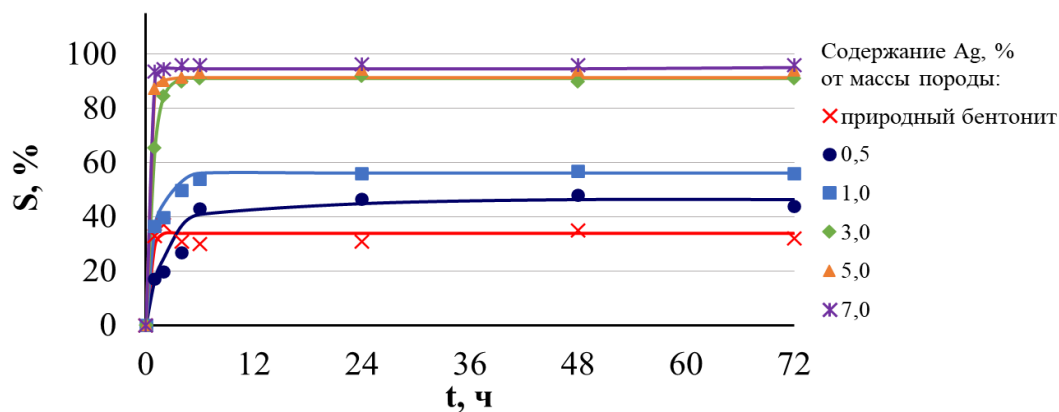


Рисунок 3.10 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном Ag методом I бентоните месторождения Таганское

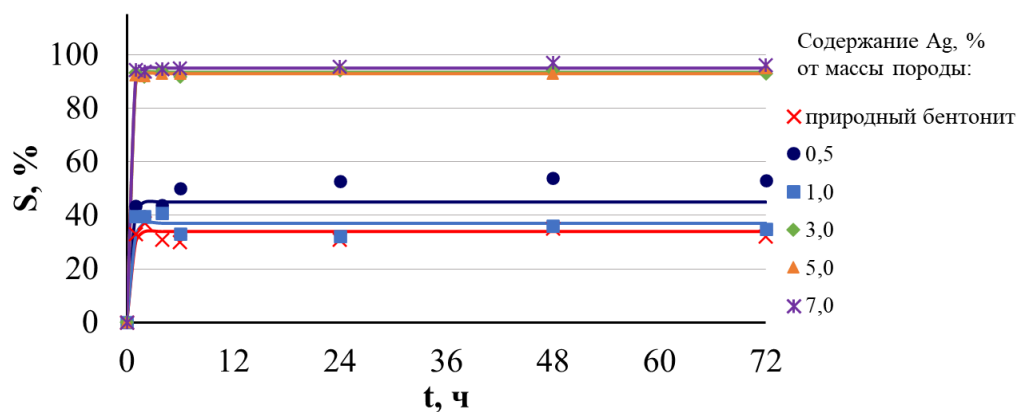


Рисунок 3.11 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном Ag методом II бентоните месторождения Таганское

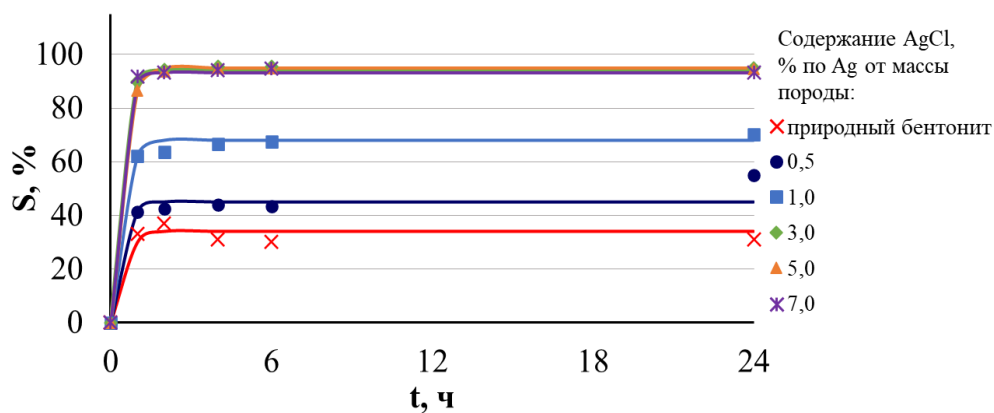


Рисунок 3.12 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном AgCl методом I бентоните месторождения Таганское

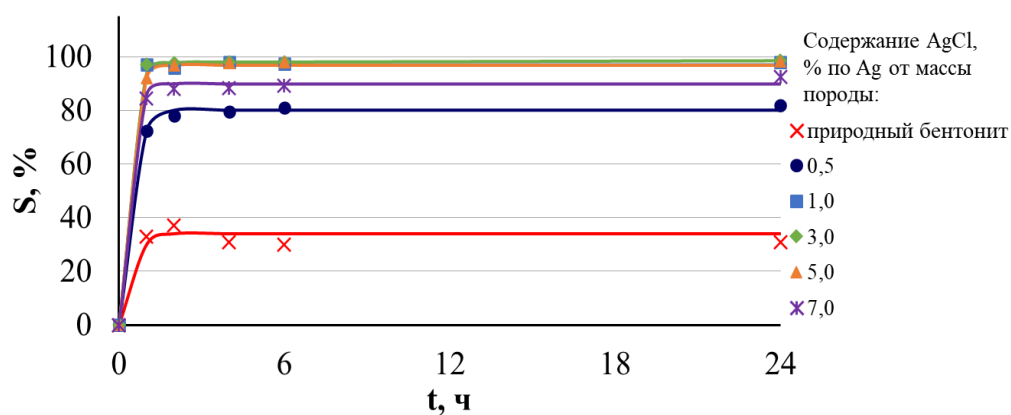


Рисунок 3.13 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом II бентоните месторождения Таганское

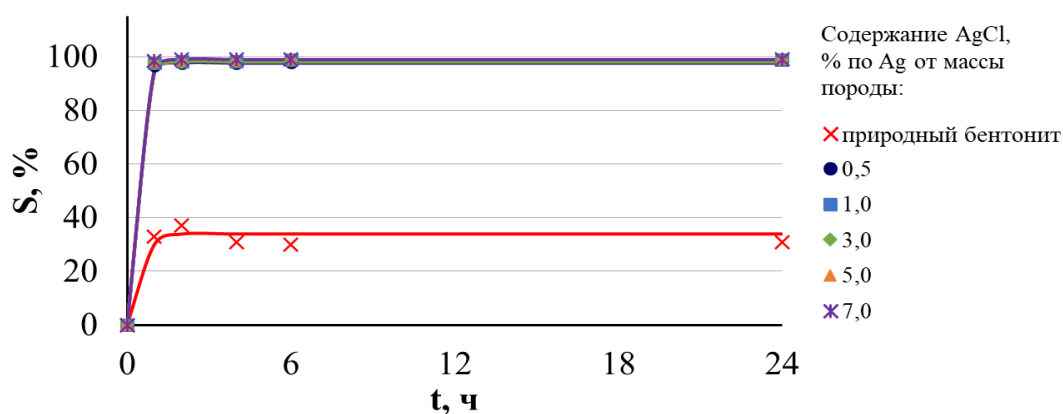


Рисунок 3.14 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом III бентоните месторождения Таганское

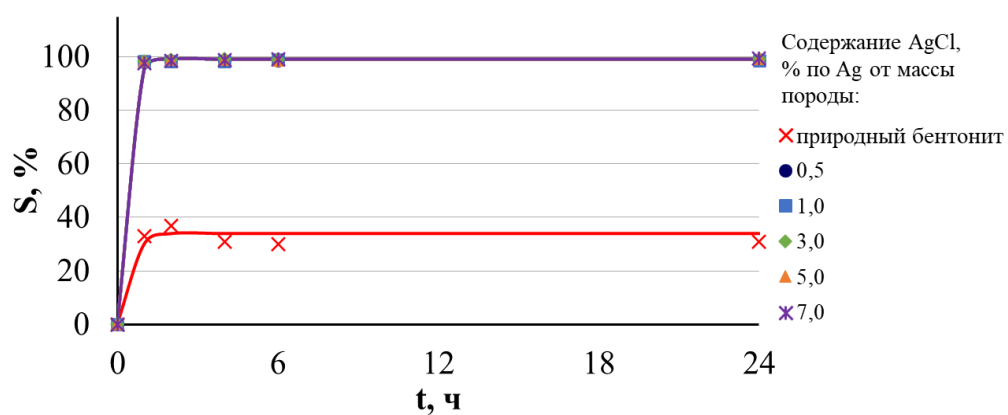


Рисунок 3.15 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом IV бентоните месторождения Таганское

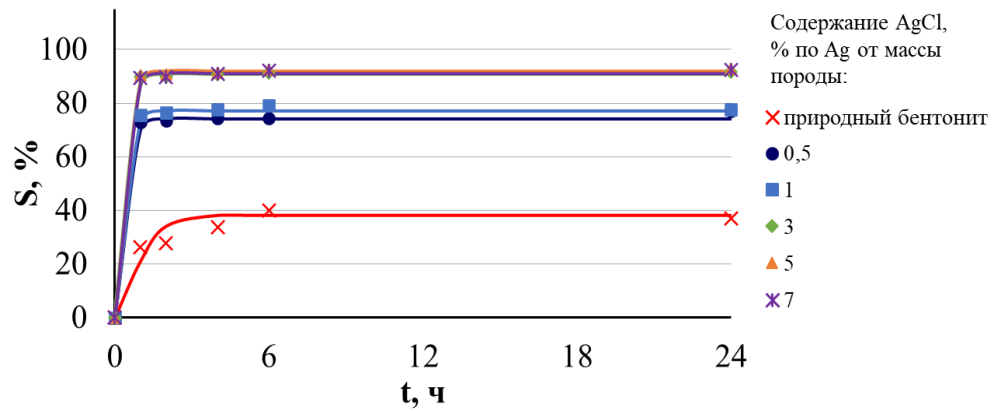


Рисунок 3.16 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном AgCl методом I бентоните месторождения Даш-Салахлинское

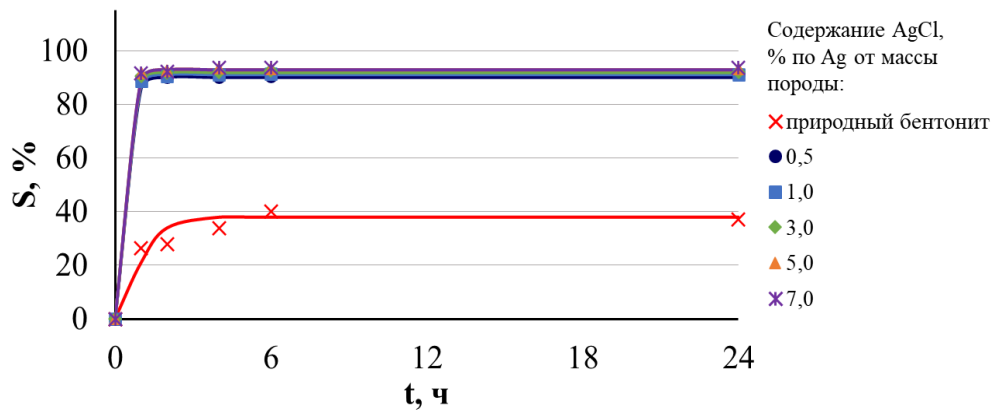


Рисунок 3.17 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном AgCl методом II бентоните месторождения Даш-Салахлинское

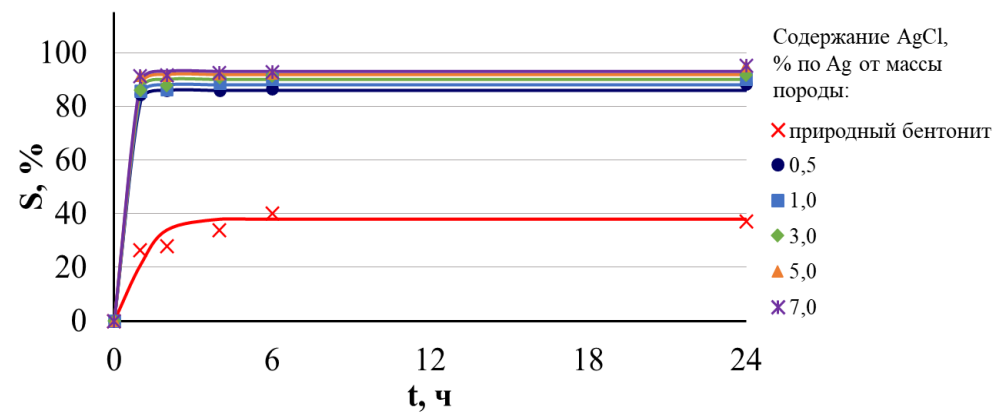


Рисунок 3.18 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном AgCl методом III бентоните месторождения Даш-Салахлинское

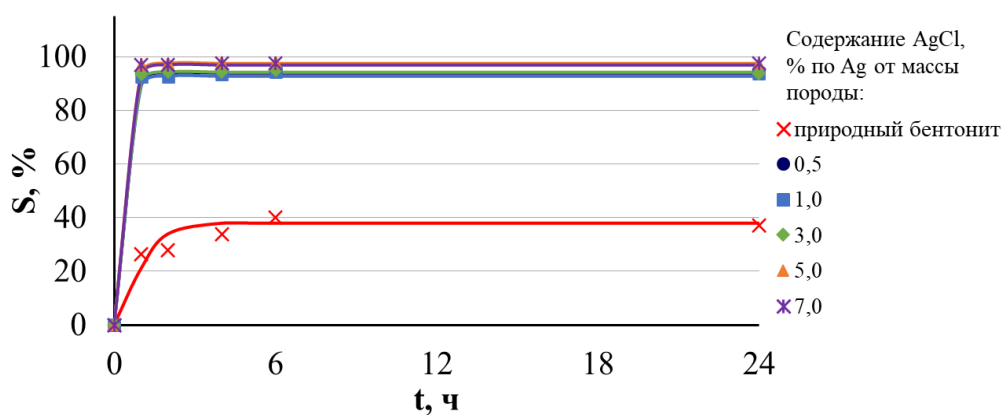


Рисунок 3.19 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом IV бентоните месторождения Даш-Салахлинское

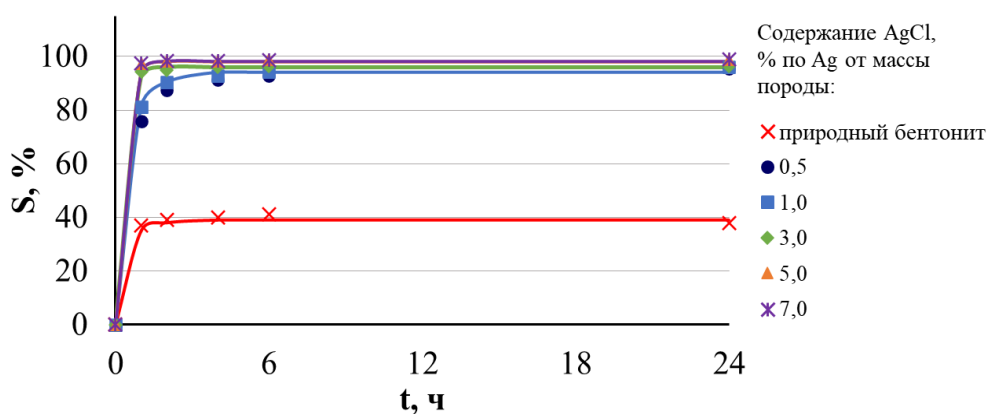


Рисунок 3.20 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом I бентоните месторождения Зырянское

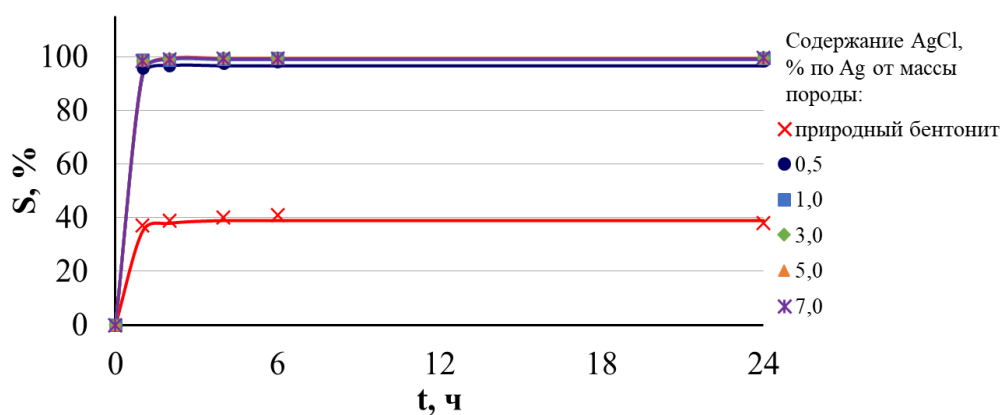


Рисунок 3.21 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом II бентоните месторождения Зырянское

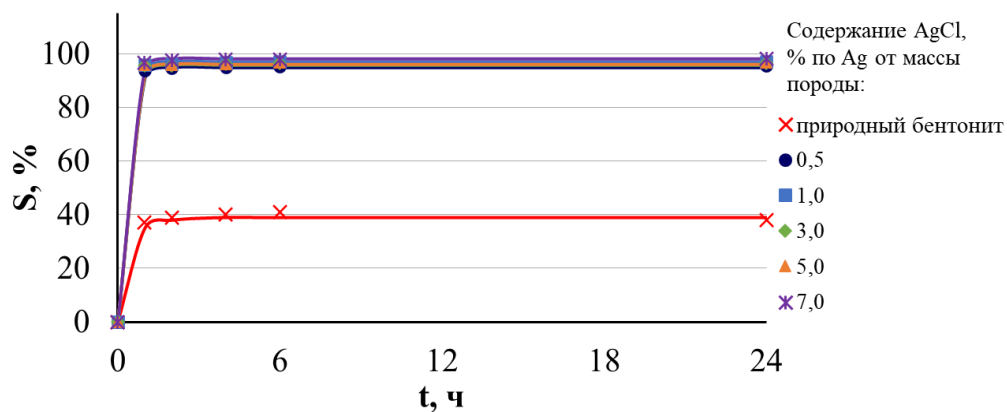


Рисунок 3.22 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом III бентоните месторождения Зырянское

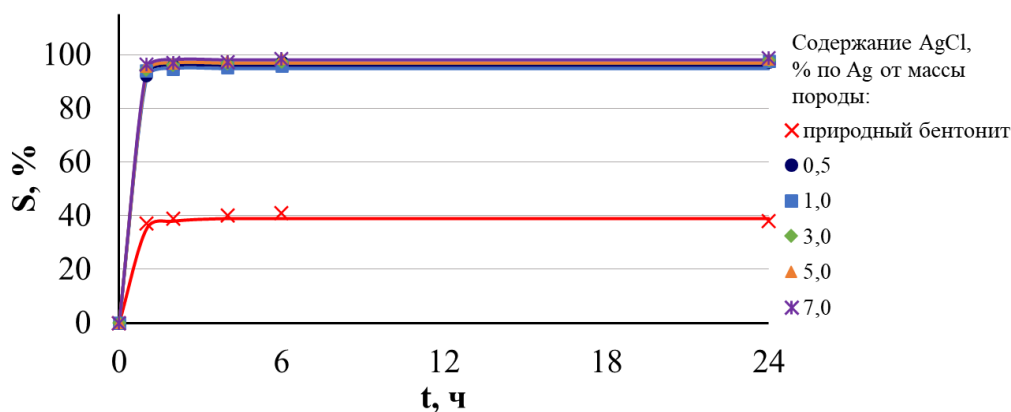


Рисунок 3.23 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом IV бентоните месторождения Зырянское

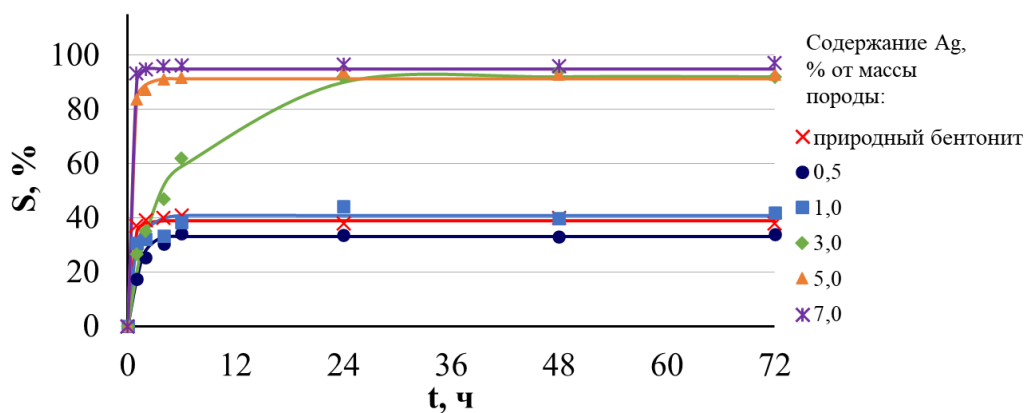


Рисунок 3.24 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом I бентоните месторождения 10-й Хутор

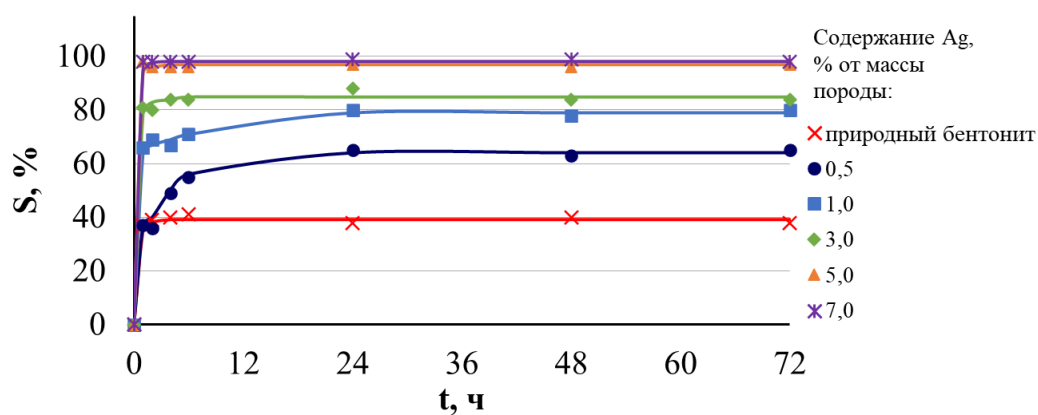


Рисунок 3.25 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном Ag методом II бентоните месторождения 10-й Хутор

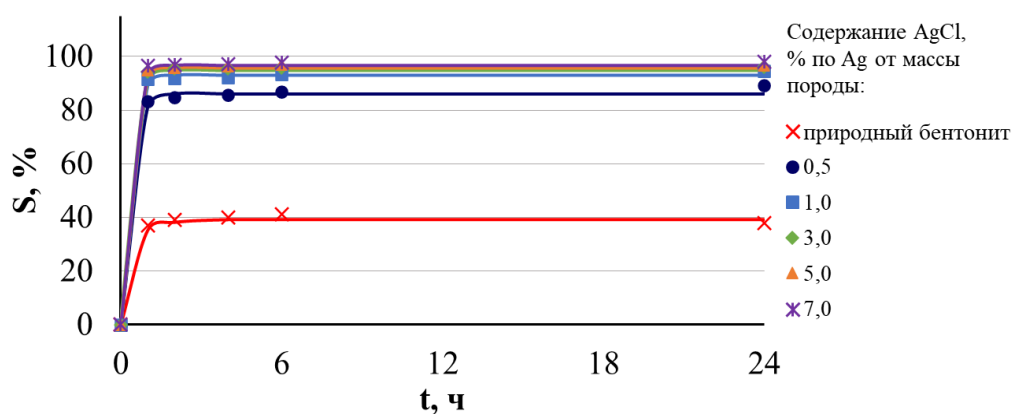


Рисунок 3.26 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом I бентоните месторождения 10-й Хутор

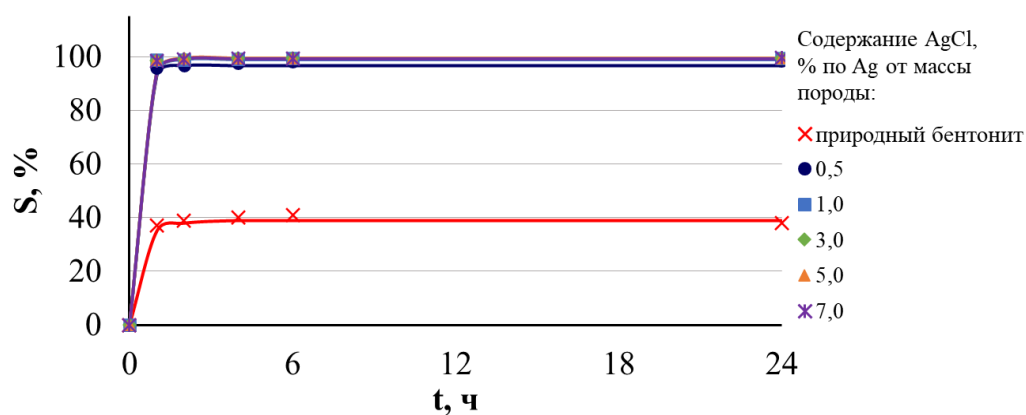


Рисунок 3.27 – Результаты исследования сорбции микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на природном и модифицированном AgCl методом II бентоните месторождения 10-й Хутор

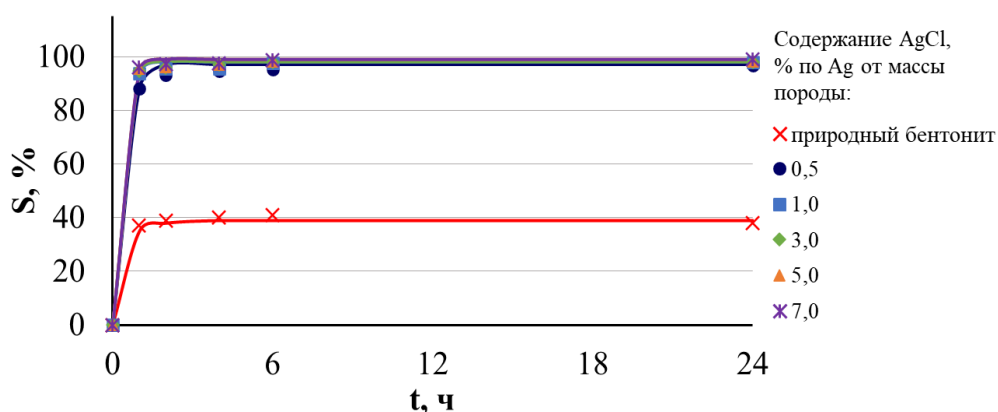


Рисунок 3.28 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном AgCl методом III бентоните месторождения 10-й Хутор

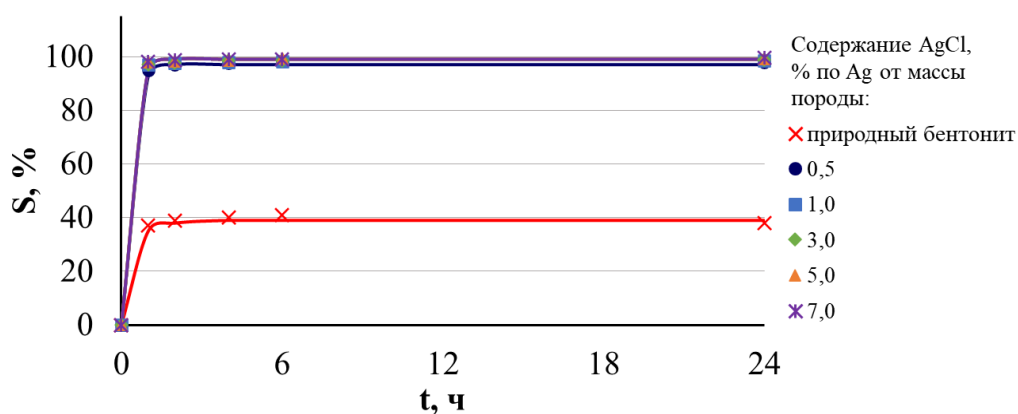


Рисунок 3.29 – Результаты исследования сорбции микроколичеств ^{131}I на природном и модифицированном AgCl методом IV бентоните месторождения 10-й Хутор

Приведённые данные показывают, что сорбционное равновесие на AgCl-содержащих бентонитах достигается быстрее (в течение 1 – 2 часов), чем на Ag-содержащих бентонитах (в течение 1 – 24 часов).

Для каждого образца рассчитаны равновесные S и K_d по средним арифметическим значениям скорости счёта ^{131}I после наступления сорбционного равновесия [133, 139]. Равновесные значения S приведены в таблице 3.2, равновесные значения K_d приведены на рисунке 3.30.

Таблица 3.2 – Равновесные значения S микроколичеств $^{131}\text{I}^-$ на исследованных образцах природных и модифицированных Ag и AgCl бентонитов*

Содержание серебра, % от массы навески породы	Природный бентонит	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
Месторождение	S, %					
Ag, метод I						
Таганское	34±13	46±12	56±12	91±14	91±14	95±14
Даш- Салахлинское	38±13	_*	_*	_*	_*	_*
Зырянское	53±13	_*	_*	_*	_*	_*
10-й Хутор	39±13	33±13	41±12	92±14	91±14	95±14
Ag, метод II						
Таганское	34±13	45±12	37±12	93±14	93±14	95±14
Даш- Салахлинское	38±13	_*	_*	_*	_*	_*
Зырянское	53±13	_*	_*	_*	_*	_*
10-й Хутор	39±13	65±12	80±13	84±13	97±14	98±14
AgCl, метод I						
Таганское	34±13	45±12	68±12	94±14	95±14	93±14
Даш- Салахлинское	38±13	74±13	77±13	91±14	92±14	91±14
Зырянское	53±13	93±14	94±14	96±14	98±14	98±14
10-й Хутор	39±13	86±14	93±14	95±14	96±14	97±14
AgCl, метод II						
Таганское	34±13	80±15	97±14	98±14	97±14	90±14
Даш- Салахлинское	38±13	90±14	91±14	92±14	93±14	93±14
Зырянское	53±13	97±14	97±14	97±14	98±14	98±14
10-й Хутор	39±13	97±14	99±14	99±14	99±14	99±14
AgCl, метод III						
Таганское	34±13	98±14	98±14	98±14	99±14	99±14
Даш- Салахлинское	38±13	86±13	88±13	90±14	92±14	93±14
Зырянское	53±13	95±14	97±14	96±14	96±14	98±14
10-й Хутор	39±13	94±14	96±14	97±14	97±14	98±14
AgCl, метод IV						
Таганское	34±13	99±14	99±14	99±14	99±14	99±14
Даш- Салахлинское	38±13	94±14	93±14	94±14	98±14	97±14
Зырянское	53±13	96±14	95±14	97±14	97±14	98±14
10-й Хутор	39±13	97±14	98±14	98±14	99±14	99±14

* Представленные данные опубликованы в работах:

Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция иодид-ионов на бентонитах различных месторождений, модифицированных хлоридом серебра методом осаждения // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 3 (282). – С. 79-81.

Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбент на основе бентонита месторождения Даш-Салахлинское для фиксации иодид-ионов в ПЗРО // Успехи в химии и химической технологии. – 2024. – Т. 38, № 10 (289). – С. 42-44.

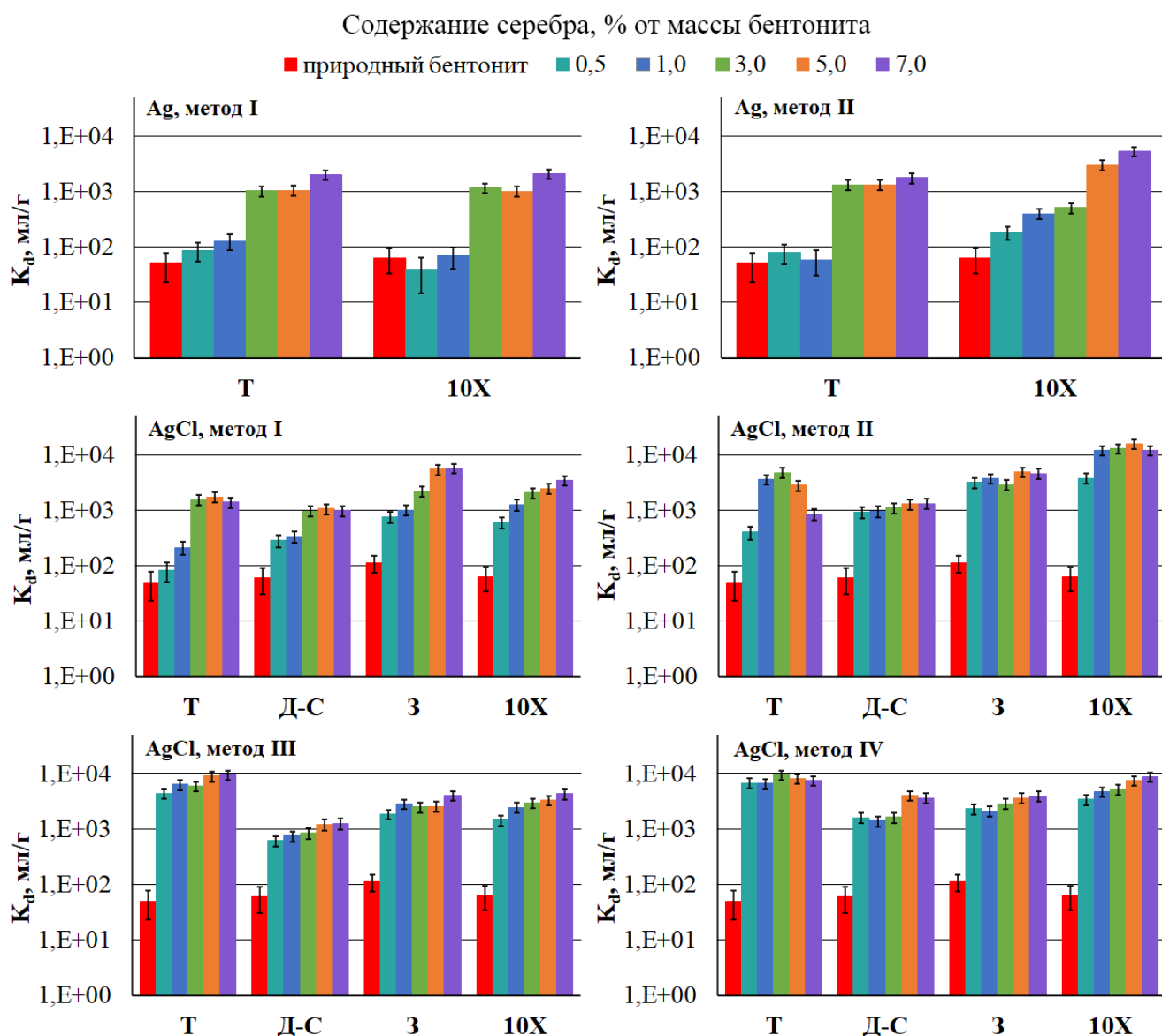


Рисунок 3.30 – Равновесные значения K_d $^{131}\text{I}^-$ на исследованных образцах природных и модифицированных Ag и AgCl бентонитов (Т – бентонит месторождения Таганское, Д-С – бентонит месторождения Даш-Салахлинское, З – бентонит месторождения Зырянское, 10Х – бентонит месторождения 10-й Хутор)

Представленные данные показывают, что модифицирование всех исследованных бентонитов Ag и AgCl приводит к повышению равновесных значений K_d в 10 – 1000 раз в зависимости от содержания, химической формы и метода нанесения серебра. При этом в случае модифицирования AgCl методами I и II при содержаниях серебра 0,5 и 1,0% от массы породы сорбенты на основе щелочноземельных бентонитов 10Х и З характеризуются более высокими

равновесными значениями K_d , чем сорбенты на основе щелочных бентонитов Т и Д-С, что может быть вызвано большей глубиной проникновения серебра в структуру щелочного бентонита при модифицировании и, следовательно, его меньшей доступностью для I^- ввиду наличия частичного отрицательного слоевого заряда бентонита. Сорбенты на основе бентонита 10Х, модифицированные AgCl при минимальном содержании серебра 0,5% вне зависимости от метода нанесения, характеризуются наиболее высокими равновесными значениями $K_d \geq 10^3$ мл/г (соответствует равновесной $S \geq 99\%$). Бентонит 10Х выбран для дальнейшего исследования.

3.2.3. Изотермы сорбции I^- на Ag и AgCl-содержащем бентоните

С целью определения механизмов сорбции I^- на Ag и AgCl-содержащих сорбентах на основе бентонита 10Х построены изотермы сорбции $^{131}I^-$ в дистиллированной воде с носителем при исходной концентрации носителя в жидкой фазе 10^{-5} моль/л, 10^{-4} моль/л, 10^{-3} моль/л, 10^{-2} моль/л. Результаты исследования зависимости сорбции I^- от их исходной концентрации в жидкой фазе на природном и модифицированном бентоните месторождения 10-й Хутор приведены на рисунках 3.31 – 3.54.

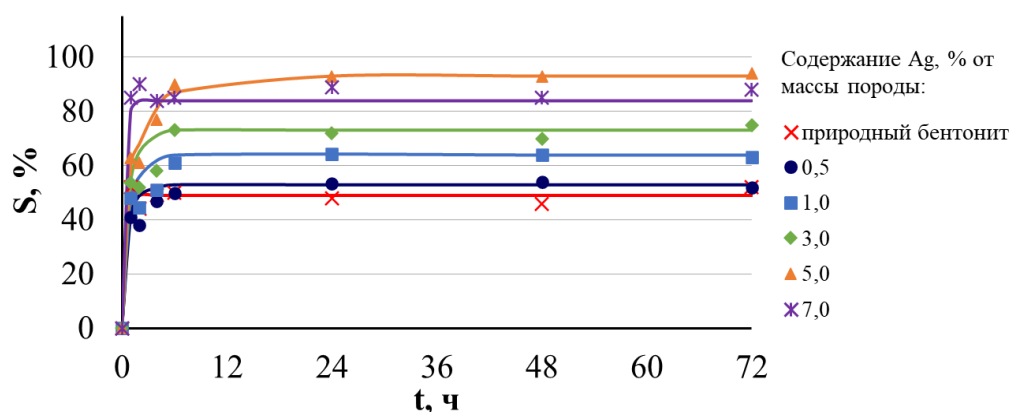


Рисунок 3.31 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом I при исходной концентрации I^- 10^{-5} моль/л

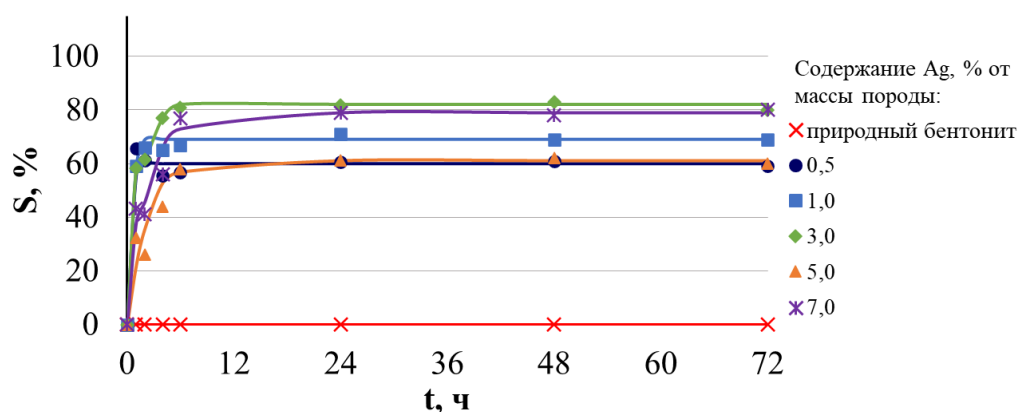


Рисунок 3.32 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом I при исходной концентрации I^- 10^{-4} моль/л

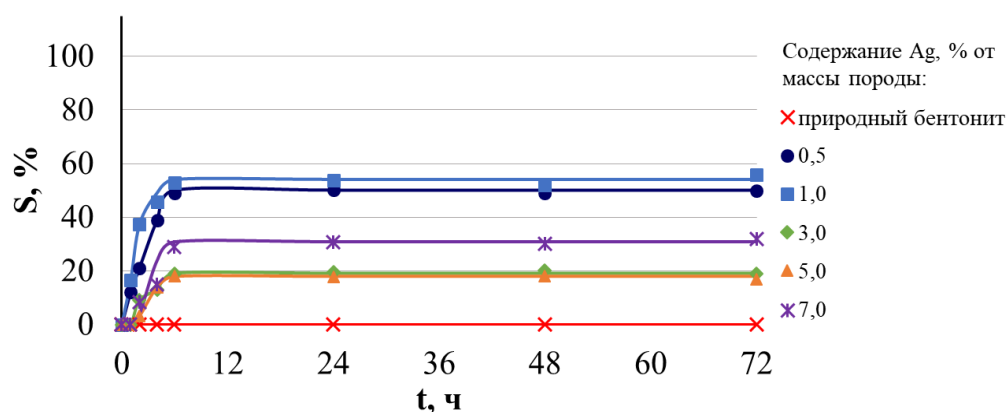


Рисунок 3.33 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом I при исходной концентрации I^- 10^{-3} моль/л

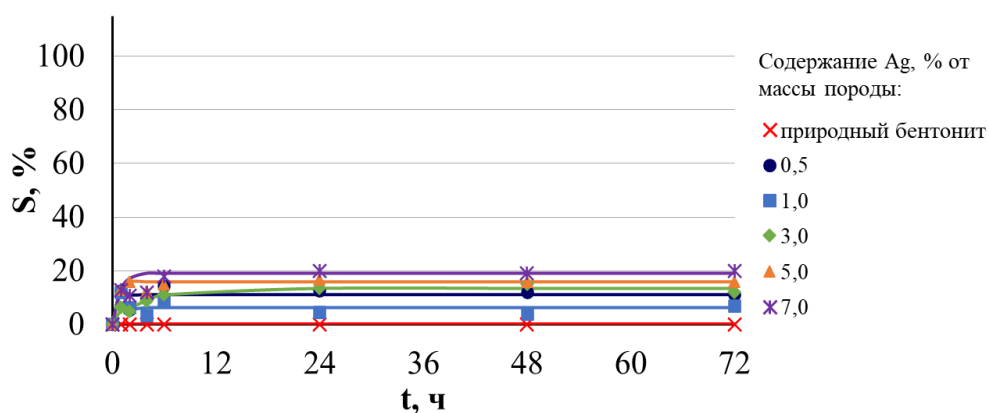


Рисунок 3.34 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом I при исходной концентрации I^- 10^{-2} моль/л

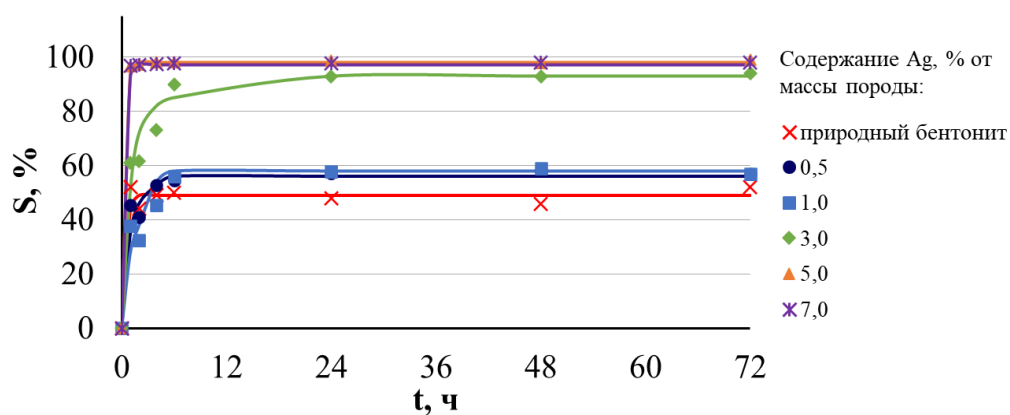


Рисунок 3.35 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом II при исходной концентрации $\text{I}^- 10^{-5}$ моль/л

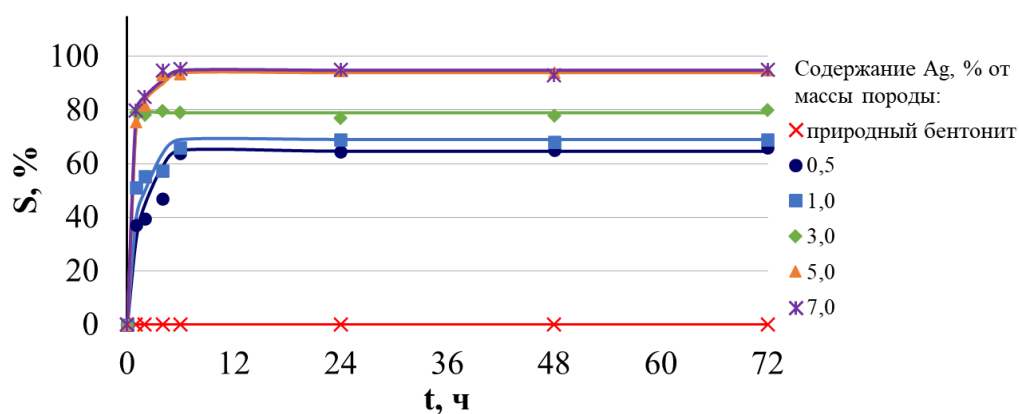


Рисунок 3.36 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом II при исходной концентрации $\text{I}^- 10^{-4}$ моль/л

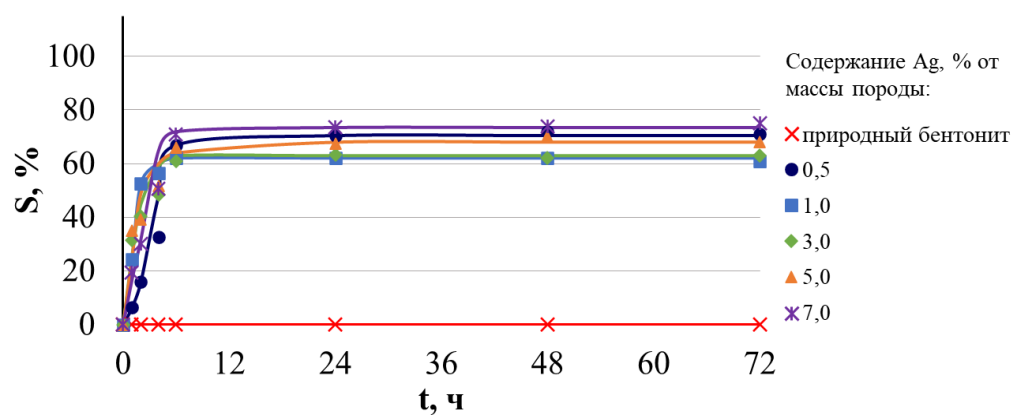


Рисунок 3.37 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом II при исходной концентрации $\text{I}^- 10^{-3}$ моль/л

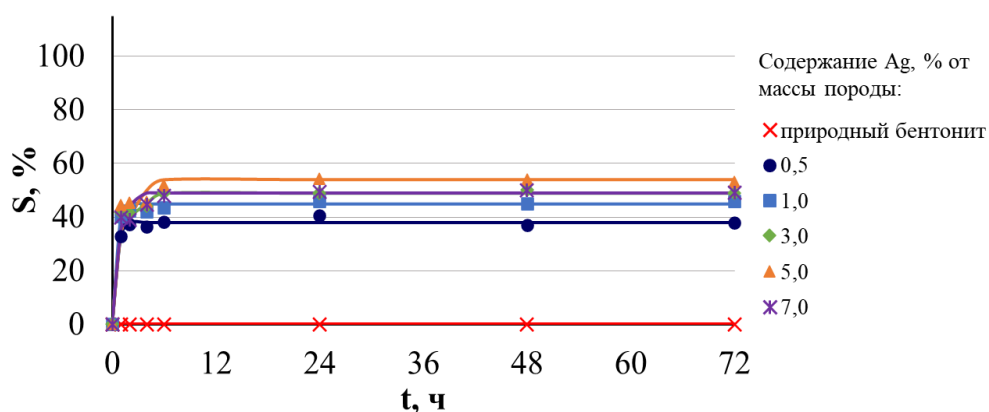


Рисунок 3.38 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag методом II при исходной концентрации $I^- 10^{-2}$ моль/л

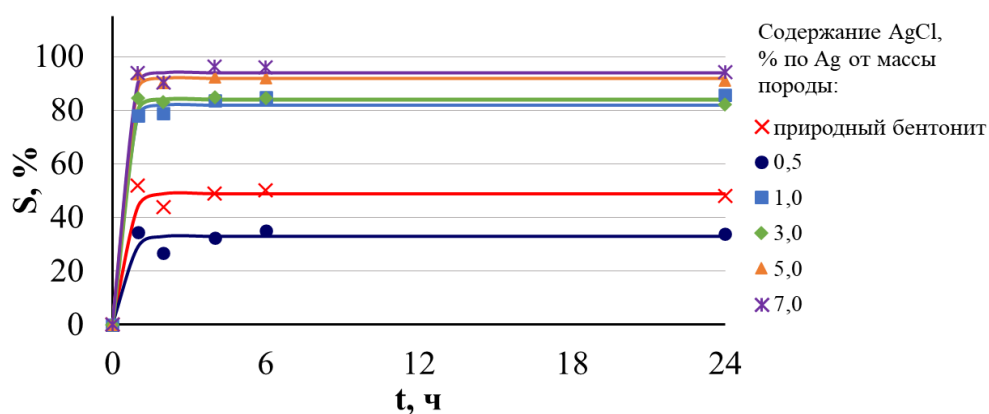


Рисунок 3.39 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I при исходной концентрации $I^- 10^{-5}$ моль/л

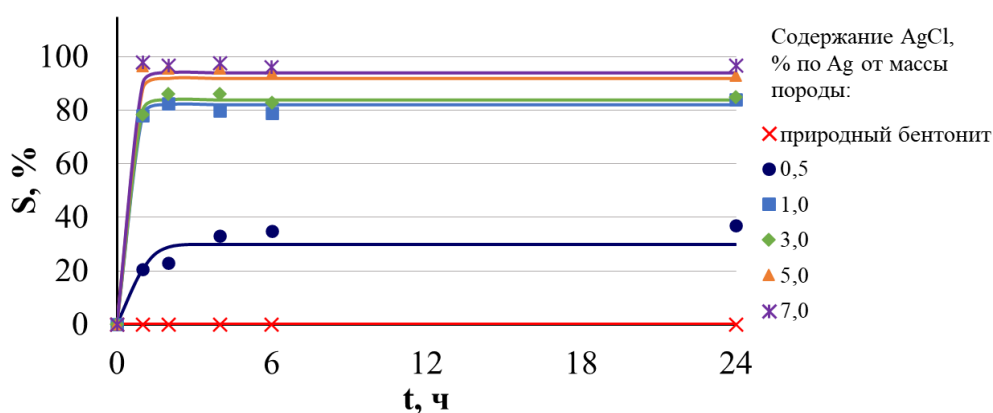


Рисунок 3.40 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I при исходной концентрации $I^- 10^{-4}$ моль/л

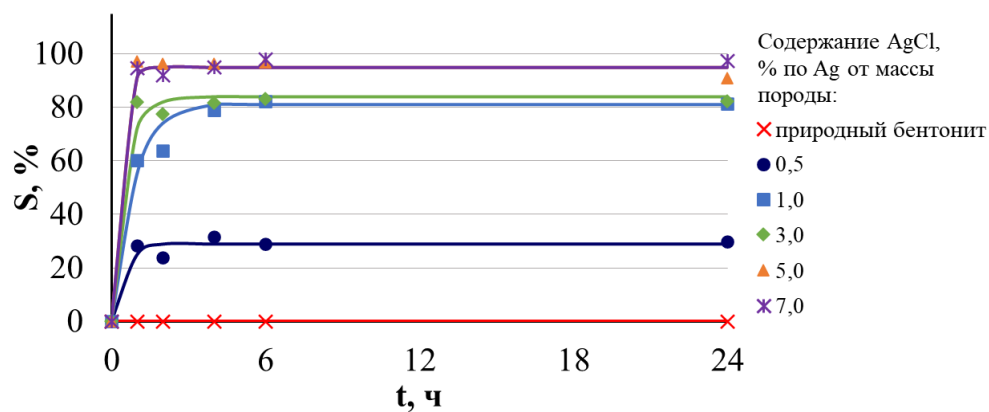


Рисунок 3.41 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном $AgCl$ методом I при исходной концентрации I^- 10^{-3} моль/л

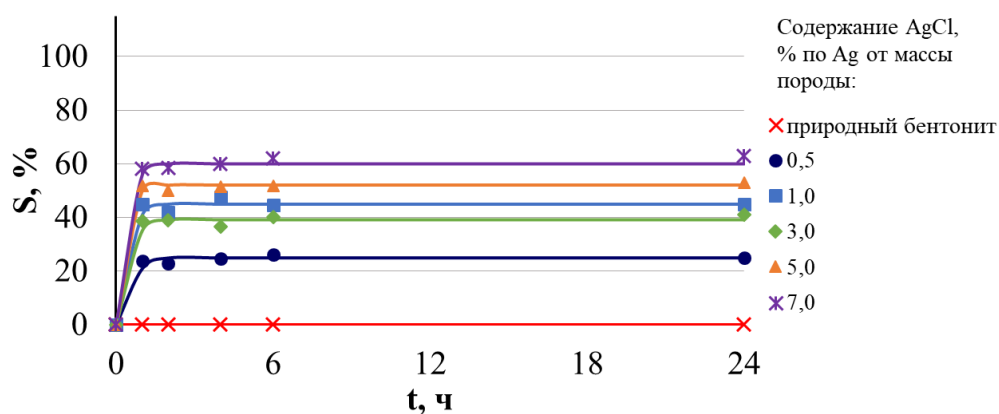


Рисунок 3.42 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном $AgCl$ методом I при исходной концентрации I^- 10^{-2} моль/л

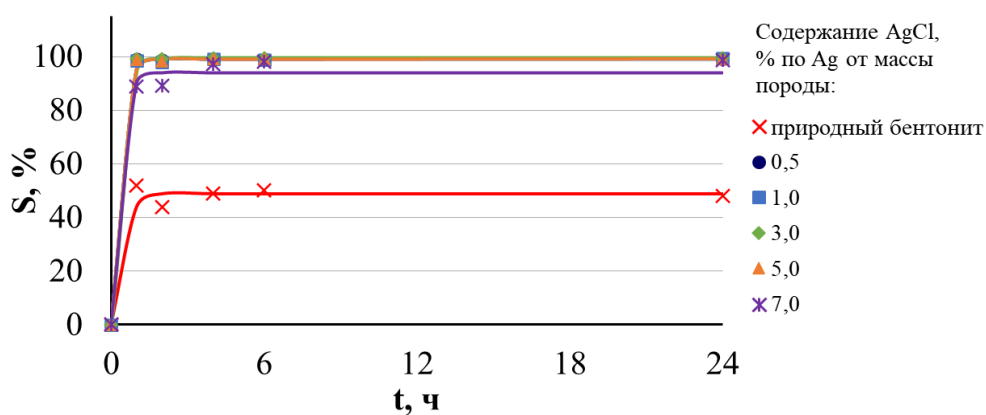


Рисунок 3.43 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном $AgCl$ методом II при исходной концентрации I^- 10^{-5} моль/л

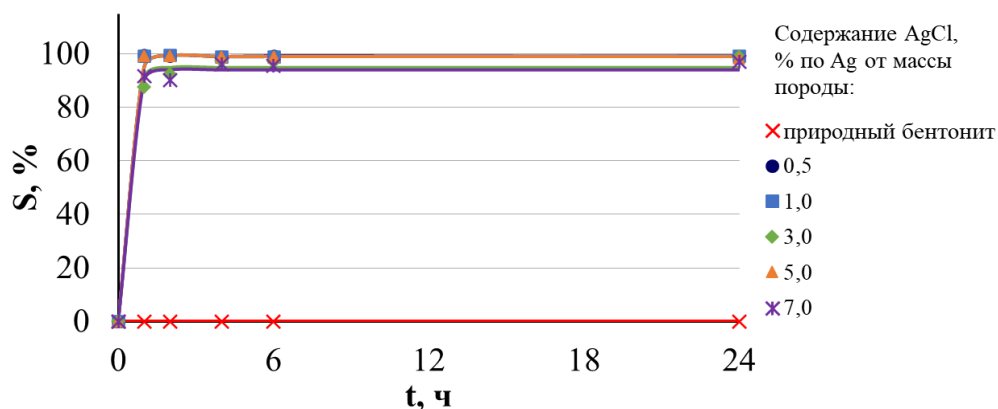


Рисунок 3.44 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II при исходной концентрации $I^- 10^{-4}$ моль/л

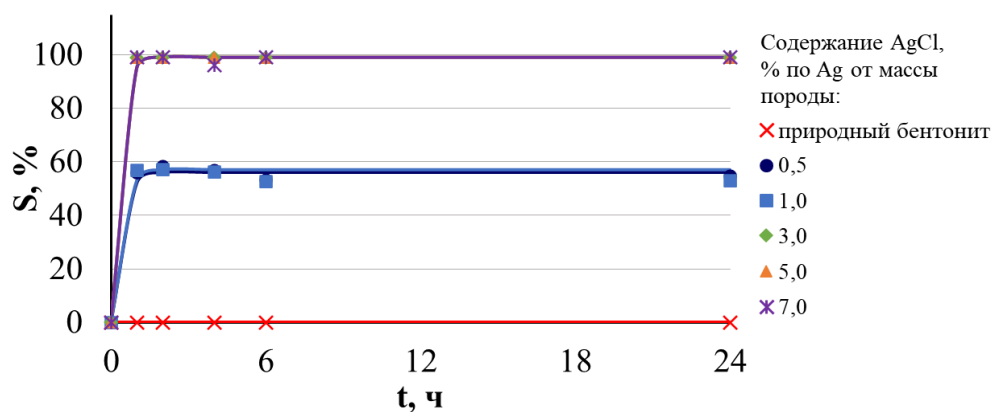


Рисунок 3.45 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II при исходной концентрации $I^- 10^{-3}$ моль/л

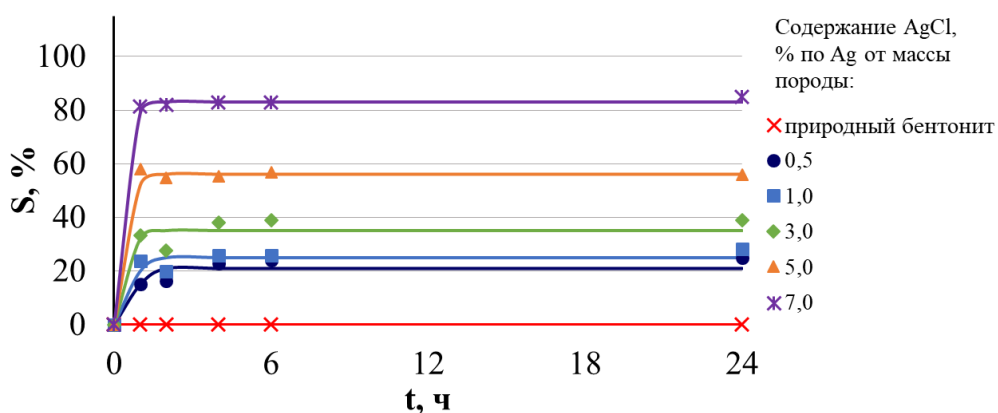


Рисунок 3.46 – Результаты исследования сорбции $^{131}I^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II при исходной концентрации $I^- 10^{-2}$ моль/л

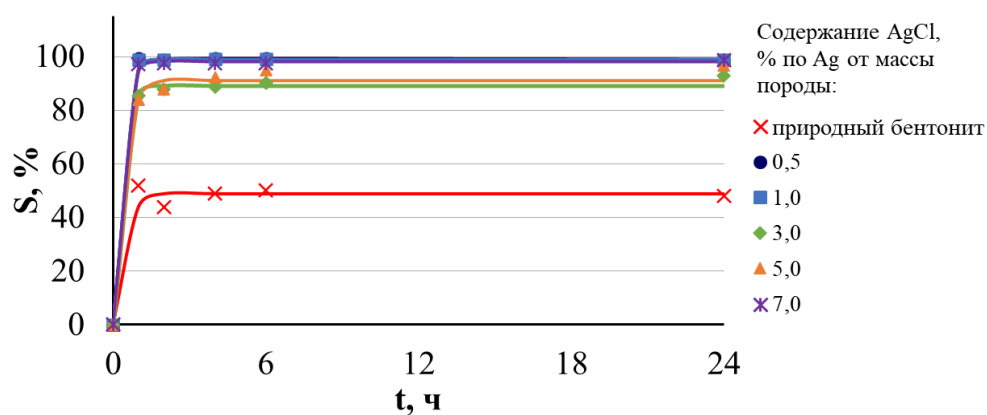


Рисунок 3.47 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III при исходной концентрации I^- 10^{-5} моль/л

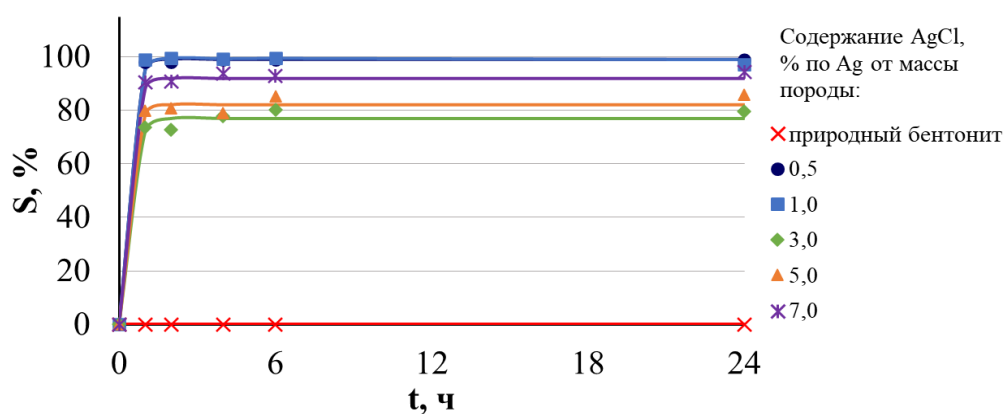


Рисунок 3.48 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III при исходной концентрации I^- 10^{-4} моль/л

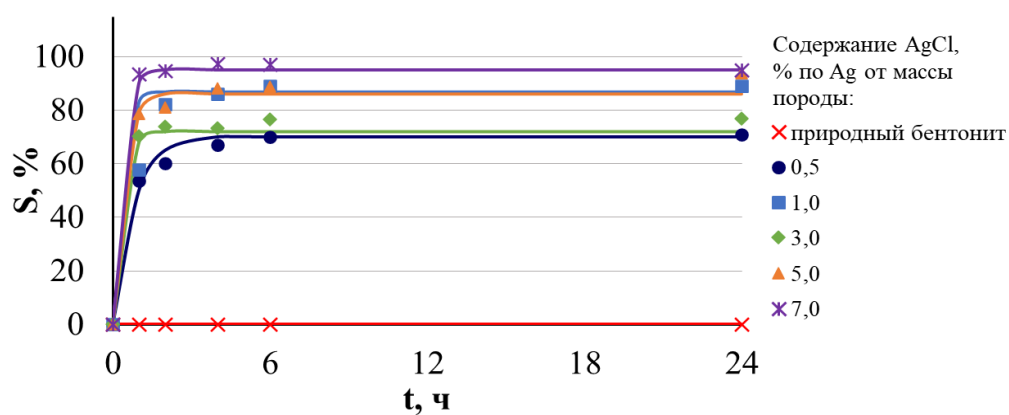


Рисунок 3.49 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III при исходной концентрации I^- 10^{-3} моль/л

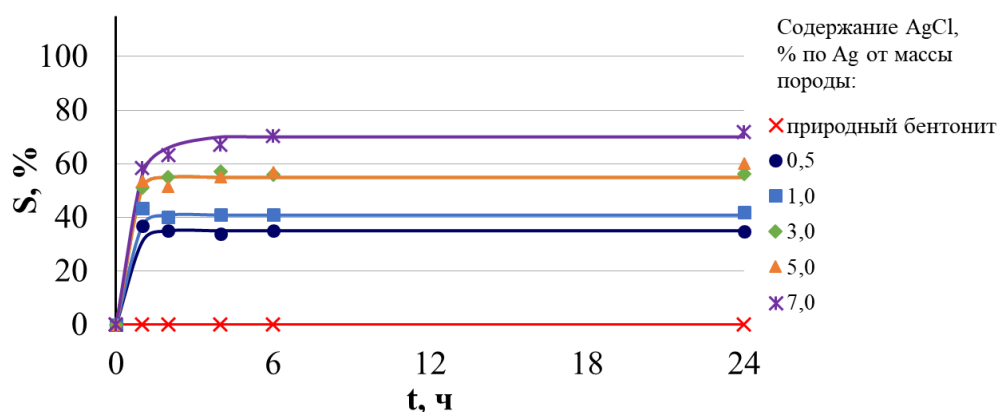


Рисунок 3.50 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III при исходной концентрации I^- 10^{-2} моль/л

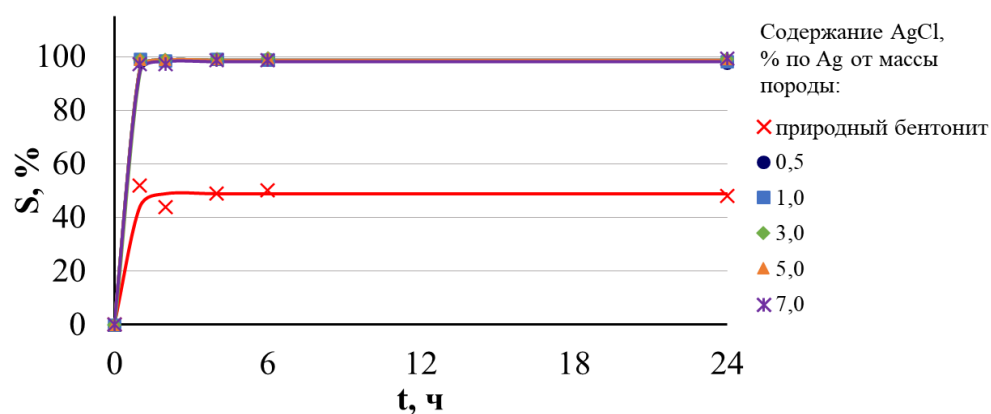


Рисунок 3.51 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV при исходной концентрации I^- 10^{-5} моль/л

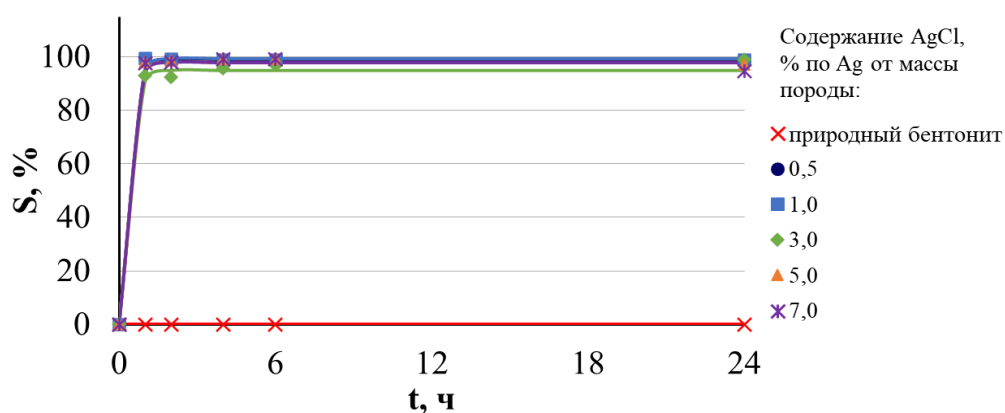


Рисунок 3.52 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV при исходной концентрации I^- 10^{-4} моль/л

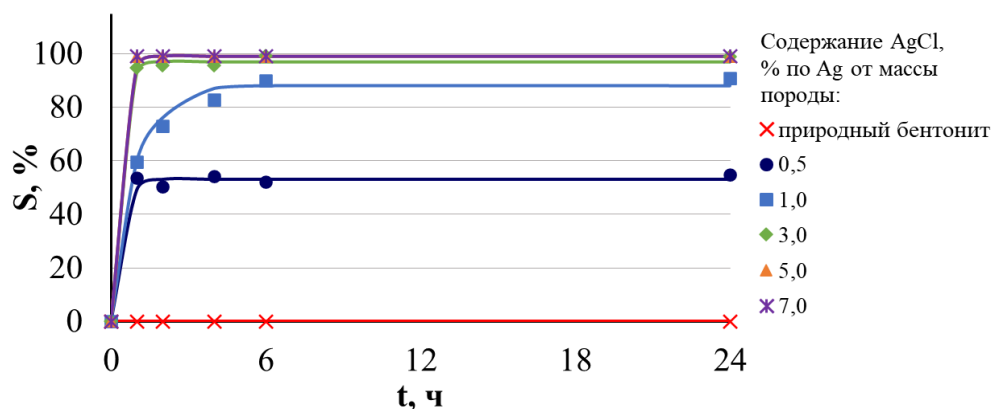


Рисунок 3.53 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV при исходной концентрации I^- 10^{-3} моль/л

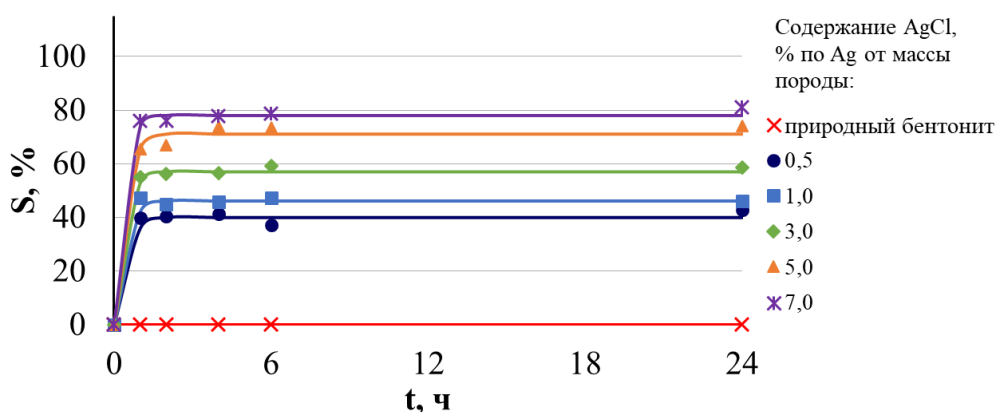


Рисунок 3.54 – Результаты исследования сорбции $^{131}\text{I}^-$ с носителем бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV при исходной концентрации I^- 10^{-2} моль/л

Представленные данные также показывают, что сорбционное равновесие на AgCl -содержащем бентоните в подавляющем большинстве случаев достигается быстрее, чем на Ag -содержащем бентоните.

Для каждого образца рассчитаны равновесные S и K_d по средним арифметическим значениям скорости счёта ^{131}I после наступления сорбционного равновесия. Равновесные степени сорбции I^- на природном и модифицированном бентоните месторождения 10-й Хутор приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Равновесные значения S I^- при различной исходной концентрации I^- в растворе на бентоните месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag и AgCl

Содержание серебра, % от массы навески породы	Природный бентонит	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
C ₀ (I ⁻), моль/л	S, %					
Ag, метод I						
10 ⁻⁵	49±12	53±12	64±12	73±13	93±14	84±13
10 ⁻⁴	0±14	60±12	69±12	82±13	61±12	79±13
10 ⁻³	0±14	50±12	54±12	19±13	18±13	31±13
10 ⁻²	0±14	11±13	6±14	13±13	16±13	19±13
Ag, метод II						
10 ⁻⁵	49±12	56±12	58±12	93±14	98±14	97±14
10 ⁻⁴	0±14	65±12	69±13	79±13	94±14	95±14
10 ⁻³	0±14	71±13	62±12	63±12	68±12	74±13
10 ⁻²	0±14	38±12	45±12	49±12	54±12	49±12
AgCl, метод I						
10 ⁻⁵	49±12	33±12	82±13	84±13	92±14	94±14
10 ⁻⁴	0±14	30±13	74±13	78±13	95±14	97±14
10 ⁻³	0±14	29±13	81±13	81±13	95±14	95±14
10 ⁻²	0±14	25±13	45±12	39±12	52±12	60±13
AgCl, метод II						
10 ⁻⁵	49±12	99±14	99±14	99±14	99±14	94±14
10 ⁻⁴	0±14	99±14	99±14	95±14	99±14	94±14
10 ⁻³	0±14	57±12	57±12	99±14	99±14	98±14
10 ⁻²	0±14	21±13	25±13	35±12	56±12	83±13
AgCl, метод III						
10 ⁻⁵	49±12	99±14	99±14	89±13	91±14	98±14
10 ⁻⁴	0±14	99±14	99±14	77±13	82±13	92±14
10 ⁻³	0±14	70±13	87±14	72±13	86±13	95±14
10 ⁻²	0±14	35±12	41±12	55±12	55±12	70±12
AgCl, метод IV						
10 ⁻⁵	49±12	99±14	99±14	99±14	99±14	98±14
10 ⁻⁴	0±14	99±14	99±14	95±14	98±14	98±14
10 ⁻³	0±14	53±12	88±14	97±14	99±14	99±14
10 ⁻²	0±14	40±12	46±12	57±12	71±13	78±13

Анализируя все приведённые данные по сорбции I^- бентонитом месторождения 10-й Хутор с нанесённым Ag и AgCl из сред с различной

концентрацией Γ , можно сделать следующие выводы. Установлено, что модифицированный Ag бентонит месторождения 10-й Хутор обеспечивает практически полную сорбцию иодид-ионов (равновесная степень сорбции $S \geq 87 \pm 13\%$) в области $C_0(I)$ от микроконцентраций до 10^{-4} М, необходимое количество нанесённого серебра составляет 3% от массы породы для обоих разработанных методов. Модифицированный AgCl бентонит месторождения 10-й Хутор обеспечивает практически полную сорбцию иодид-ионов (равновесная степень сорбции $S \geq 87 \pm 13\%$) в области $C_0(I)$ от микроконцентраций до 10^{-3} М, необходимое количество нанесённого серебра составляет 5% по Ag от массы породы при нанесении методами I и III, 3% по Ag от массы породы при нанесении методом II и 1% по Ag от массы породы при нанесении методом IV.

Для построения изотерм сорбции Γ рассчитаны равновесные концентрации Γ в жидкой фазе $C_{\text{равн.}}$, моль/л и твёрдой фазе $a_{\text{равн.}}$, моль/г. Полученные изотермы линеаризованы в координатах Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитаны коэффициенты детерминации R^2 . Изотермы сорбции Γ на бентоните месторождения 10-й Хутор, модифицированном Ag, приведены на рисунках 3.55 – 3.56.

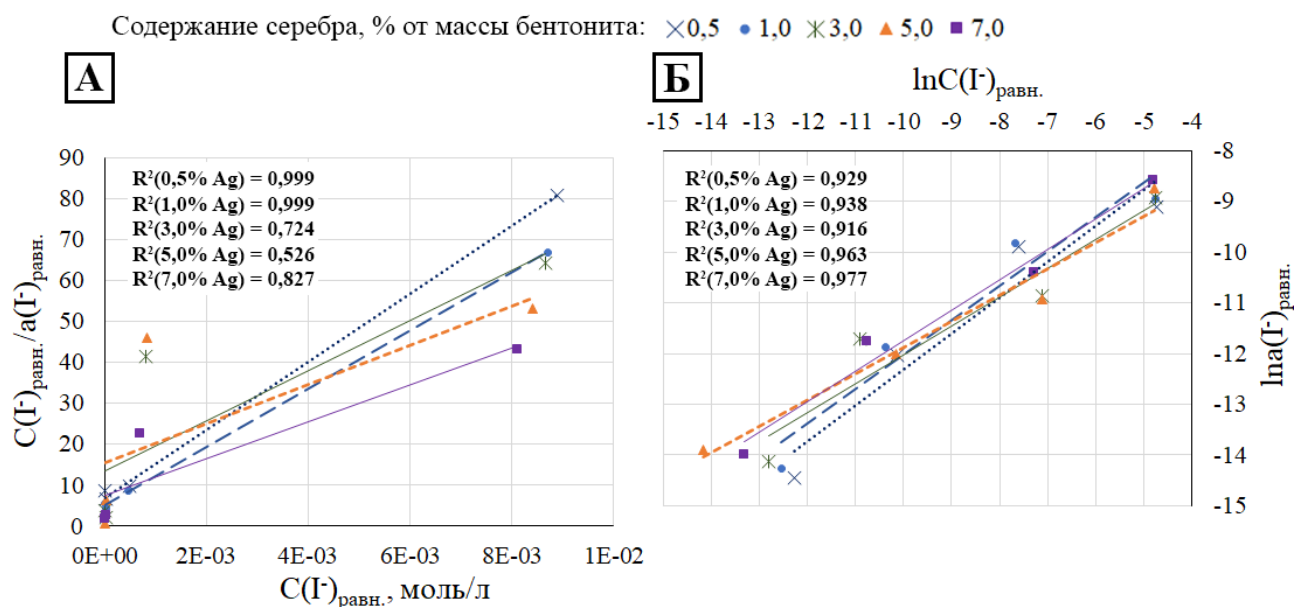


Рисунок 3.55 – Изотермы сорбции Γ на бентоните 10X, модифицированном Ag методом I в координатах Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б)

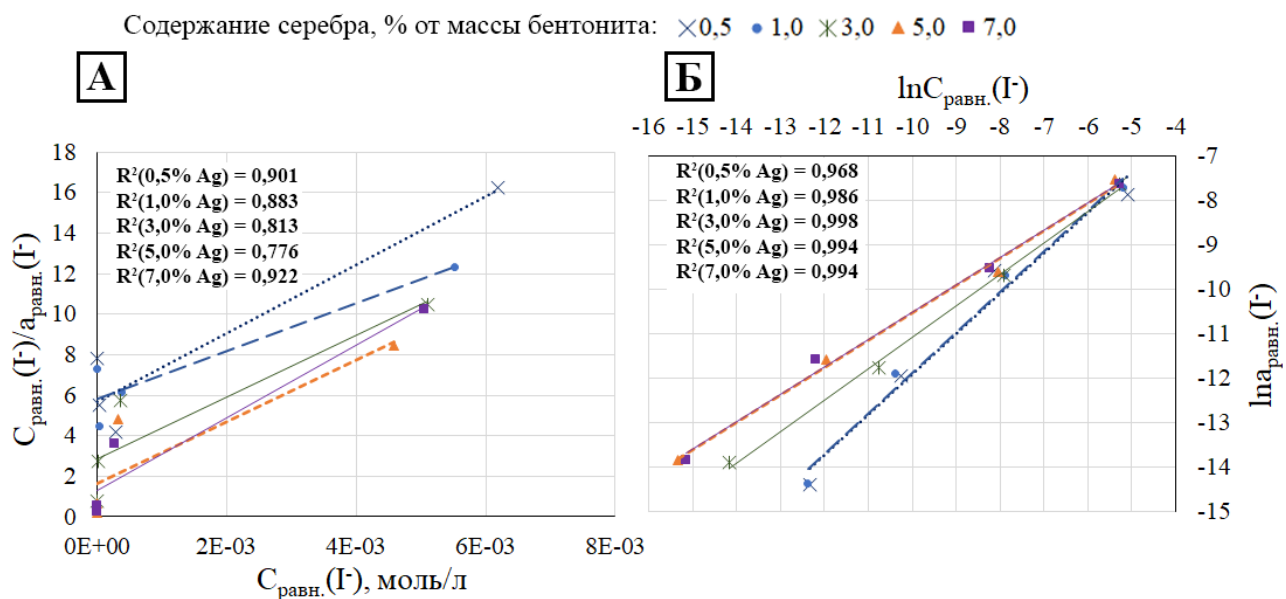


Рисунок 3.56 – Изотермы сорбции Γ^- на бентоните 10X, модифицированном Ag методом II в координатах Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б)

Представленные данные показывают, что сорбция Γ^- на бентоните, модифицированном Ag, с наиболее высокими значениями R^2 (0,968 – 0,998) описывается уравнением Фрейндлиха, что согласуется с описанным в научной литературе механизмом фиксации Γ^- на Ag через стадию реакции Γ^- с плёнкой Ag_2O на поверхности серебра и стадию окисления Ag (окислителями могут служить растворённый в воде кислород или продукты радиолиза воды) с последующей реакцией Γ^- с образовавшимся Ag_2O . Исключениями из данной закономерности является модифицированный методом I бентонит месторождения 10-й Хутор с серебром в количестве 0,5 и 1% от массы породы, сорбция Γ^- на которых протекает согласно уравнению Ленгмюра, что, наоборот, свидетельствует об однородности атомов серебра как сорбционных центров. Однородность атомов серебра может быть объяснена низким содержанием или полным отсутствием Ag_2O вследствие низкой удельной площади поверхности бентонитов, полученных методом I, а также сушкой в восстановительной среде, создаваемой формальдегидом, выделяющимся при разложении непрореагировавших остатков ГМТА.

Изотермы сорбции Γ^- на бентоните месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl, приведены на рисунках 3.57 – 3.60.

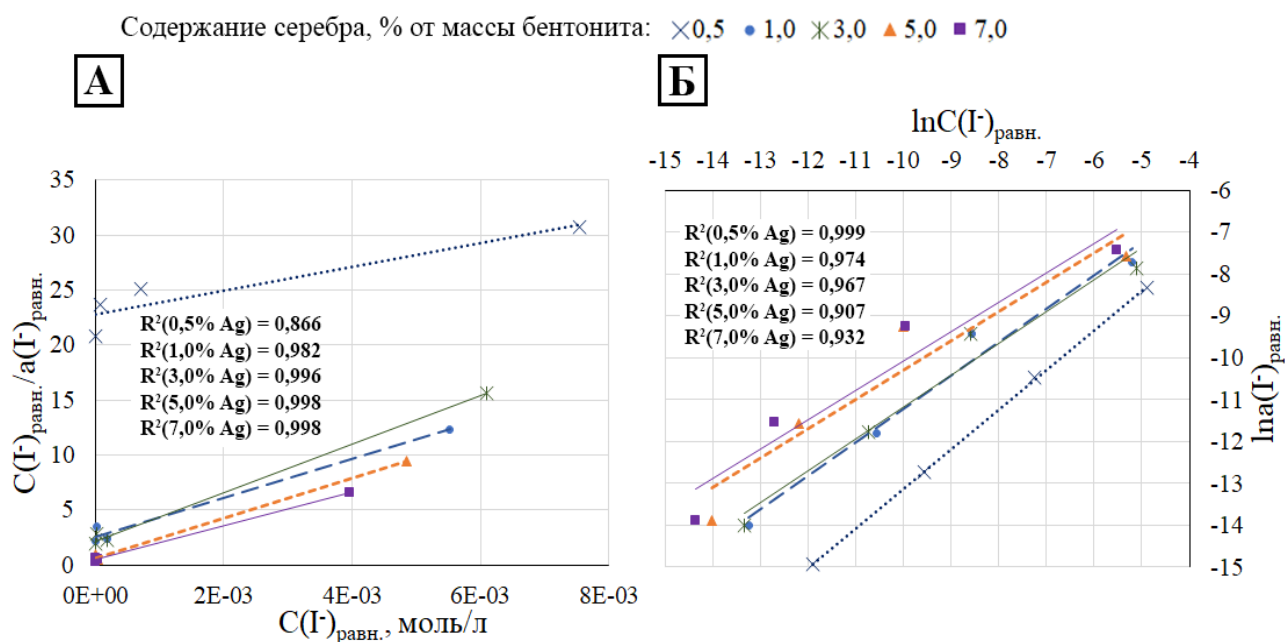


Рисунок 3.57 – Изотермы сорбции Γ^- на бентоните 10Х, модифицированном AgCl методом I в координатах Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б)

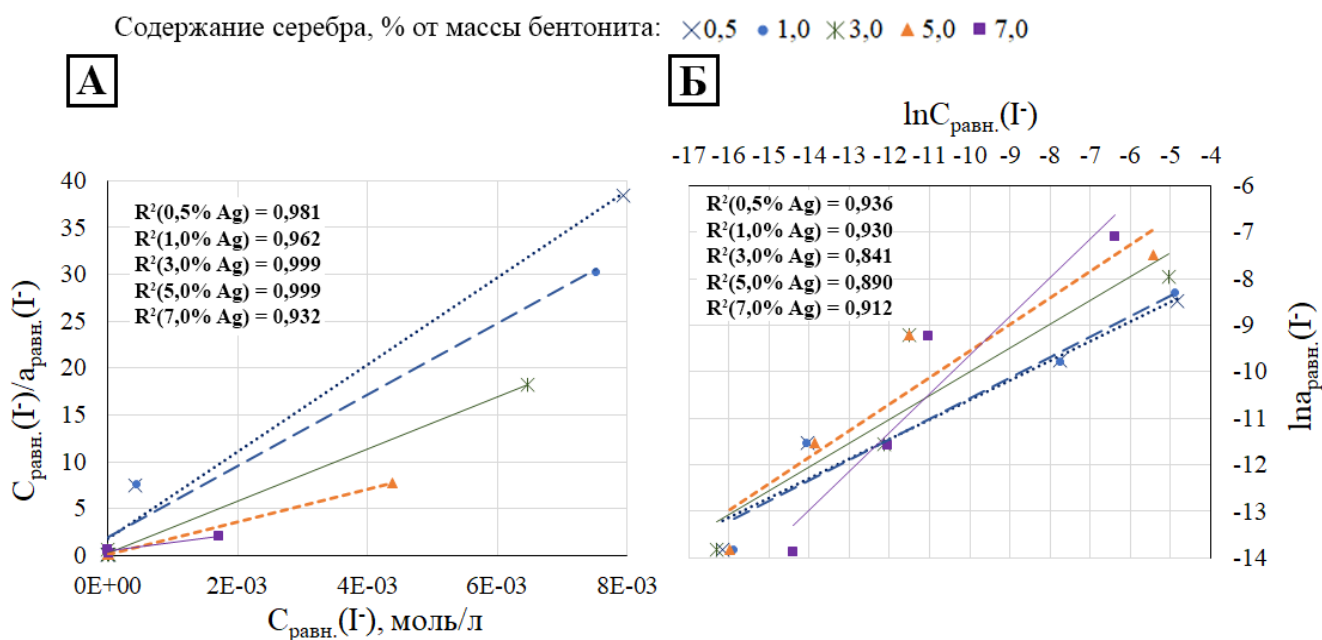


Рисунок 3.58 – Изотермы сорбции Γ^- на бентоните 10Х, модифицированном AgCl методом II в координатах Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б)

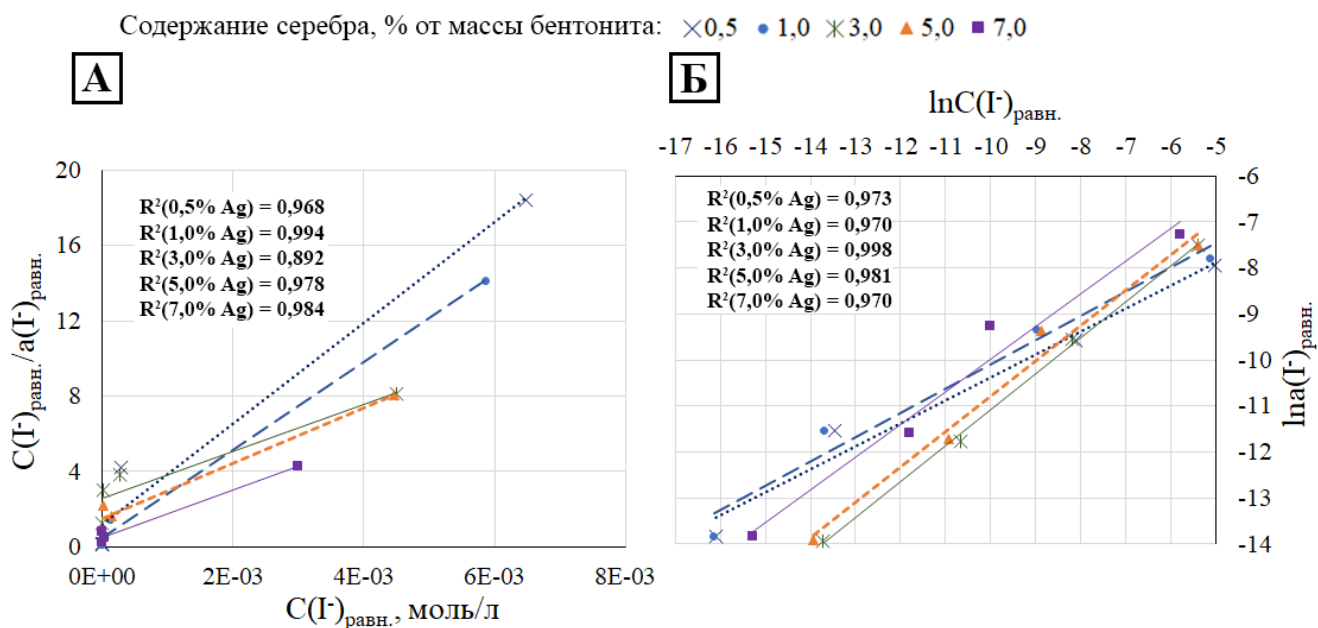


Рисунок 3.59 – Изотермы сорбции I^- на бентоните 10X, модифицированном AgCl методом III в координатах Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б)

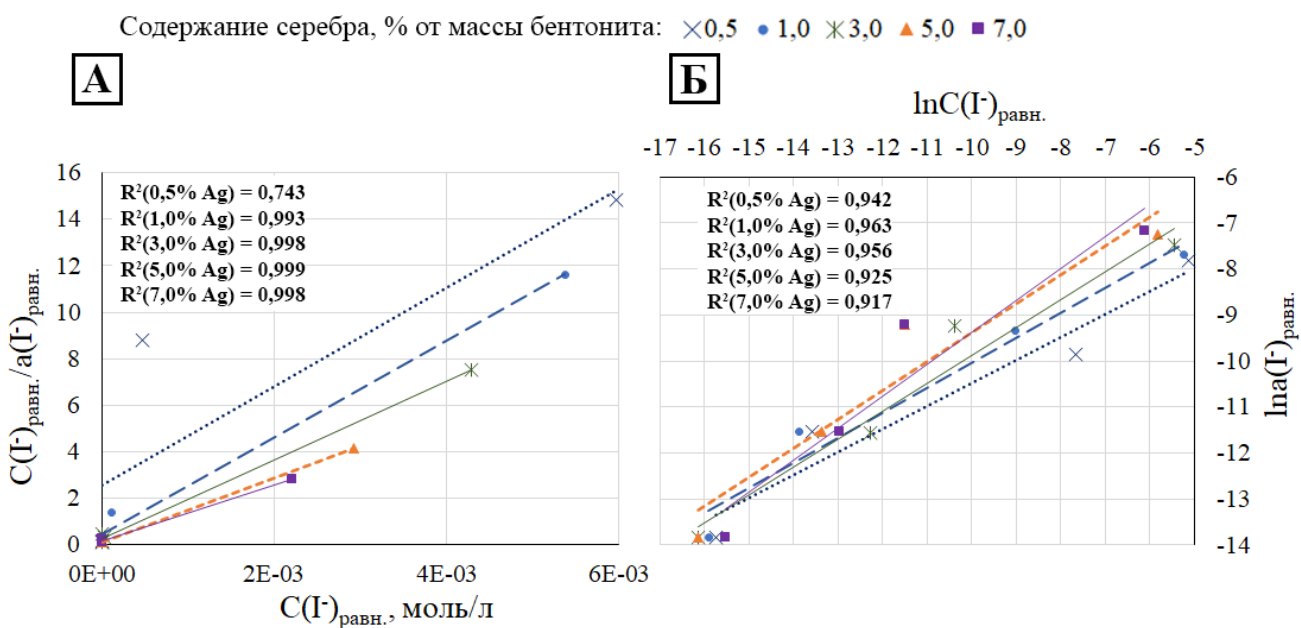


Рисунок 3.60 – Изотермы сорбции I^- на бентоните 10X, модифицированном AgCl методом IV в координатах Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б)

Согласно представленным на рисунках данным, сорбция I^- на бентоните, модифицированном AgCl методами I, II и IV, с наиболее высокими значениями R^2 (0,932 – 0,999) описывается уравнением Ленгмюра, что свидетельствует об

однородности всех атомов Ag как сорбционных центров и, следовательно, об отсутствии в составе модифицированного бентонита иных химических форм серебра, кроме AgCl, а также подтверждает описанный в научной литературе механизм фиксации I⁻ на AgCl за счёт обменной реакции с образованием AgI. Исключениями из данной закономерности являются образцы бентонита с AgCl в количестве 0,5% по серебру от массы породы, нанесённым методами I и IV, сорбция I⁻ на которых описывается уравнением Фрейндлиха, что, напротив, свидетельствует о неоднородности атомов серебра как сорбционных центров. Это может быть вызвано содержанием некоторого количества нанесённого серебра не в составе частиц AgCl на поверхности бентонита, а в виде менее доступных межслоевых катионов Ag⁺, при этом в случае больших содержаний AgCl доля серебра в виде межслоевых катионов становится незначительной и не влияет на изотерму сорбции.

В свою очередь сорбция I⁻ на бентоните месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III, описывается преимущественно уравнением Фрейндлиха, что также свидетельствует о неоднородности атомов серебра как сорбционных центров. В случае данного метода нанесения хлорида серебра отмеченная неоднородность может быть вызвана неполным переводом нанесённого металлического серебра в форму AgCl вследствие того, что остатки щёлочи после нанесения серебра вызывают гидролиз катионов-окислителей Fe³⁺, таким образом, серебро на бентоните содержится как в форме AgCl, так и в форме Ag, которая, как уже отмечено выше, труднее вступает в реакцию с I⁻.

3.2.4. Исследование зависимости сорбции иодид-ионов на бентоните с хлоридом серебра от концентрации посторонних ионов и pH среды

Для определения селективности по отношению к I⁻ выбраны сорбенты, характеризующиеся наиболее высокой сорбционной способностью, на основе бентонита 10X, содержащие AgCl. Селективность сорбентов определена при изучении сорбции стабильного I⁻ при C₀(I⁻) = 10⁻³ моль/л из следующих сред:

- Дистиллированная вода
- Модельный раствор подземной воды участка «Енисейский» (далее – НКМ) ($I_C = 4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л): $1,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л Na^+ , $1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л K^+ , $1,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л Mg^{2+} , $5,99 \cdot 10^{-4}$ моль/л Ca^{2+} , $7,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л Cl^- , $7,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л SO_4^{2-} , $1,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л HCO_3^- [146, 147];
- раствор KCl ($I_C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л);
- раствор K_2SO_4 ($I_C = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л);
- раствор H_2SO_4 с pH = 2
- раствор $Ca(OH)_2$ с pH = 9

Результаты исследования зависимости сорбции Γ от концентрации различных посторонних ионов на природном и модифицированном AgCl бентоните приведены на рисунках 3.61 – 3.84.

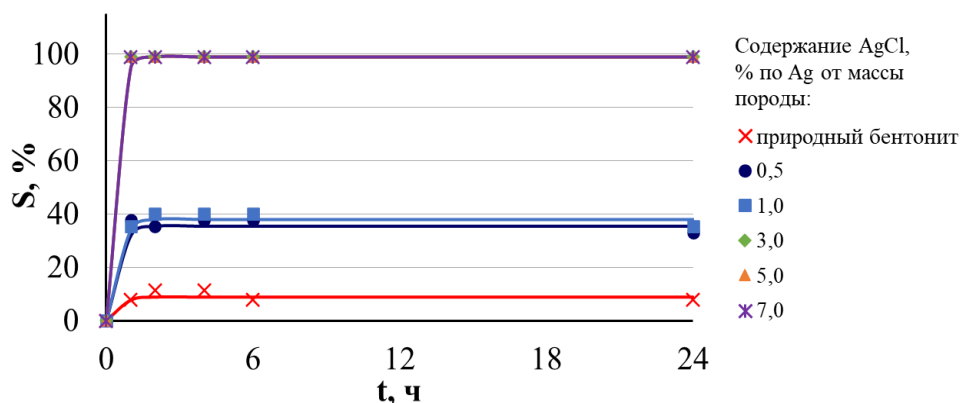


Рисунок 3.61 – Результаты исследования сорбции I^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I, из дистиллированной воды

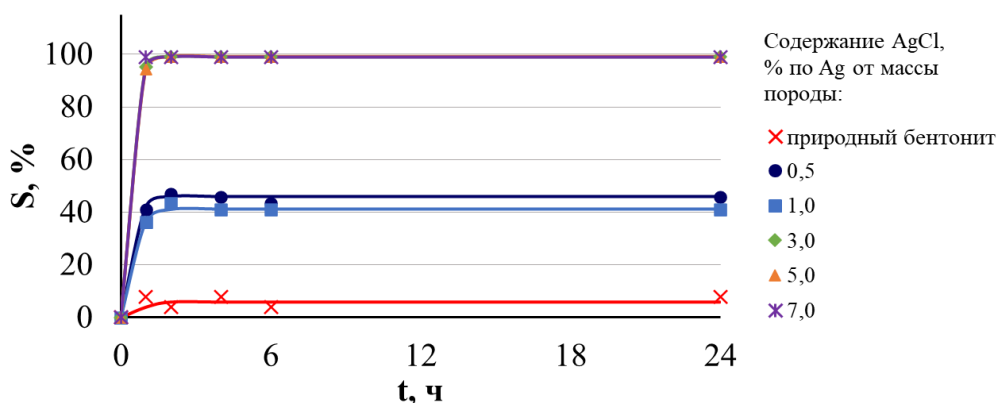


Рисунок 3.62 – Результаты исследования сорбции I^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I, из НКМ

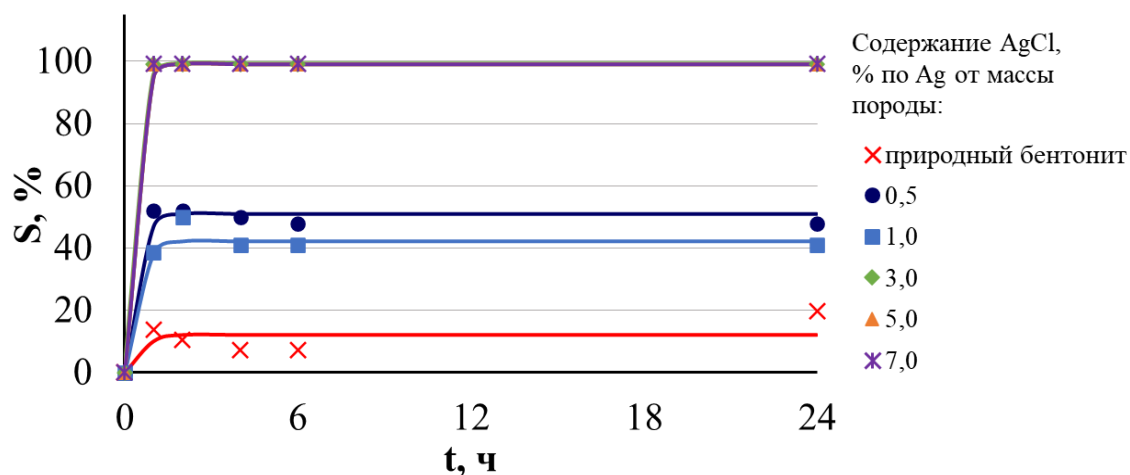


Рисунок 3.63 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I, из раствора KCl

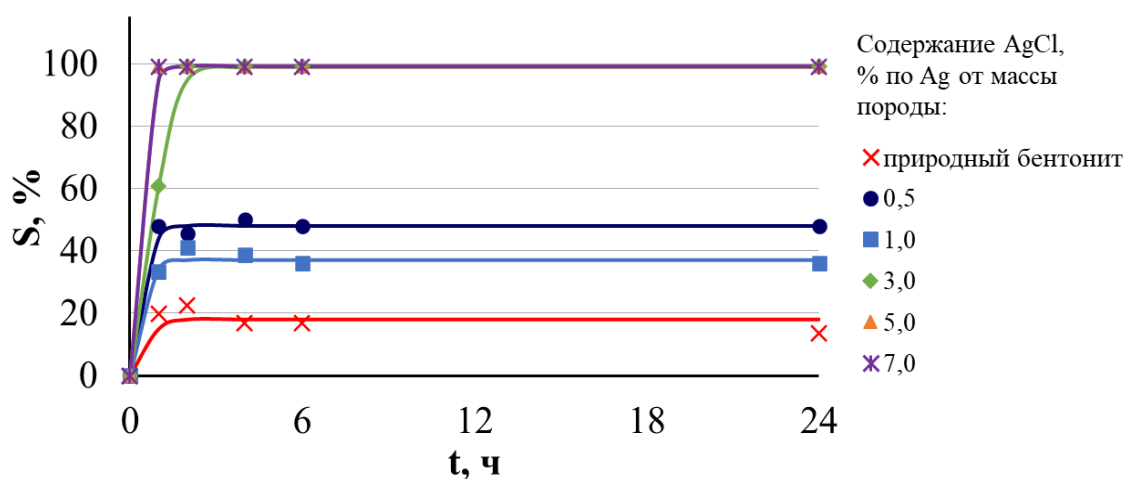


Рисунок 3.64 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I, из раствора K_2SO_4

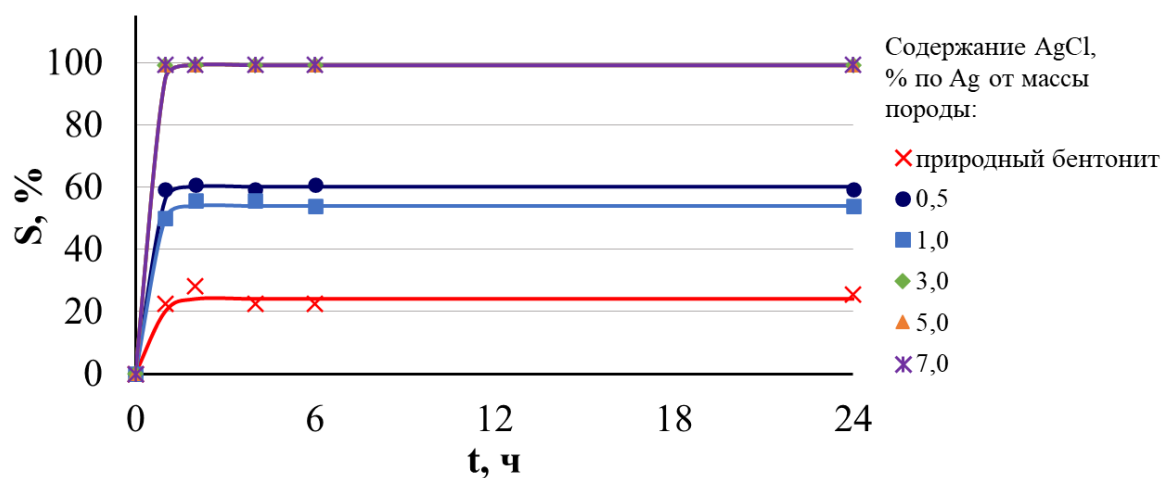


Рисунок 3.65 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I, из раствора H_2SO_4 с $pH = 2$

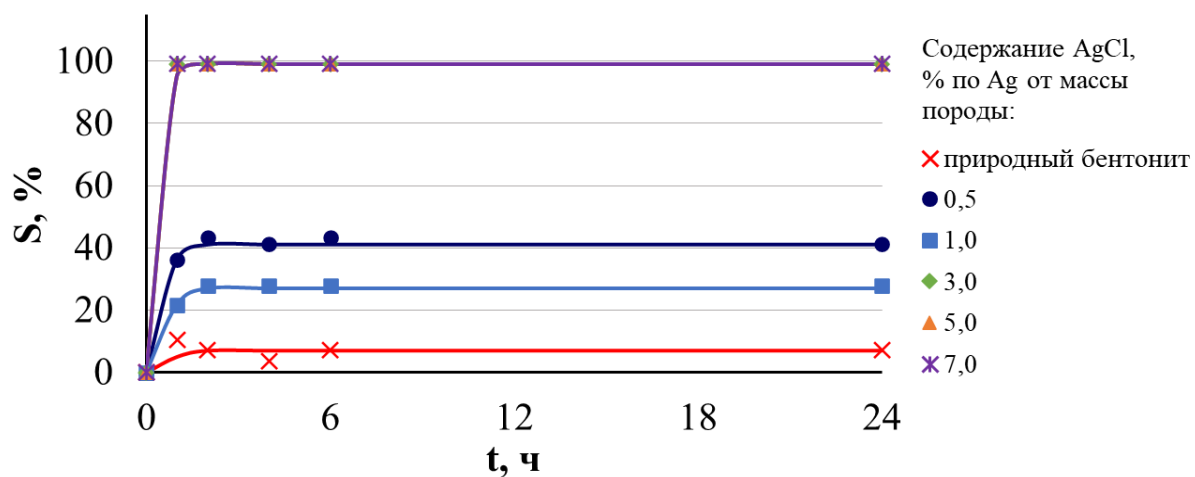


Рисунок 3.66 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом I, из раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с pH = 9

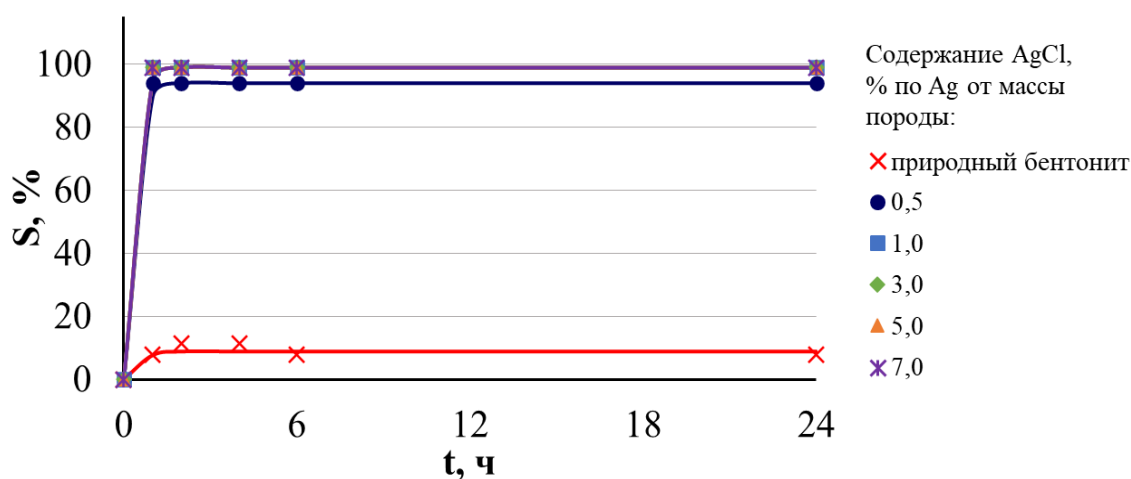


Рисунок 3.67 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II, из дистиллированной воды

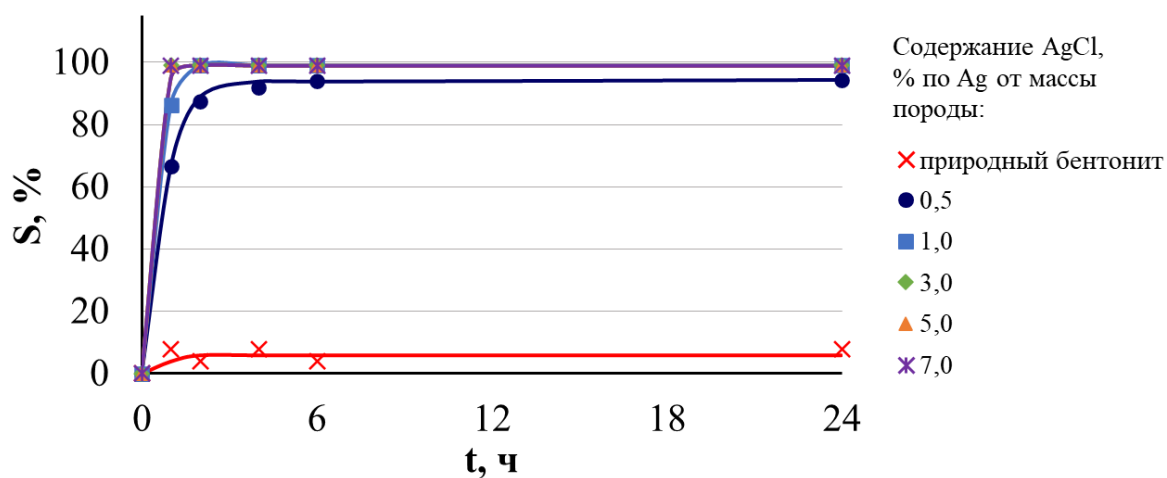


Рисунок 3.68 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II, из НКМ

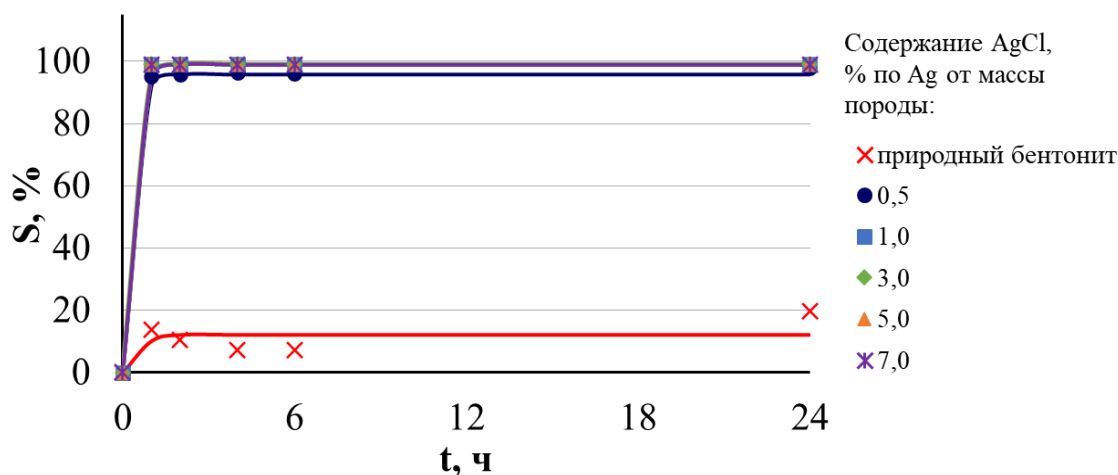


Рисунок 3.69 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II, из раствора KCl

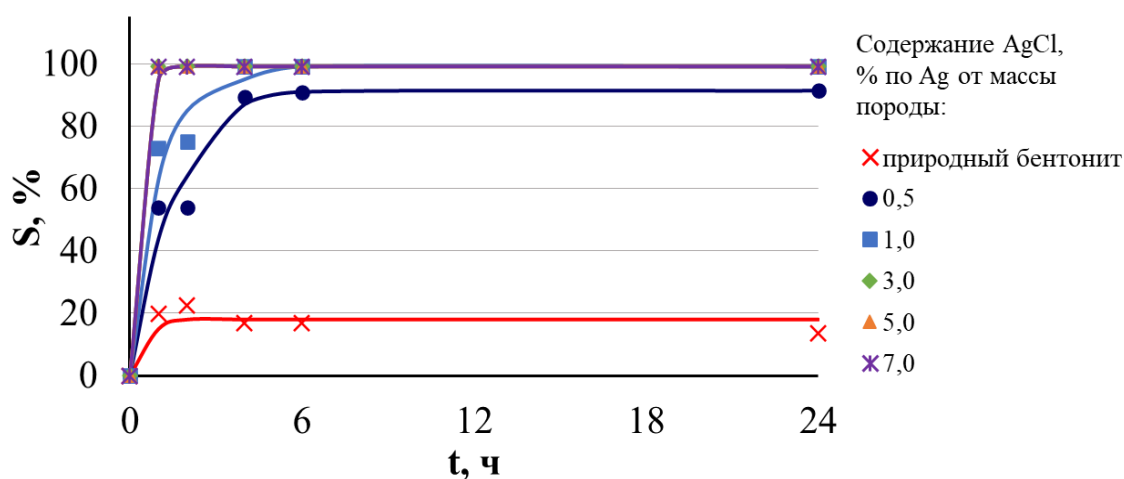


Рисунок 3.70 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II, из раствора K_2SO_4

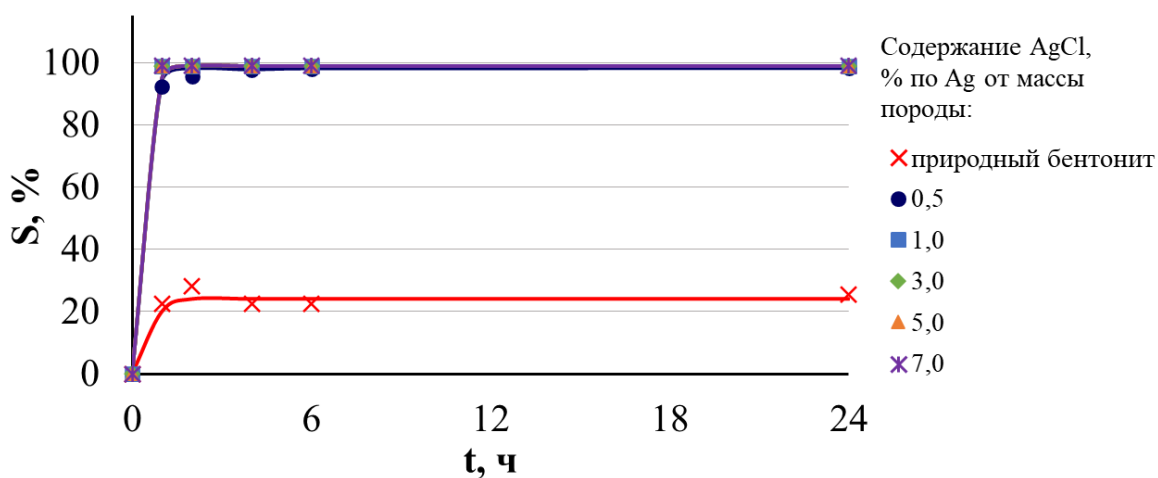


Рисунок 3.71 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II, из раствора H_2SO_4 с pH = 2

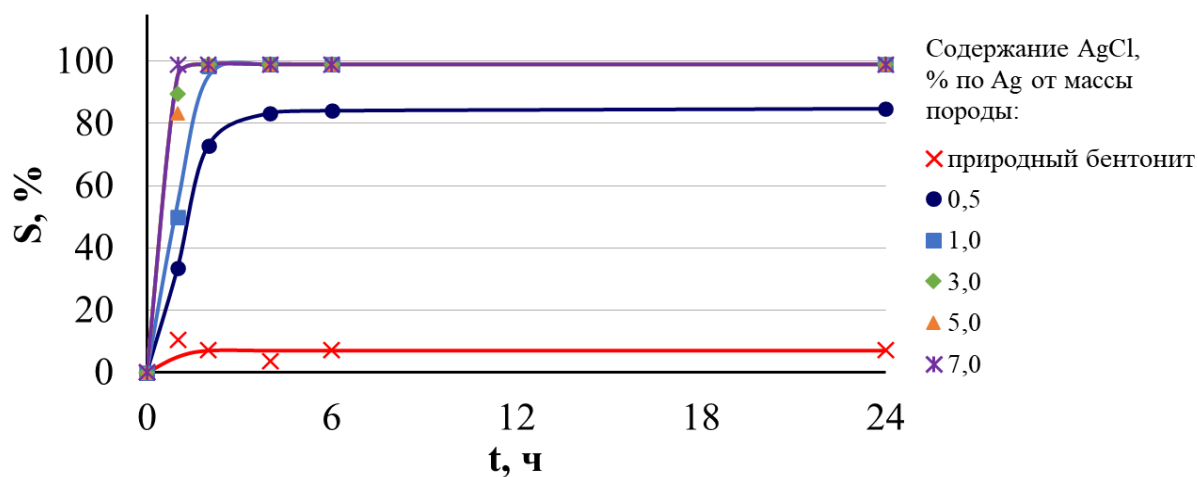


Рисунок 3.72 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом II, из раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $\text{pH} = 9$

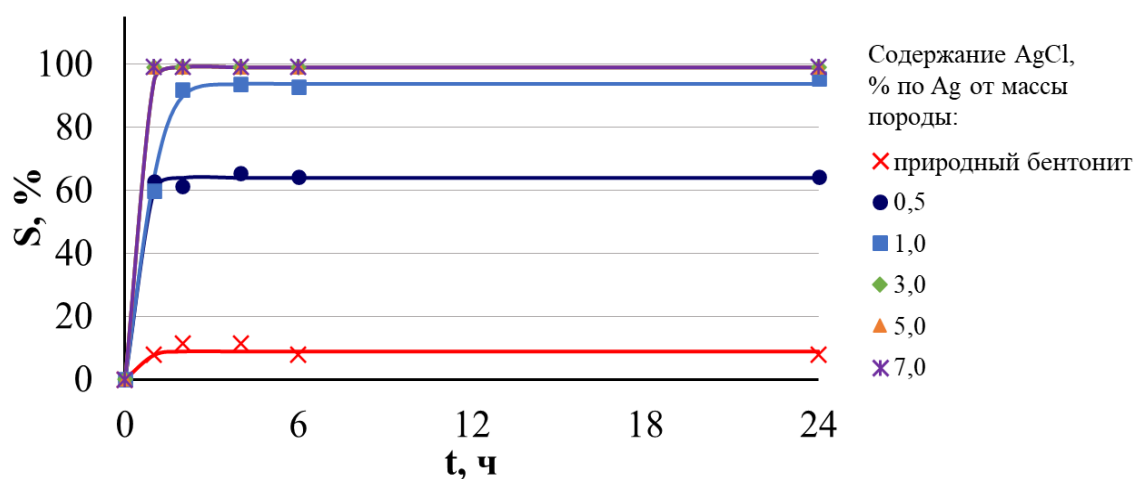


Рисунок 3.73 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III, из дистиллированной воды

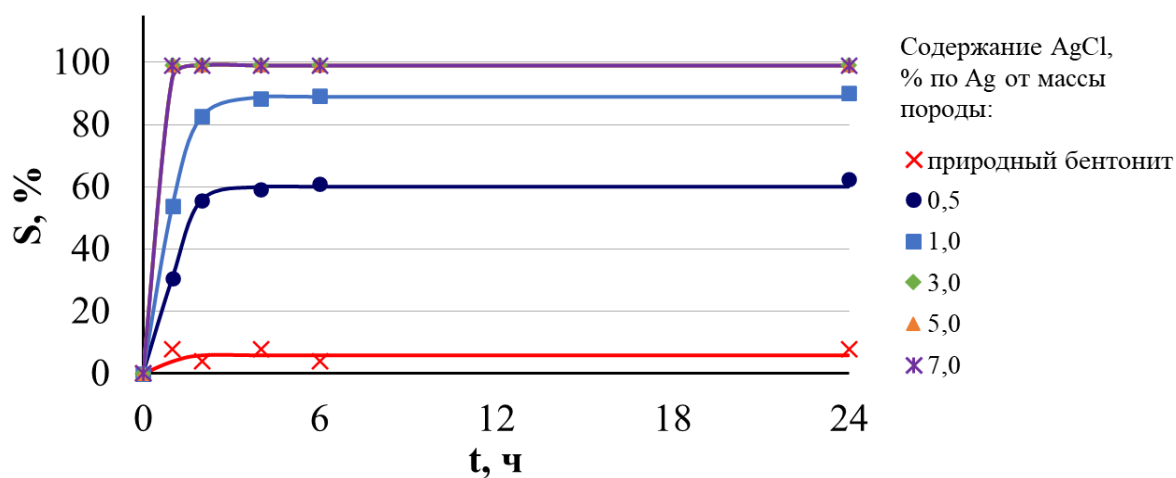


Рисунок 3.74 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III, из НКМ

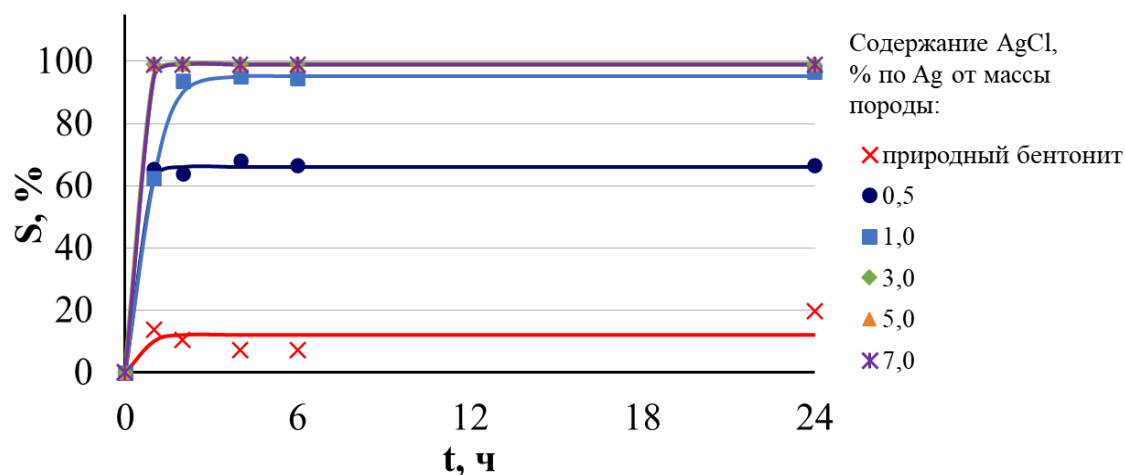


Рисунок 3.75 – Результаты исследования сорбции I^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III, из раствора KCl

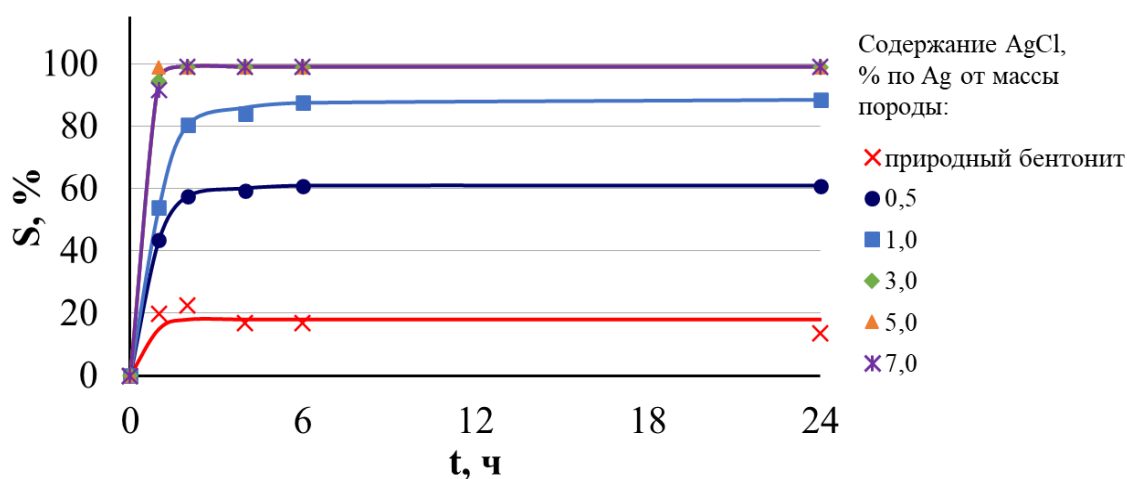


Рисунок 3.76 – Результаты исследования сорбции I^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III, из раствора K_2SO_4

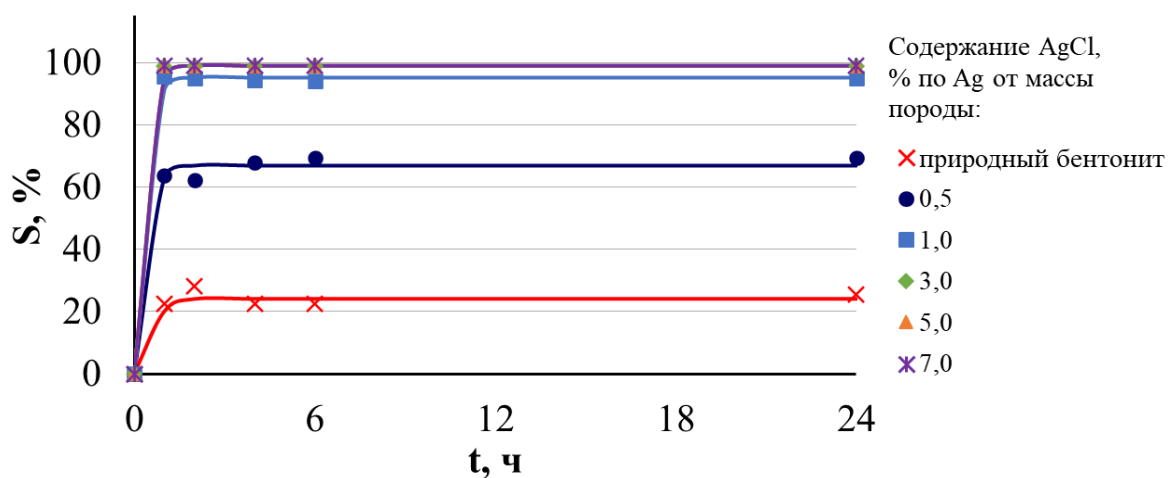


Рисунок 3.77 – Результаты исследования сорбции I^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III, из раствора H_2SO_4 с pH = 2

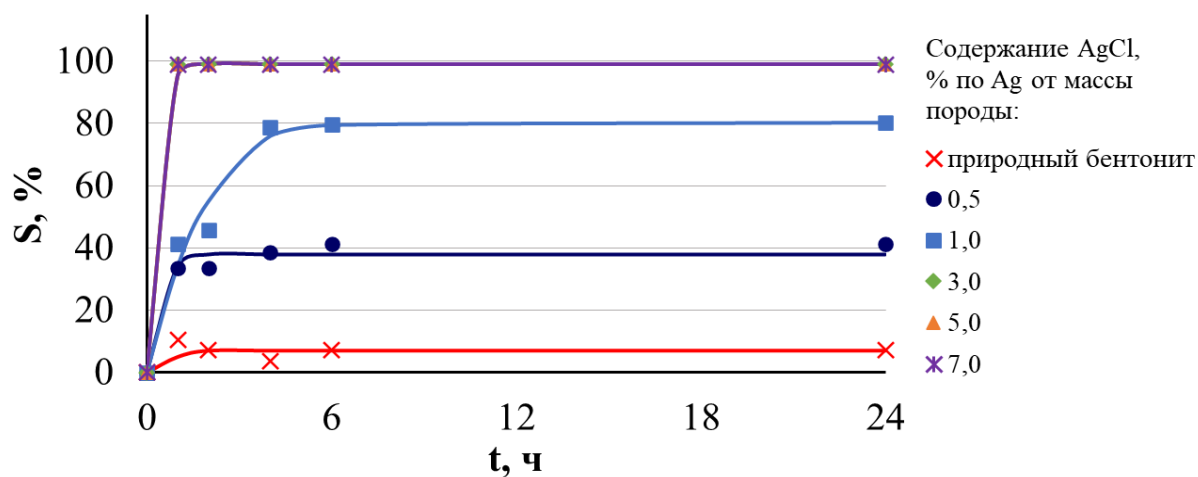


Рисунок 3.78 – Результаты исследования сорбции Γ бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом III, из раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с pH = 9

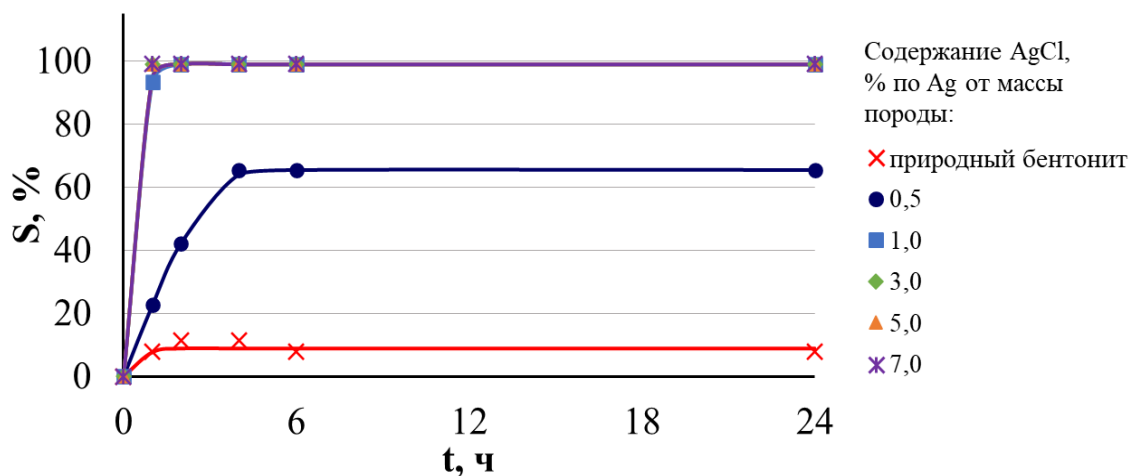


Рисунок 3.79 – Результаты исследования сорбции Γ бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV, из дистиллированной воды

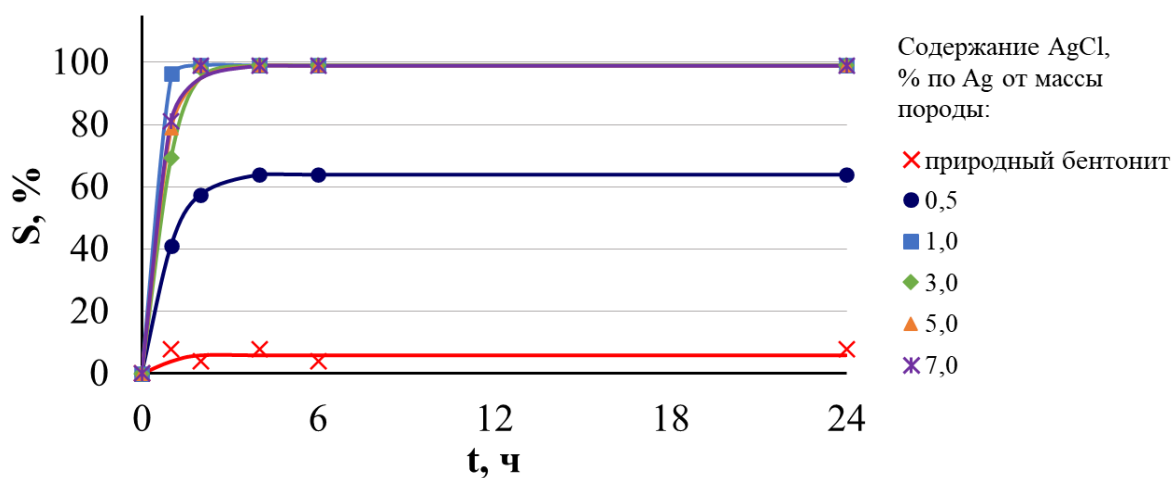


Рисунок 3.80 – Результаты исследования сорбции Γ бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV, из НКМ

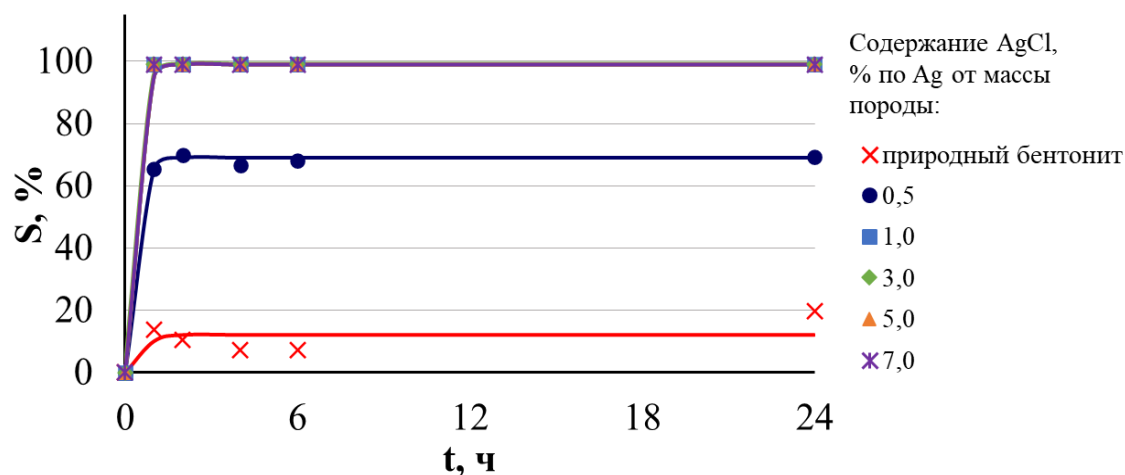


Рисунок 3.81 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV, из раствора KCl

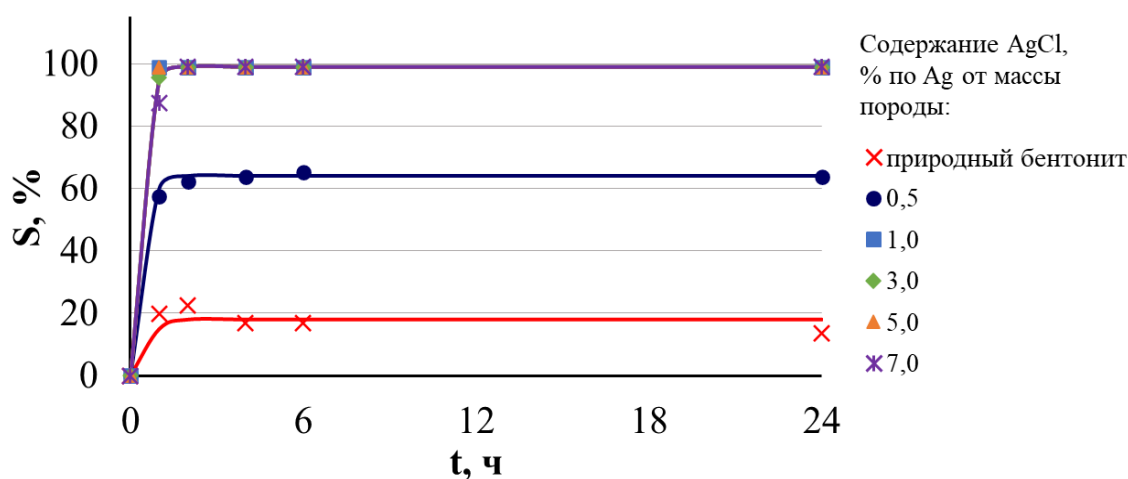


Рисунок 3.82 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV, из раствора K_2SO_4

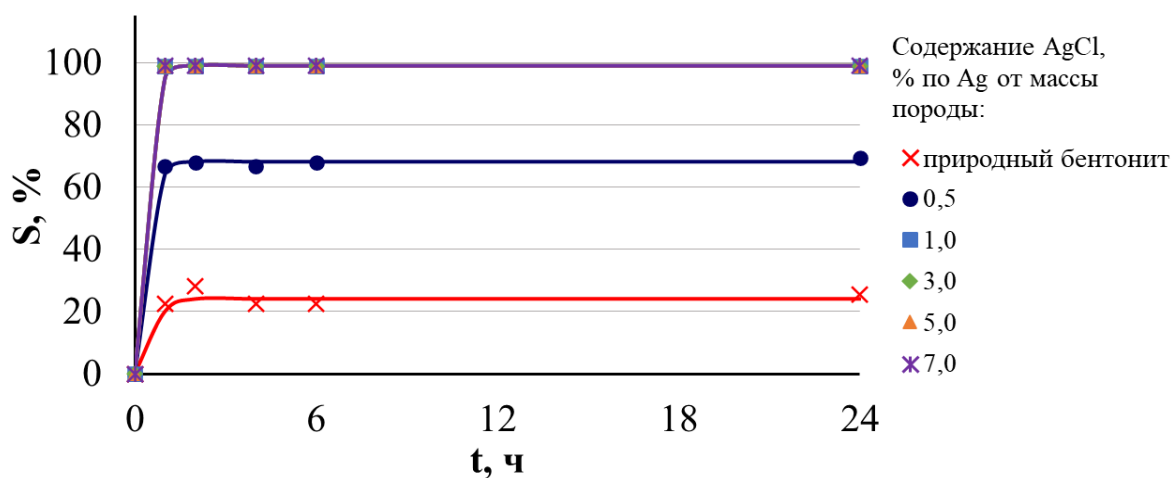


Рисунок 3.83 – Результаты исследования сорбции Γ^- бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV, из раствора H_2SO_4 с pH = 2

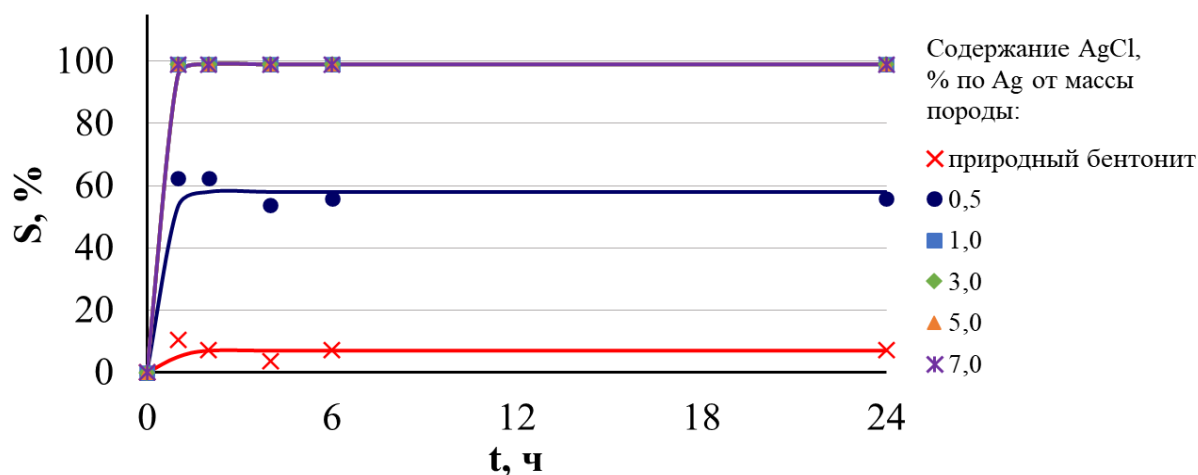


Рисунок 3.84 – Результаты исследования сорбции Γ бентонитом месторождения 10-й Хутор, модифицированном AgCl методом IV, из раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с pH = 9

Как видно из приведённых данных, AgCl методом I сорбционное равновесие во всех случаях установилось в течение 1 часа. При нанесении AgCl методом II сорбционное равновесие на всех образцах и во всех средах установилось в течение 1 часа, кроме бентонита с 0,5% AgCl в растворах НКМ, когда сорбционное равновесие было достигнуто в течение 2 часов, а также бентонитов с 0,5 и 1% AgCl в растворах сульфата калия и гидроксида кальция, когда сорбционное равновесие было достигнуто в течение 4 часов. При нанесении. При нанесении AgCl методом III сорбционное равновесие на бентоните с 0,5% AgCl установилось в течение 2 часов в модельной воде НКМ и растворе сульфата калия, на бентоните с 1% AgCl сорбционное равновесие установилось в течение 2 часов в модельной воде НКМ и растворах хлорида и сульфата калия. Во всех остальных случаях сорбционное равновесие установилось в течение 1 часа. При нанесении AgCl методом IV сорбционное равновесие в НКМ на всех образцах, кроме бентонита с 1% AgCl установилось в течение 2 часов, во всех остальных средах, а также в модельной воде НКМ на образце с 1% AgCl – в течение 1 часа.

Таким образом сорбционное равновесие на всех исследованных образцах бентоните установилось в течение 1 – 4 часов. При этом состав водной фазы на время установления сорбционного равновесия практически не влияет.

Для каждого образца рассчитаны равновесные S и K_d по средним арифметическим значениям концентрации Γ после наступления сорбционного равновесия. Равновесные значения S приведены в таблице 3.4, равновесные значения K_d – на рисунке 3.85.

Таблица 3.4 – Равновесные значения S Γ на исследованных образцах природных и модифицированных AgCl бентонита 10X в различных средах

Содержание серебра, % от массы навески породы	Природный бентонит	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
Среда	S, %					
AgCl, метод I						
H ₂ O	9±37	36±30	38±30	99±35	99±35	99±35
HKM	6±37	46±34	41±34	99±38	99±38	99±38
KCl	12±33	51±33	42±34	99±38	99±38	99±38
K ₂ SO ₄	18±32	48±33	37±34	99±38	99±38	99±38
pH = 2	24±31	60±34	54±33	99±38	99±38	99±38
pH = 9	7±34	41±34	27±35	99±38	99±38	99±38
AgCl, метод II						
H ₂ O	9±37	94±34	99±35	99±35	99±35	99±35
HKM	6±37	93±37	99±38	99±38	99±38	99±38
KCl	12±33	96±38	99±38	99±38	99±38	99±38
K ₂ SO ₄	18±32	91±37	99±38	99±38	99±38	99±38
pH = 2	24±31	98±38	99±38	99±38	99±38	99±38
pH = 9	7±34	81±36	99±38	99±38	99±38	99±38
AgCl, метод III						
H ₂ O	9±37	64±30	94±34	99±35	99±35	99±35
HKM	6±37	60±34	89±37	99±38	99±38	99±38
KCl	12±33	66±34	95±38	99±38	99±38	99±38
K ₂ SO ₄	18±32	60±34	87±36	99±38	99±38	99±38
pH = 2	24±31	67±34	95±38	99±38	99±38	99±38
pH = 9	7±34	38±34	80±35	99±38	99±38	99±38
AgCl, метод IV						
H ₂ O	9±37	65±31	99±35	99±35	99±35	99±35
HKM	6±37	64±34	99±38	99±38	99±38	99±38
KCl	12±33	69±34	99±38	99±38	99±38	99±38
K ₂ SO ₄	18±32	64±34	99±38	99±38	99±38	99±38
pH = 2	24±31	68±34	99±38	99±38	99±38	99±38
pH = 9	7±34	58±34	99±38	99±38	99±38	99±38

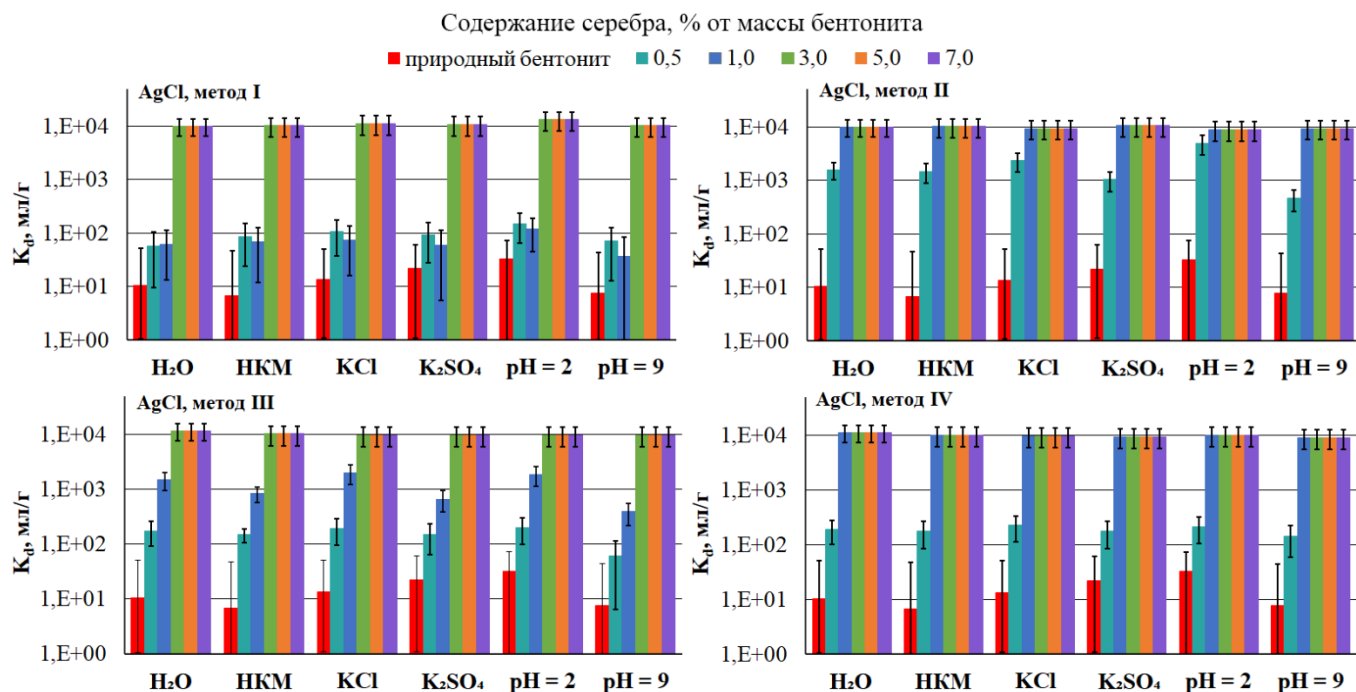


Рисунок 3.85 – Равновесные значения K_d I⁻ на исследованных образцах природных и модифицированных AgCl бентонита 10X в различных средах

Установлено, что равновесные S и K_d на каждом образце бентонита составили практически одинаковые значения как в дистиллированной воде, так и в других исследованных растворах, что свидетельствует о высокой селективности модифицированного AgCl бентонита по отношению к I⁻, сорбционная способность бентонита возрастает в ряду методов модифицирования метод I < метод III < метод IV $\approx$ метод II.

3.3. Результаты исследования прочности фиксации Ag и AgCl на бентоните в различных средах

Особое внимание в работе было уделено исследованию устойчивости полученных материалов в средах, имитирующих различные возможные условия эксплуатации при хранении или захоронении РАО. Для бентонита с содержанием серебра 0,5; 3 и 7% от массы навески глины определена прочность фиксации серебра в различных химических формах и при различных методах его нанесения. С целью определены устойчивости бентонитов, модифицированных Ag и AgCl, в

различных возможных условиях эксплуатации исследовано вымывание нанесённого серебра при воздействии следующих реагентов и сред:

- дистиллированной воды H_2O (время воздействия более 1 года);
- НКМ ($I_C = 4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л, время воздействия более 1 года) [146, 147];
- фильтрата модельной воды НКМ через образец бетона на основе портландцемента (далее – фильтрат ПБ, $pH=12,4$, время воздействия 1 сутки);
- фильтрата модельной воды НКМ через образец алюминатного бетона на основе глинозёмистого цемента (далее – фильтрат АБ, $pH=11,5$ время воздействия 1 сутки)* [135];
- раствора KNO_3 ($I_C = 1$ моль/л, время воздействия 1 сутки);
- насыщенного раствора K_2SO_4 ($I_C = 3$ моль/л, время воздействия 1 сутки);
- 3М раствора HNO_3 (время воздействия 1 сутки);

Результаты холостых экспериментов приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Пределы обнаружения серебра титрованием по методу Фольгарда после вымывания с поверхности в исследуемых средах

Среда	Предел обнаружения, мг	Предел обнаружения, $\omega\%$		
		0,5%	3%	7%
H_2O	$0,090 \pm 0,058$	$3,6 \pm 2,3$	$0,62 \pm 0,40$	$0,27 \pm 0,18$
НКМ	$0,081 \pm 0,020$	$3,21 \pm 0,76$	$0,55 \pm 0,13$	$0,244 \pm 0,058$
Фильтрат ПБ	$0,095 \pm 0,082$	$3,8 \pm 3,3$	$0,65 \pm 0,56$	$0,29 \pm 0,25$
Фильтрат АБ	$0,097 \pm 0,082$	$3,9 \pm 3,3$	$0,67 \pm 0,57$	$0,30 \pm 0,25$
KNO_3	$0,0596 \pm 0,0026$	$2,354 \pm 0,095$	$0,403 \pm 0,016$	$0,01792 \pm 0,0072$
K_2SO_4	$0,13 \pm 0,08$	$5,5 \pm 3,4$	$0,94 \pm 0,68$	$0,42 \pm 0,26$
HNO_3	$0,075 \pm 0,082$	$3,0 \pm 3,2$	$0,51 \pm 0,56$	$0,23 \pm 0,25$

* Малышев А.В., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Модифицирование бентонита металлическим серебром с использованием гидразина для получения селективного сорбента к иодид-ионам в хранилищах РАО // Глины и глинистые минералы – 2023: VI Российское Совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023», Санкт-Петербург, 13 – 16 июня 2023 года. – Санкт-Петербург: ИГЕМ РАН, 2023. – С. 209-212.

В таблице 3.6 приведены результаты изучения прочности фиксации серебра.

Таблица 3.6 – Растворение серебра, нанесённого на бентонит, в различных средах

Среда	Доля растворённого серебра, ω%		
	0,5%	3%	7%
Ag, метод I			
H ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.
НКМ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат ПБ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат АБ	н.о.	н.о.	н.о.
KNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
K ₂ SO ₄	н.о.	н.о.	н.о.
HNO ₃	72,22±0,03	74,9±1,4	58,62±0,15
Ag, метод II			
H ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.
НКМ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат ПБ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат АБ	н.о.	н.о.	н.о.
KNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
K ₂ SO ₄	н.о.	н.о.	н.о.
HNO ₃	63,9±3,2	66±24	69,6±2,3
AgCl, метод I			
H ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.
НКМ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат ПБ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат АБ	н.о.	н.о.	н.о.
KNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
K ₂ SO ₄	н.о.	н.о.	н.о.
HNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.

Продолжение таблицы 3.6

Среда	Доля растворённого серебра, ω%		
	0,5%	3%	7%
AgCl, метод II			
H ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.
НКМ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат ПБ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат АБ	н.о.	н.о.	н.о.
KNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
K ₂ SO ₄	н.о.	н.о.	н.о.
HNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
AgCl, метод III			
H ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.
НКМ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат ПБ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат АБ	н.о.	н.о.	н.о.
KNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
K ₂ SO ₄	н.о.	н.о.	н.о.
HNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
AgCl, метод IV			
H ₂ O	н.о.	н.о.	н.о.
НКМ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат ПБ	н.о.	н.о.	н.о.
Фильтрат АБ	н.о.	н.о.	н.о.
KNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.
K ₂ SO ₄	н.о.	н.о.	н.о.
HNO ₃	н.о.	н.о.	н.о.

*н.о. – не обнаружено – доля растворённого серебра ниже соответствующего предела обнаружения, указанного в таблице 3.5.

Таким образом, установлено, что Ag и AgCl в течение 1 года и более не подвержены вымыванию в дистиллированной воде и НКМ ($I_C = 4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л), а также в течение 1 суток в фильтрах НКМ через образцы портландцементного бетона ($pH=12,4$) и алюминатного бетона ($pH=11,5$), растворах KNO_3 ($I_C = 1$ моль/л) и K_2SO_4 ($I_C = 3$ моль/л). Воздействие 3 моль/л HNO_3 , выбранной в качестве наиболее агрессивной среды, не приводит к полному вымыванию всего серебра: в течение 1 суток растворяется 60 – 80% Ag вне зависимости от исходного количества, в то время как вымывание AgCl не происходит, что подтверждает сохранение эксплуатационных свойств разработанных сорбентов [135, 143].

3.4. Результаты исследования микроструктуры модифицированных бентонитов

3.4.1. Исследование бентонитов, модифицированных Ag и AgCl, методом СЭМ-ЭДС*

С целью определения равномерности распределения серебра образцы бентонитов месторождения 10-й Хутор с нанесённым на поверхность Ag и AgCl всеми разработанными методами в количестве 7% по серебру от массы навески породы исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС).

Показанные ранее высокие сорбционные свойства Ag- и AgCl-содержащих бентонитов свидетельствуют о том, что распределение нанесённых Ag и AgCl должно быть равномерным.

* Результаты исследований опубликованы в статьях:

Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2021. – Т. 21, № 1. – С. 26-32

Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2023. – Т. 23, №1. – С. 74-85

Малышев А.В., Бубнов А.С., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Исследование функциональных свойств бентонита, модифицированного металлическим серебром, как компонента инженерного барьера безопасности в хранилищах радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С 15-17.

Результаты исследования модифицированного бентонита приведены на рисунках 3.86 – 3.91.

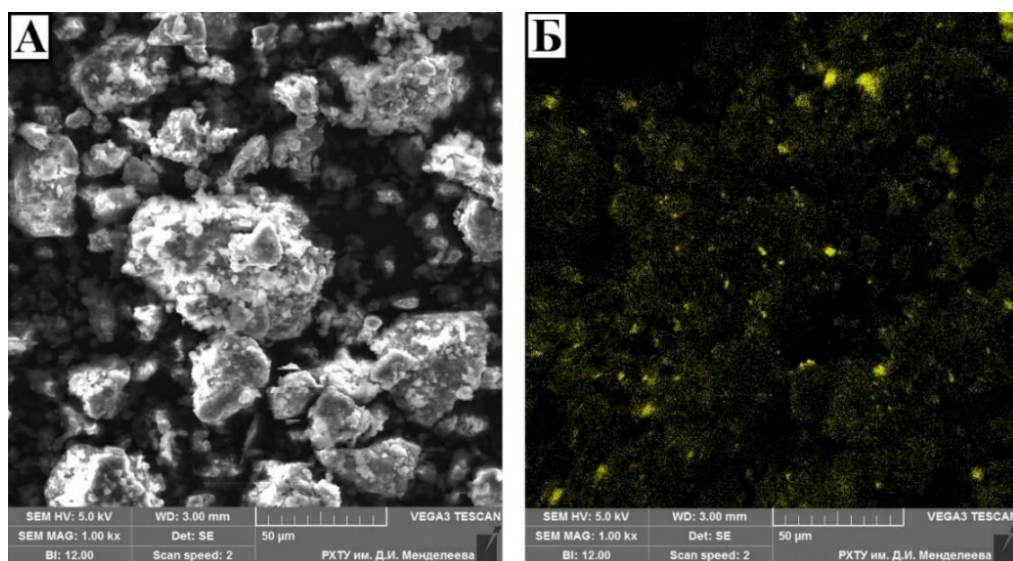


Рисунок 3.86 – Микрофотография бентонита месторождения 10-й Хутор с Ag, нанесённым методом I (А), рентгеновское картирование серебра (Б) области, показанной на рисунке 3.85А

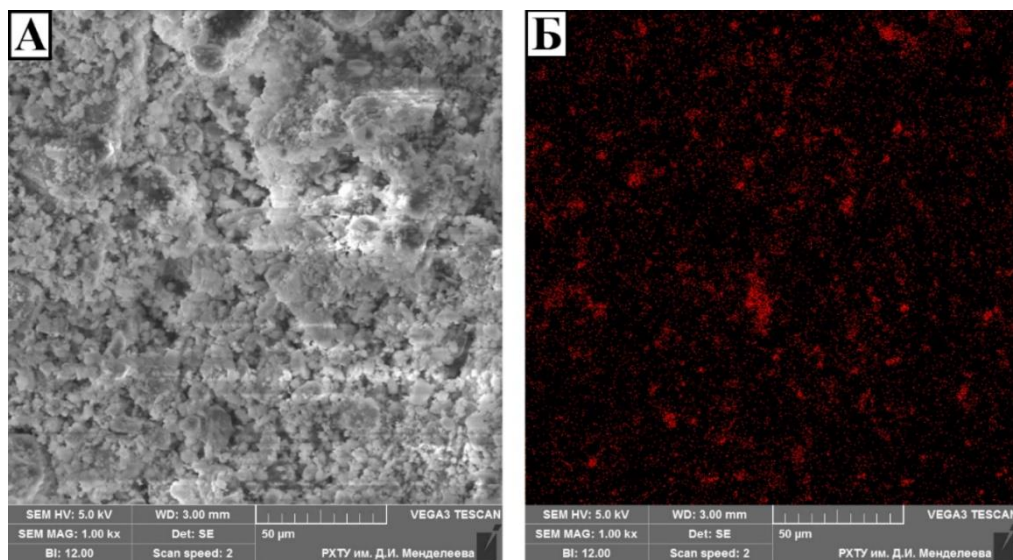


Рисунок 3.87 – Микрофотография бентонита месторождения 10-й Хутор с Ag, нанесённым методом II (А), рентгеновское картирование серебра (Б) области, показанной на рисунке 3.86А

Из данных рентгеновского картирования отмечено наличие в составе частиц модифицированного бентонита серебра, что подтверждает образование Ag в процессе модифицирования. При этом видно, что Ag распределено по поверхности бентонита равномерно [134, 135].

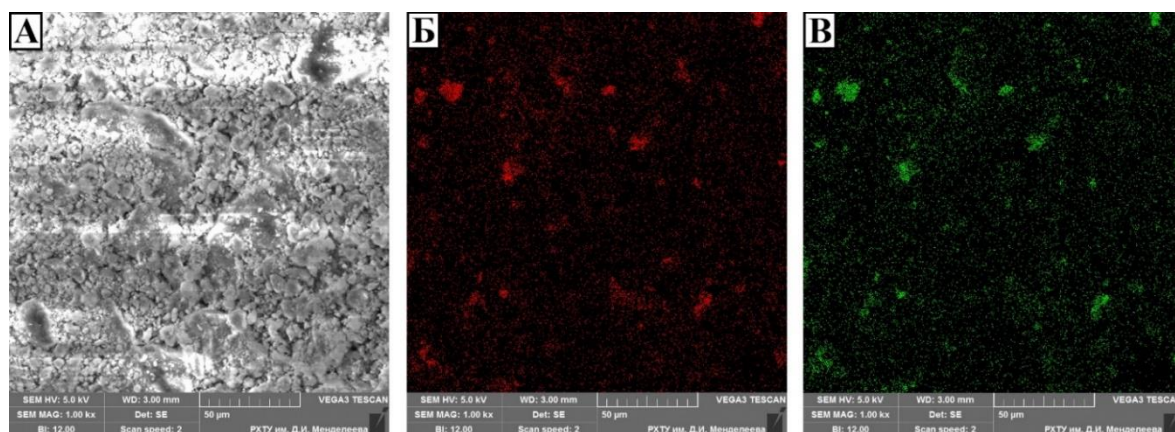


Рисунок 3.88 – Микрофотография бентонита месторождения 10-й Хутор, модифицированного AgCl методом I (А), рентгеновское картирование серебра (Б) и хлора (В) области, показанной на рисунке 3.87А

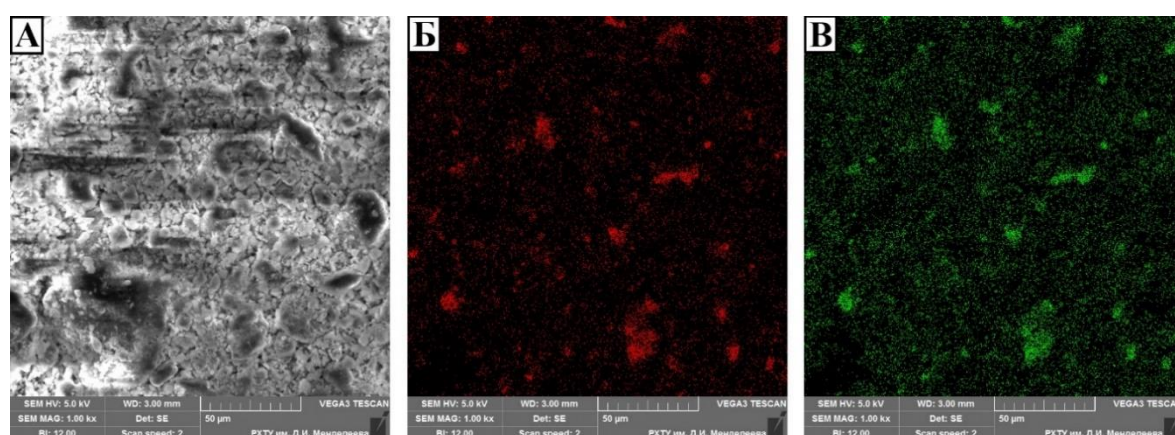


Рисунок 3.89 – Микрофотография бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом II (А), рентгеновское картирование серебра (Б) и хлора (В) области, показанной на рисунке 3.88А

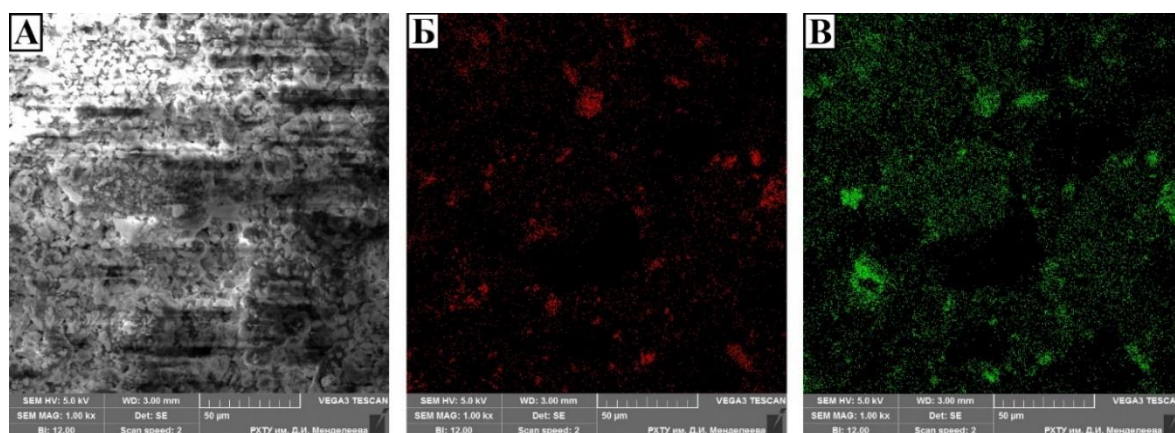


Рисунок 3.90 – Микрофотография бентонита, модифицированного AgCl методом III (А), рентгеновское картирование серебра (Б) и хлора (В) области, показанной на рисунке 3.89А

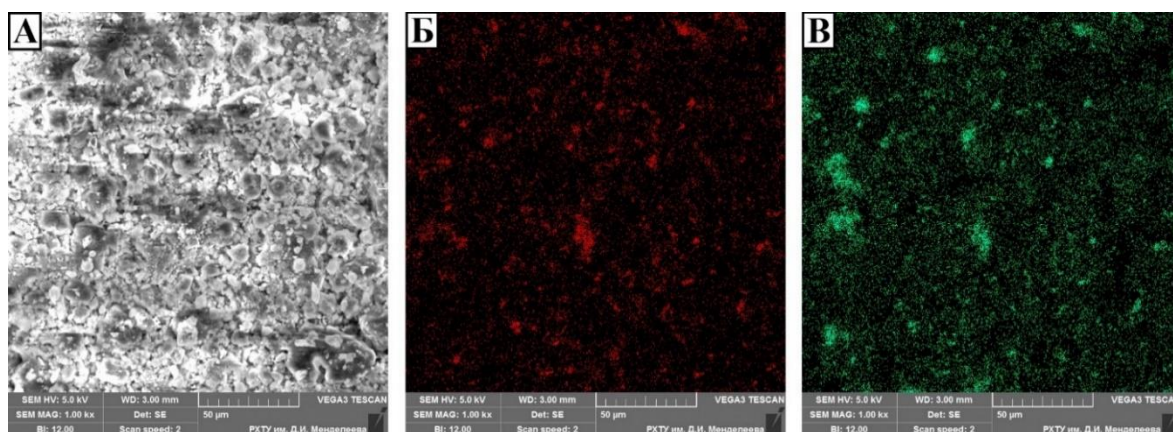


Рисунок 3.91 – Микрофотография бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом IV (А), рентгеновское картирование серебра (Б) и хлора (В) области, показанной на рисунке 3.90А

Из данных рентгеновского картирования всех исследованных образцов отмечено наличие в составе частиц модифицированного бентонита серебра и хлора, при этом распределение данных элементов на поверхности бентонита совпадает, что подтверждает образование AgCl в процессе модифицирования. При этом видно, что хлорид серебра распределён по поверхности бентонита равномерно [137].

Таким образом, сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия образцов модифицированного Ag и AgCl бентонита 10Х показали равномерное распределение как Ag , так и AgCl в материале [143].

3.2.2. Исследование изменения поверхностных свойств бентонитов при модифицировании Ag и AgCl

Для определения механизма осаждения Ag и AgCl исследовано изменение поверхностных свойств бентонита месторождения 10-й Хутор при модифицировании всеми разработанными методами, результаты приведены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Поверхностные свойства природного и модифицированного Ag и AgCl бентонита месторождения 10-й Хутор

Метод	ВЕТ	DFT	Т-метод Halsey	
Образец	Удельная площадь поверхности S, м ² /г	Удельный объем пор см ³ /г/мода размера пор, нм	Удельный объем микропор, см ³ /г	Удельный площадь поверхности микропор S, м ² /г
Природный бентонит	27,2	0,073/4,570	0	0
Ag, метод I				
0,5 % Ag	13,3	0,053/7,032	0	0
3 % Ag	7,8	0,034/6,079	0	0
7 % Ag	9,5	0,029/6,079	0	0
Ag, метод II				
0,5 % Ag	44,3	0,104/3,775	0	0
3 % Ag	21,8	0,076/4,728	0	0
7 % Ag	21,9	0,080/6,079	0	0
AgCl, метод I				
0,5 % Ag	26,3	0,071/4,570	0	0
3 % Ag	11,7	0,059/12,554	0	0
7 % Ag	8,7	0,044/20,617	0	0
AgCl, метод II				
0,5 % Ag	34,2	0,083/3,755	0	0
3 % Ag	35,6	0,078/4,887	0	0
7 % Ag	34,7	0,083/4,728	0	0
AgCl, метод III				
0,5 % Ag	25,4	0,072/4,728	0	0
3 % Ag	20,5	0,051/4,887	0	0
7 % Ag	25,6	0,052/4,728	0	0
AgCl, метод IV				
0,5 % Ag	11,3	0,049/10,488	0	0
3 % Ag	11,6	0,048/7,032	0	0
7 % Ag	14,6	0,063/7,032	0	0

Анализ полученных данных позволяет заключить, что Ag, нанесенное методом I, и AgCl, нанесенный методами I, III и IV, находятся преимущественно в поровом пространстве бентонитов, при этом в первую очередь происходит заполнение пор наименьшего размера, на что указывает уменьшение площади поверхности в 1,1 – 3,5 раза и объёма порового пространства бентонитов в 1,2 –

2,5 раза, а также увеличение моды размера пор в 1,5 – 2,3 раза при модифицировании бентонита. Ag, нанесённое методом II, и AgCl, нанесенный методом II, находятся преимущественно вне порового пространства, на что указывает увеличение площади поверхности в 1,3 – 1,6 раз и объёма порового пространства бентонитов в 1,1 – 1,4 раз, а также сохранение моды размера пор в процессе модифицирования.

3.5. Поиск других химических форм серебра, пригодных для фиксации анионов радиоактивного иода

Согласно литературным данным, в растворах иодида и иодата калия возможно протекание окислительно-восстановительных реакций, что сопровождается появлением таких химических форм иода как молекулярный иод I_2 и трийодид-анион I_3^- . Различным химическим формам иода соответствуют следующие полосы поглощения в ультрафиолетовом свете: I^- – 194 и 226 нм, I_3^- – 287 – 290 и 350 – 354 нм, $I_2 \cdot H_2O$ – ~ 460 нм, иодат-ионы IO_3^- не имеют полос поглощения, связанных с переходом электронов на более высокие энергетические уровни, но для них тоже может наблюдаться поглощение при длинах волн ≤ 190 нм [148]. Результаты спектроскопии использованных растворов KI и KIO_3 приведены на рисунках 3.92 – 3.95.

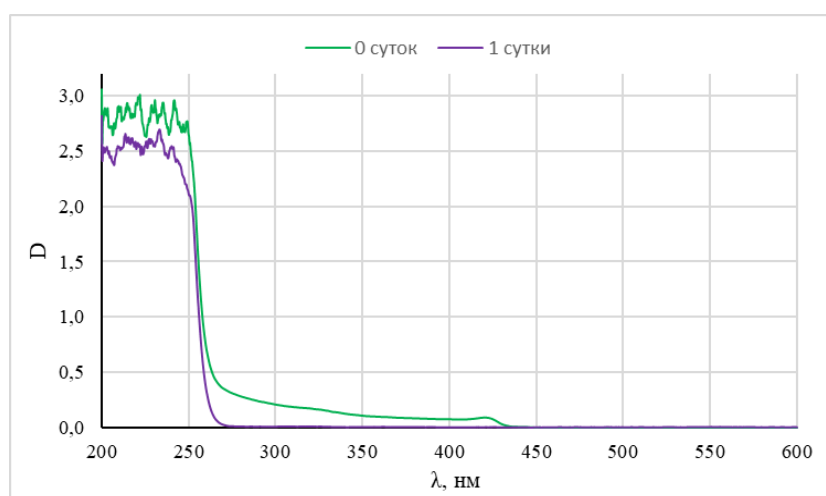


Рисунок 3.92 – Спектры поглощения 0,01М раствора иодида калия KI с pH = 7

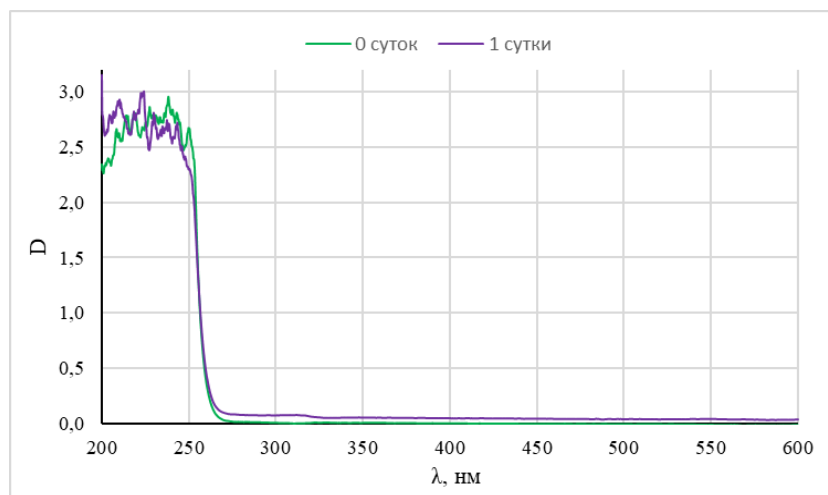


Рисунок 3.93 – Спектры поглощения 0,01М раствора иодида калия KI с pH = 11

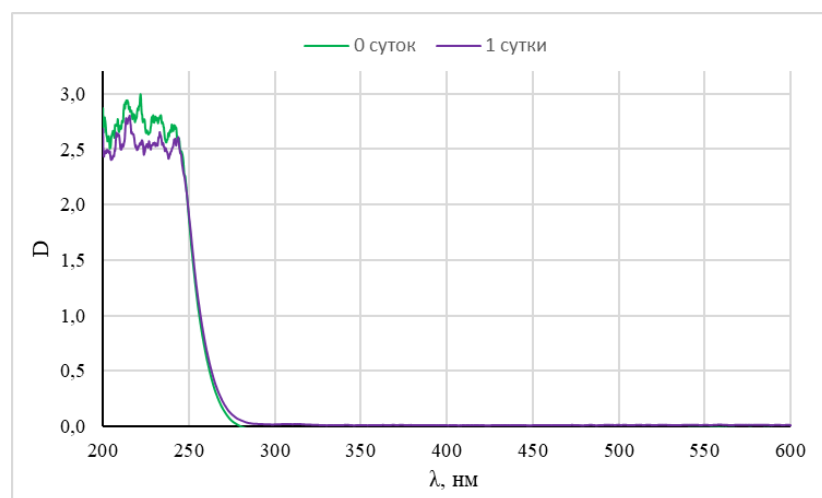


Рисунок 3.94 – Спектры поглощения 0,01М раствора иодата калия KIO₃ с pH = 7

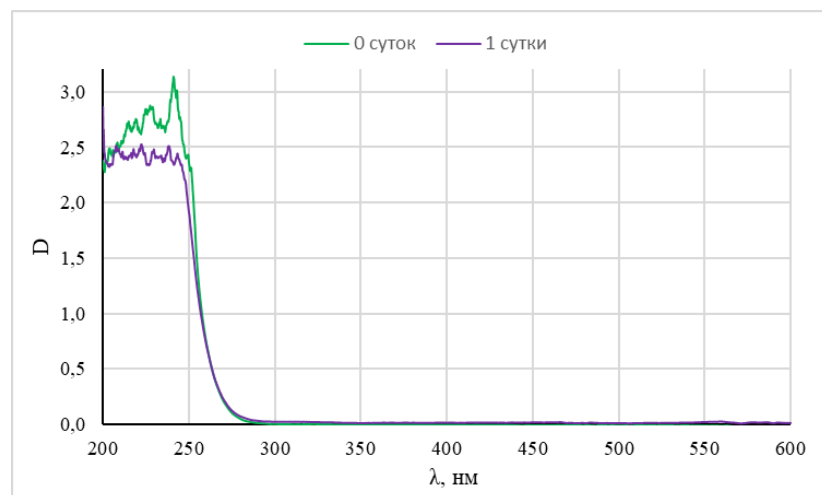


Рисунок 3.95 – Спектры поглощения 0,01М раствора иодата калия KIO₃ с pH = 11

Как видно из приведённых результатов в течение 1 суток в спектрах данных растворов не наблюдали появление полос поглощения, соответствующих

молекулярному иоду I_2 и трийодид-аниону I_3^- , что говорит о том, что в данных растворах не протекают окислительно-восстановительные реакции с участием иода и другие химические формы иода, кроме изначально внесённых, не образуются. Исследование данных растворов в течение недели также не выявило появление иных химических форм иода. Поэтому для экспериментов с соединениями серебра были использованы растворы данных концентраций.

Результаты исследований взаимодействия Ag_2S с раствором KI приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Взаимодействие сульфида серебра с 0,01М раствором иодида калия в течение суток

Исходное значение pH	$C_0(I^-)$, М	$C(I^-)$, М	S, %
7	0,017	0,015	11,7%
11	0,018	0,015	16,6%

Полученные значения степени сорбции иодид-ионов на сульфиде серебра могут быть объяснены адсорбцией иода под действием сил Ван-дер-Ваальса или хемосорбцией иода. Поэтому были проведены эксперименты с более высокой концентрацией иодида калия 0,2М по методике, описанной в п. 2.1. Результаты исследования приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – взаимодействие сульфида серебра с 0,2М раствором иодида калия в течение суток

Исходное значение pH	$C_0(I^-)$, М	$C(I^-)$, М	S, %
7	0,210	0,210	0,0%
11	0,210	0,207	1,4%

Поскольку, как видно из представленных данных, концентрация I^- в растворе в течение суток практически не изменилась, фиксация I^- на Ag_2S за счёт химической реакции не происходит.

Результаты исследований взаимодействия AgI с раствором KIO_3 приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – взаимодействие иодида серебра с 0,01М раствором иодата калия в течение суток

Исходное значение pH	$C_0(\text{IO}_3^-)$, М	$C(\text{IO}_3^-)$, М	S, %
7	0,011	0,011	0 %
11	0,012	0,012	0 %

Согласно полученным данным сорбция IO_3^- на AgI не происходит.

Согласно результатам всех проведённых экспериментов, модифицирование бентонита серебром в форме сульфида и иодида для фиксации анионных форм радиоиода нецелесообразно.

3.6. Заключение к главе 3

По результатам исследований, представленных в третьей главе, для изучения диффузии выбраны образцы бентонита 10X, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, достаточным для достижения сорбционной способности ($K_d \geq 10^3$ мл/г, что соответствует $S \geq 99\%$) и высокой селективности бентонита по отношению к I⁻. Среди разработанных методов модифицирования бентонита AgCl выбраны методы II и IV, так как они обеспечивают максимальную сорбционную способность по отношению к I⁻, а также метод I по причине наибольшей простоты осуществления. Так же для определения влияния химической формы серебра на диффузию были выбраны образцы бентонита 10X, модифицированного Ag в количестве 0,5% от массы породы методами I и II.

ГЛАВА 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИИ Г В КОМПАКТИРОВАННОМ БЕНТОНИТЕ И РАСЧЁТНЫЙ ПРОГНОЗ ИЗОЛЯЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНТОНИТОВЫХ ИНЖЕНЕРНЫХ БАРЬЕРОВ БЕЗОПАСНОСТИ

4.1. Результаты изучения диффузии Г в выбранных образцах компактированного бентонита

Получены образцы компактированного бентонита с наименьшей допустимой для ИББ ПГЗРО сухой плотностью $1,2 \text{ г/см}^3$. Образцы представляли собой цилиндры диаметром 2,0 см и высотой 0,5 см. На рисунке 4.1. показан процесс компактирования образцов бентонита для последующего исследования диффузии.

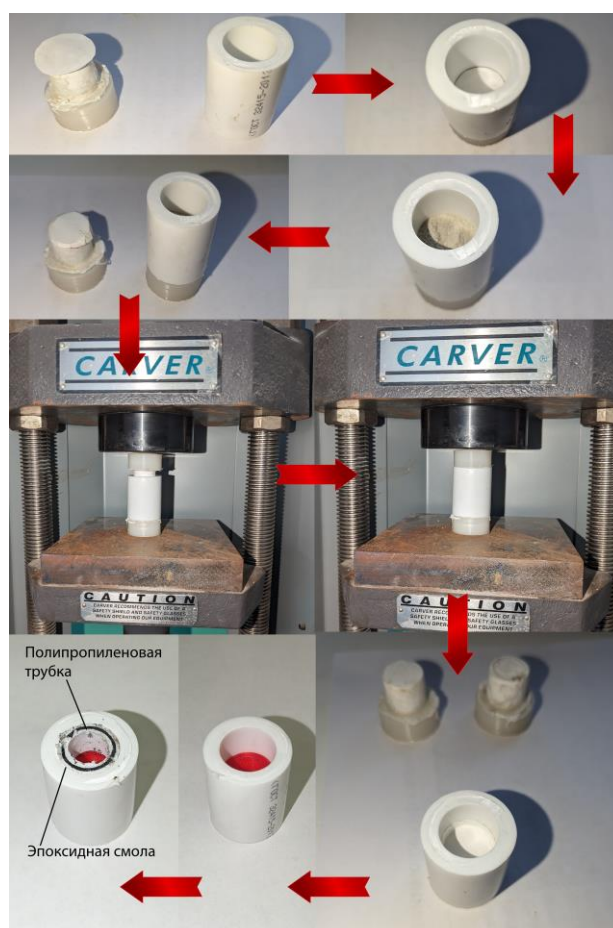


Рисунок 4.1 – Процесс получения образцов компактированного бентонита для
исследования диффузии

Компактированные образцы были помещены в диффузионные ячейки, схема которых изображена на рисунке 4.2.

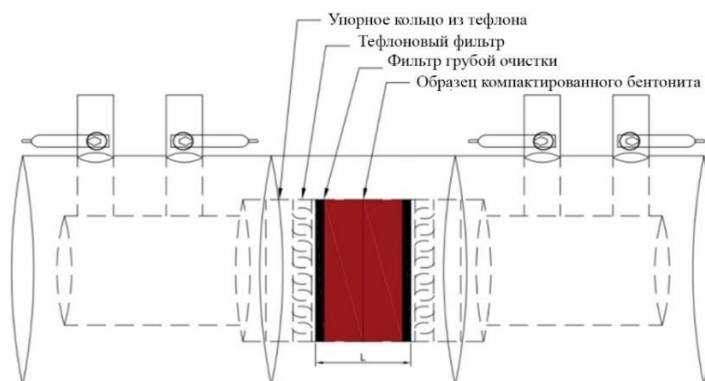


Рисунок 4.2 – Схематическое изображение диффузионной ячейки

Диффузионные ячейки представляли собой колонки, в центре которых был расположен образец компактированного бентонита, отделённый фильтрами грубой очистки из полиэтилентерефталата с диаметром ячейки 300 мкм и тefлоновыми фильтрами с диаметром ячейки 250 нм от резервуара-источника и резервуара-приёмника объёмом $V = 100$ мл каждый.

Процесс насыщения компактированных образцов бентонита модельной водой НКМ перед началом экспериментов по диффузии с использованием воздушного компрессора под давлением $3 \cdot 10^5$ Па показан на рисунке 4.3.



Рисунок 4.3 – Насыщение образцов компактированного бентонита модельной водой НКМ перед началом экспериментов по диффузии

Проведено исследование скорости миграции I^- в образцах бентонита при исходной концентрации $I^- C_0 = 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л в НКМ в течение 6 месяцев. График зависимости $\Sigma C_{bi}/C_0$ от времени t для всех исследованных образцов бентонита представлен на рисунке 4.4.

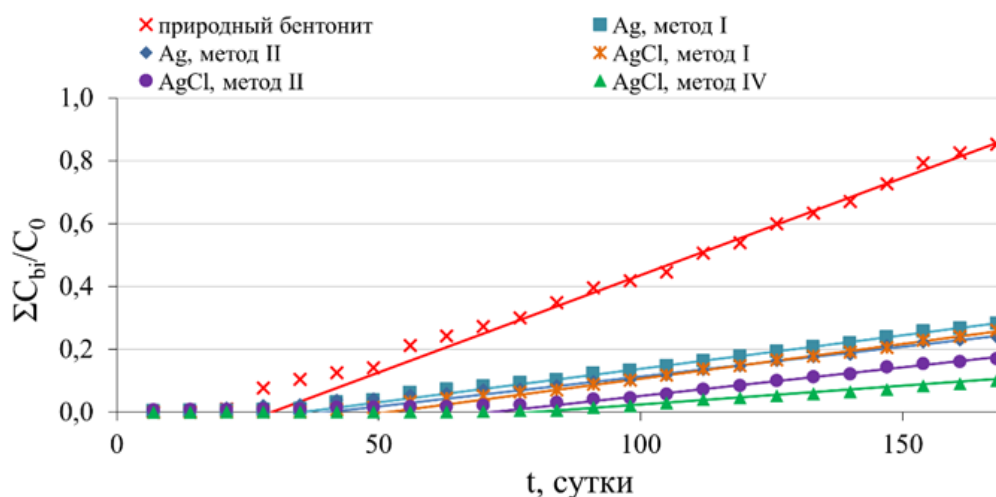


Рисунок 4.4 – Результаты исследования диффузии иодид-ионов через блоки природного и модифицированного бентонита

По приведённому графику определено время задержки диффузии и рассчитаны кажущийся D_a и эффективный D_e коэффициенты диффузии, представленные в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Время задержки диффузии и коэффициенты диффузии образцов природного и модифицированного бентонита

Образец	$D_a \cdot 10^{12}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_e \cdot 10^{11}, \text{м}^2/\text{с}$	R^2
Природный бентонит	$1,63 \pm 0,31$	$10,86 \pm 0,48$	0,995
Ag, метод I	$1,36 \pm 0,14$	$3,74 \pm 0,10$	0,998
Ag, метод II	$1,19 \pm 0,21$	$3,34 \pm 0,18$	0,992
AgCl, метод I	$0,93 \pm 0,10$	$3,87 \pm 0,12$	0,998
AgCl, метод II	$0,68 \pm 0,14$	$3,19 \pm 0,31$	0,989
AgCl, метод IV	$0,61 \pm 0,13$	$2,09 \pm 0,69$	0,988

Из приведённых в таблице 4.1 данных, можно видеть, что D_a убывает в следующем ряду методов модифицирования: природный бентонит $\approx$ Ag метод I $\approx$ Ag метод II $<$ AgCl метод I $<$ AgCl метод II $<$ AgCl метод IV. Данный ряд практически совпадает с рядом возрастания K_d (см. раздел 3.2.2), следовательно, массоперенос Γ^- в компактированном бентоните определяется сорбционной составляющей. В свою очередь, бентонит, модифицированный AgCl методом IV, также характеризуется наименьшим значением D_e , определяющим диффузионную составляющую массопереноса Γ^- . Данный сорбент выбран в качестве объекта для прогнозирования изоляционной способности ИББ по отношению к Γ^- .

4.2. Расчётный прогноз изоляционной способности ИББ

Осуществлён расчётный прогноз изоляционной способности ИББ толщиной 1000 мм из природного бентонита 10X (далее – *ИББ 10X*), а также ИББ, содержащих 10 масс.% бентонита, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы методом IV (далее – *ИББ AgCl*) при концентрации Γ^- во вторгающемся растворе – подземной воде участка «Енисейский» – 10^{-7} М.

В блоке PHASES был задан следующий фазовый состав исследуемых материалов. Фазовый состав ИББ 10X – состав природного бентонита месторождения 10-й Хутор, полученный в исследовании [149], введённые в программу данные представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Фазовый состав ИББ 10X

Фаза	Химическая формула по базе данных Inl.dat	ω , масс. %	n , моль/кг
Монтмориллонит	$(\text{Na,Ca,Mg})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	77,1	1,7480
Каолинит	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	0,7	0,0271
Кварц	SiO_2	13,3	2,2167
Микроклин	KAlSi_3O_8	3,3	0,1187
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	4,9	0,1870
Кальцит	CaCO_3	0,7	0,0700

Фазовый состав ИББ AgCl – состав бентонита, месторождения 10-й Хутор с нанесёнными на поверхность AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы (соответствует 0,7 масс.%), рассчитанный на основе состава природного бентонита, введённые в программу данные представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Фазовый состав ИББ AgCl

Фаза	Химическая формула по базе данных lInl.dat	ω, масс.%	п, моль/кг
Монтмориллонит	$(\text{Na,Ca,Mg})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	76,6	1,7365
Каолинит	$\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$	0,7	0,0270
Кварц	SiO_2	13,2	2,2020
Микроклин	KAlSi_3O_8	3,3	0,1179
Альбит	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	4,9	0,1858
Кальцит	CaCO_3	0,7	0,0695
Хлорид серебра	AgCl	0,7	0,00463

В блоке SOLUTION в качестве раствора, вторгающегося в бентонитовый буфер, был выбран НКМ по [146, 147]. При этом подземная вода может содержать некоторое количество стабильного иода. В литературе нет данных о содержании I⁻ в подземной воде участка «Енисейский». Исходя из того, что участок расположен в гнейсах [147], содержание иода в которых составляет 4 – 40 мкг/кг [150], и что концентрация иода в поровых водах равна общей концентрации иода в породе, концентрация I⁻ в подземной воде участка «Енисейский» составит 10^{-8} – 10^{-7} моль/л. Введённые в программу данные представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Состав вторгающегося раствора

Параметр	Значение
C(Na ⁺)	$1,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л
C(K ⁺)	$1,15 \cdot 10^{-4}$ моль/л
C(Mg ²⁺)	$1,62 \cdot 10^{-4}$ моль/л
C(Ca ²⁺)	$5,99 \cdot 10^{-4}$ моль/л
C(Cl ⁻)	$7,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л
C(SO ₄ ²⁻)	$7,14 \cdot 10^{-4}$ моль/л
C(HCO ₃ ⁻)	$1,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л
pH	7,5
Eh	195 мВ
C(I ⁻)	10^{-7} моль/л

В блоке TRANSPORT было указано следующее:

- Количество транспортных ячеек – 11 (10 ячеек ИББ и геосфера);
- Длина каждой транспортной ячейки – 100 мм;
- Шаг моделирования – 1 год;
- Количество шагов – 2000, поскольку, согласно расчётам [64] миграция иода из ПГЗРО занимает 2000 лет;

График зависимости объёмной активности ^{129}I в геосфере на выходе из ИББ от времени в течение 2000 лет, представлен на рисунке 4.5.

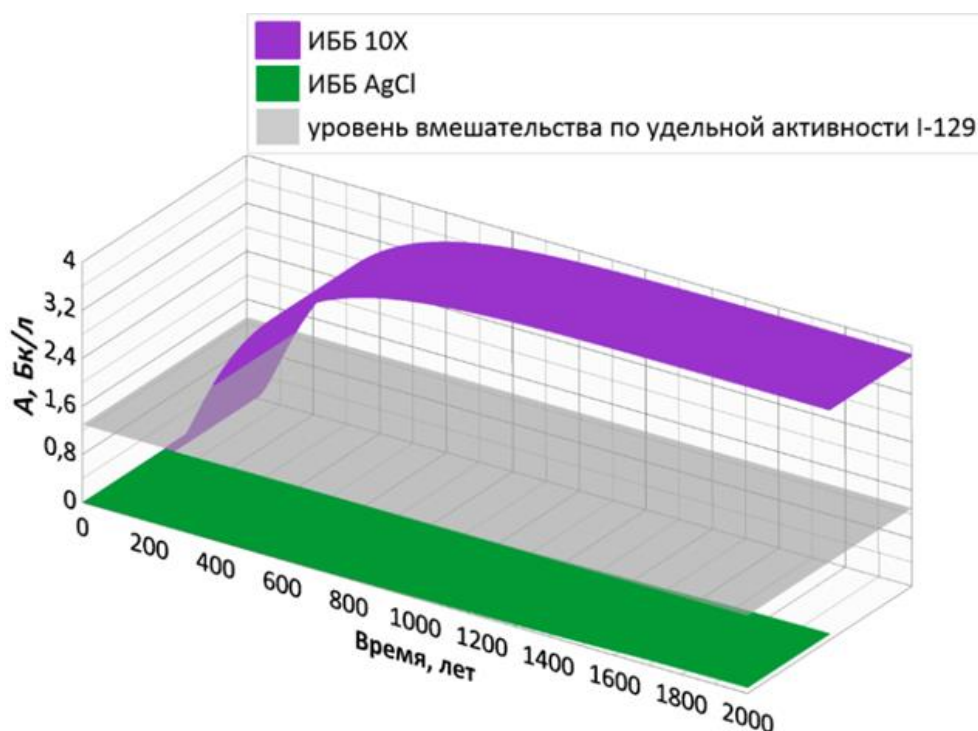


Рисунок 4.5 – Результаты расчёта активности ^{129}I на выходе из ИББ на основе бентонита в течение 2000 лет после начала миграции I за пределы ПГЗРО

Уровень вмешательства по удельной активности согласно НБР-99/2009 ^{129}I составляет 1,3 Бк/кг [151], что при плотности подземной воды приблизительно равной 1 г/мл соответствует объёмной активности 1,3 Бк/л. Выполненный расчёт показывает, что при заданных условиях в случае использования только природного бентонита выход ^{129}I за пределы ПГЗРО в окружающую среду начнётся уже через 144 года после начала миграции радиоиода в ИББ, в то время как введение AgCl-содержащего бентонита в состав ИББ позволит обеспечить

безопасность человека и биосферы от воздействия ^{129}I в течение 2000 лет после начала миграции радиоиода в ИББ [143].

Дополнительно выполнен прогноз изоляционной способности модифицированного бентонита при неблагоприятных сценариях преобразования нанесённого AgCl в Ag_2S (далее – ИББ Ag_2S) и Ag_3PO_4 (далее – ИББ Ag_3PO_4) в случае контакта с раствором, содержащим анионы S^{2-} и PO_4^{3-} соответственно, что может привести к снижению противомиграционных свойств бентонита, модифицированного AgCl , по отношению к I^- , поскольку константа растворимости Ag_2S ($6,3 \cdot 10^{-50}$) и Ag_3PO_4 ($1,3 \cdot 10^{-20}$) ниже, чем константа растворимости AgCl ($1,78 \cdot 10^{-10}$) и AgI ($8,52 \cdot 10^{-17}$) [90]. D_e иодид-ионов в бентоните, содержащем Ag_2S и Ag_3PO_4 , были приняты равными D_e иодид-ионов в бентоните, содержащем AgCl . Поскольку сорбция I^- на Ag_2S и Ag_3PO_4 за счёт обменной реакции с I^- невозможна, значения K_d для бентонита, содержащего Ag_2S и Ag_3PO_4 были приняты равными значению K_d на природном бентоните. График зависимости объёмной активности ^{129}I в геосфере на выходе из ИББ от времени в течение 2000 лет для данного случая, представлен на рисунке 4.6.

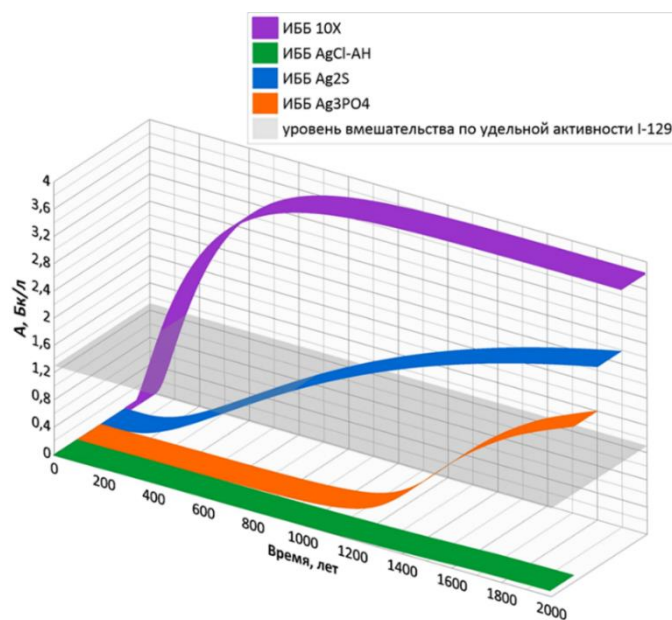


Рисунок 4.6 – Результаты расчёта активности ^{129}I на выходе из ИББ на основе бентонита в течение 2000 лет после начала миграции I^- за пределы ПГЗРО при неблагоприятных сценариях преобразования нанесённого AgCl в Ag_2S и Ag_3PO_4

Как видно из представленных данных, в случае преобразования всего нанесённого хлорида серебра в сульфид и фосфат серебра превышение уровня вмешательства по ^{129}I в подземной воде произойдёт через 751 и 1513 лет соответственно после начала миграции радиоактивного иода в ИББ, что, согласно расчётам, выполненным в исследовании [64], позволит существенно снизить дозовую нагрузку от ^{129}I на биосферу и население.

Таким образом прогноз, выполненный при помощи расчётного кода геохимического моделирования PhreeqC, подтвердил, что включение в состав ИББ 10 масс.% бентонита месторождения 10-й Хутор, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по серебру от массы породы методом IV, позволит существенно замедлить миграцию радиоиода в ИББ на основе бентонита и при исходной объёмной активности ^{129}I 84,6 Бк/л обеспечить объёмную активность ^{129}I в геосфере ниже уровня вмешательства в течение как минимум 2000 лет после начала миграции ^{129}I в ИББ, что обеспечит безопасность ПГЗРО для биосферы в течение данного периода. При этом преобразование AgCl в химические формы серебра, не сорбирующие I^- (Ag_2S и Ag_3PO_4), не приведёт к потере ИББ противомиграционных свойств по отношению к радиоиоду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам диссертационного исследования сделаны следующие **выводы:**

1. Разработаны 6 новых методов модифицирования бентонитов Ag и AgCl, не требующих применения опасных реагентов и специфических реакций, а также исследовано модифицирование бентонита Ag₂O.
2. Показано, что модифицирование бентонита месторождения 10-й Хутор Ag₂O повышает равновесный коэффициент межфазного распределения Γ в 2,1 – 34,5 раза, равновесный коэффициент межфазного распределения IO_3^- – в 1,3 – 13,8 раз в зависимости от содержания Ag₂O.
3. Установлено, что модифицирование бентонитов месторождений Таганское, Даш-Салахлинское, Зырянское и 10-й Хутор Ag и AgCl повышает равновесный коэффициент межфазного распределения Γ в 10 – 1000 раз в зависимости от месторождения бентонита и количества, химической формы и метода нанесения серебра. Наиболее высокой сорбционной способностью обладают сорбенты на основе бентонита месторождения 10-й Хутор, модифицированного AgCl: равновесные значения $K_d(\Gamma)$ достигают 10^3 мл/г и выше при содержании AgCl 0,5% от массы породы. Показано, что равновесная степень сорбции Γ на бентоните, модифицированном AgCl, не зависит от химического состава водной среды в широком интервале ионной силы и pH.
4. Установлено, что Ag и AgCl устойчивы к вымыванию из бентонита месторождения 10-й Хутор в растворах с ионной силой 0 – 3 моль/л и pH 7 – 12,4. При этом наиболее устойчивой к вымыванию химической формой серебра является AgCl.
5. Показано, что Ag при нанесении методом I и AgCl при нанесении методами I, III и IV, находятся преимущественно в поровом пространстве бентонитов, в то время как Ag при нанесении методом II, а также AgCl при нанесении методом II, находится преимущественно вне порового пространства бентонитов.

6. Установлено, что модифицирование бентонита месторождения 10-й Хутор Ag и AgCl в количестве 0,5% по Ag снижает кажущийся коэффициент диффузии Γ в образцах компактированного бентонита в 1,2 – 2,7 раз, эффективный коэффициент диффузии – в 2,9 – 5,2 раз в зависимости от химической формы серебра и метода модифицирования. Замедление массопереноса Γ в наибольшей степени происходит в бентоните, модифицированном AgCl методом IV.
7. Исходя из сорбционной способности, устойчивости и диффузионных характеристик, а также минимального содержания серебра наиболее перспективным сорбентом для использования в составе инженерных барьеров безопасности в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов является сорбент на основе бентонита месторождения 10-й Хутор, содержащий AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, полученный методом IV.
8. Расчётный прогноз изоляционной способности инженерных барьеров безопасности, осуществленный при помощи программы PhreeqC, показал, что включение в состав инженерных барьеров безопасности 10 масс.% бентонита месторождения 10-й Хутор, модифицированного AgCl в количестве 0,5% по Ag от массы породы, обеспечит удельную активность ^{129}I в геосфере ниже уровня вмешательства в течение более 2000 лет после начала миграции ^{129}I .

Список используемой литературы

1. Neeway J.J., Kaplan D.I., Bagwell C.E. et al. A review of the behavior of radioiodine in the subsurface at two DOE sites // *Science of the Total Environment*. – 2019. – Vol. 691. – P. 466-475.
2. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M. et al. Materials and processes for the effective capture and immobilization of radioiodine: A review // *Journal of Nuclear Materials*. – 2016. – Vol. 470. – P. 307-326.
3. Moore R.C., Pearce C.I., Morade J.W. et al. Iodine immobilization by materials through sorption and redox-driven processes: A literature review // *Science of The Total Environment*. – 2020. – Vol. 716. – p. 132820.
4. Sakurai T., Izumo M., Takahashi A. et al. Behavior of iodine-131 in dissolution of irradiated uranium dioxide // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1987. – Vol. 24, №11. – P. 931- 936.
5. Sakurai T., Takahashi A., Ishikawa N., et al. The behavior of iodine in a simulated spent-fuel solution // *Nuclear Technology*. – 1989. – Vol. 85, №2. – P. 206-212.
6. Sakurai T. Takahashi A., Ishikawa N. et al. The iodine species and their behavior in the dissolution of spent-fuel specimens // *Nuclear technology*. – 1992. – Vol. 99, №1. – P. 70-79.
7. Sakurai T. Takahashi A., Ishikawa N. et al. The interaction of iodine with insoluble residue in the dissolution of simulated spent-fuel pellets // *Nuclear technology*. – 1991. – Vol. 94, №1. – P. 99-107.
8. Boukis N., Henrich E. Two-step procedure for the iodine removal from nuclear fuel solutions // *Radiochimica Acta*. – 1991. – Vol. 55, №1. – P. 37-42.
9. Krishnan U., Mandal D. Experimental Study of Mass Transfer of Iodine Vapor from Air in Sodium Hydroxide Solution in a Packed Column // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – Vol. 61, №23. – P. 8166-8176.
10. Soelberg N.R., Garn T.G., Greenhalgh M.R. et al. Radioactive iodine and krypton control for nuclear fuel reprocessing facilities // *Science and Technology of Nuclear Installations*. – 2013. – Vol. 2013, №1. – p. 702496.

11. Сорбент «Физхимин» для улавливания летучих форм радиоактивного иода на основе силикагеля: пат. 2346346 Рос. Федерация / Кулюхин С.А., Михеев Н.Б., Каменская А.Н. и др. № RU2007106920, заявл. 26.02.2007; опубл. 10.09.2008, Бюл. 4. 5 с.
12. Nenoff T.M., Rodriguez M.A., Spelberg N.R. et al. Silver-mordenite for radiologic gas capture from complex streams: Dual catalytic CH_3I decomposition and I confinement // *Microporous and mesoporous materials*. – 2014. – Vol. 200. – P. 297-303.
13. Obruchikov A. V., Merkushev A. O., Zakatilova E. I. Composite silver-containing iodine sorbents based on high-porosity cellular ceramics // *Glass and Ceramics*. – 2016. – Vol. 73, №7-8. – P. 240-245.
14. Pénélope R. Campayo L., Fournier M. et al. Silver-phosphate glass matrix for iodine conditioning: From sorbent design to vitrification // *Journal of Nuclear Materials*. – 2022. – Vol. 558. – p. 153352.
15. Bollinger D. L. Erickson J., Bussey J.M. et al. Process optimization of caustic scrubber and iodine-129 immobilization in sodalite-based waste forms // *MRS Advances*. – 2022. – Vol. 7, № 5-6. – P. 110-116.
16. ФГУП «Национальный оператор по обращению с радиоактивными отходами» [Электронный ресурс] // Радиоактивные отходы URL: <http://www.norao.ru> (дата обращения: 23.01.2025).
17. Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации: Федеральный закон от 11.07.2011 № 190-ФЗ (в ред. Федерального закона от 02.07.2013 № 188-ФЗ).
18. Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Капырин И.В., Медянцев Н.В., Шамина А.В. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО – под редакцией И. И. Линге и Ю. Д. Полякова // М.: Изд-во «Комтехпринт», 2015. 208 с.
19. Sellin P., Leupin O.X. The use of clay as an engineered barrier in radioactive-waste management – a review // *Clays and Clay Minerals*. – 2013. – Vol. 61, №6. – P. 477-498.

20. Krupskaya, V.V.; Zakusin, S.V.; Lekhov, V.A.; Dorzhieva, O.V.; Belousov, P.E.; Tyupina, E.A. Buffer properties of bentonite barrier systems for radioactive waste isolation in geological repository in the Nizhnekanskiy Massif // *Radioactive Waste*. – 2020. – Vol. 1, №10. – C. 35-55.
21. Kaufhold S., Dohrmann R., Ufer K. et al. Interactions of bentonite with metal and concrete from the FEBEX experiment: Mineralogical and geochemical investigations of selected sampling sites // *Clay Minerals*. – 2018. – Vol. 53, №4. – P. 745-763.
22. Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Tyupina E. A. et al. Transformation of Structure and Adsorption Properties of Montmorillonite under Thermochemical Treatment // *Geochemistry International*. – 2019. – Vol. 57, №3. – P. 314-330.
23. Pentrák M., Hronský V., Pálková H. et al. Alteration of fine fraction of bentonite from Kopernica (Slovakia) under acid treatment: A combined XRD, FTIR, MAS NMR and AES study // *Applied Clay Science*. – 2018. – Vol. 163. – P. 204-213.
24. Jozefaciuk G., Bowanko G. Effect of Acid and Alkali Treatments on Surface Areas and Adsorption Energies of Selected Minerals // *Clays and Clay Minerals*. – 2002. – Vol. 50, №6. – P. 771-783.
25. Morozov I., Zakusin S., Kozlov P. et al. Bentonite-Concrete Interactions in Engineered Barrier Systems during the Isolation of Radioactive Waste Based on the Results of Short-Term Laboratory Experiments // *Applied Sciences*. – 2022. – Vol. 12, №6. – p. 3074.
26. Bauer A., Lanson B., Ferrage E., Emmerich K. et al. The fate of smectite in KOH solutions // *American Mineralogist*. – 2006. – Vol. 91. – P. 1313-1322.
27. Tyupina E. A., Kozlov P. P., Krupskaya V. V. Application of Cement-Based Materials as a Component of an Engineered Barrier System at Geological Disposal Facilities for Radioactive Waste – A Review // *Energies*. – 2023, – Vol. 16, №2. – p. 605.
28. Savage D., Noy D., Mihara M. Modelling the interaction of bentonite with hyperalkaline fluids // *Applied Geochemistry*. – 2002. – Vol. 17, №3. – P. 207-223.

29. Sánchez L., Cuevas J., Ramírez S. et al. Reaction kinetics of FEBEX bentonite in hyperalkaline conditions resembling the cement–bentonite interface // *Applied Clay Science*. – 2006. – Vol. 33. – P. 125- 141.
30. Fernández R., Cuevas J., Sánchez L. et al. Reactivity of the cement – bentonite interface with alkaline solutions using transport cells // *Applied Geochemistry*. – 2006. – Vol. 21. – P. 977-992.
31. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 1990, 214 с.
32. Wilson M. J. Deer W., Howie R. et al. *Rock-Forming Minerals*, Vol. 3c, Sheet Silicates – Clay Minerals, 2nd edition. London: The Geological Society, 2013, 724 с.
33. Guggenheim S., Adams J. M., Bain D. C. et al. Summary of recommendations of nomenclature committees. Relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) Nomenclature Committee for 2006 // *Clays and Clay Minerals*. – 2006. – №54(6). – P. 761- 772.
34. Lorenz P., Meier L., Kahr G. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clays minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine // *Clays and Clay Minerals*. – 1999. Vol. 47, №3. – P. 386- 388.
35. Belousov P., Semenkova A., Zakusin S. et al. Cesium sorption and desorption on glauconite, bentonite, zeolite and diatomite // *Minerals*. – 2019. – Vol. 9. – №10. – 625.
36. Durrant C.B., Begg J.D., Kersting A.B. et al. Cesium sorption reversibility and kinetics on illite, montmorillonite, and kaolinite // *Science of the Total Environment*. – 2018. – Vol. 610. – P. 511- 520.
37. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А. и др. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твёрдых радиоактивных отходов // *Горный журнал*. – 2016. – №. 2. – С. 79-85.
38. Siroux B., Beaucaire C., Tabarant M. et al. Adsorption of strontium and caesium onto an Na-MX80 bentonite: Experiments and building of a coherent thermodynamic modelling // *Applied Geochemistry*. – 2017. – Vol. 87. – P. 167- 175.

39. Al Attar L., Bassam S., Basem A.G., Uptake of ^{137}Cs and ^{85}Sr onto thermally treated forms of bentonite // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2018. – № 193. – P. 36-43.
40. Mayordomo N., Alonso U., Missana T. Effects of γ -alumina nanoparticles on strontium sorption in smectite: Additive model approach // *Applied Geochemistry*. – 2019. – Vol. 100. – P. 121- 130.
41. Galamboš M., Kufčáková J., Rajec P. Sorption of strontium on Slovak bentonites // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2009. – Vol. 281, №3. – P. 347-357.
42. Pathak P. An assessment of strontium sorption onto bentonite buffer material in waste repository // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – Vol. 24. – P. 8825- 8836.
43. Hurel C., Marmier N. Sorption of europium on a MX-80 bentonite sample: experimental and modelling results // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2010. – Vol. 284, №1. – P. 225- 230.
44. Abass M. R., Ibrahim A. B., Abou-Mesalam M. M. Sorption and selectivity behavior of some rare earth elements on bentonite–dolomite composites as natural materials // *Radiochemistry*. – 2022. – Vol. 64, №3. – P. 349-359.
45. Zhou Z., Wan Q., Yu W. et al. Influence of Sulfate and Nitrate for Lanthanum (III) Adsorption on Bentonite: Implications for Rare Earth Wastewater Disposal // *Minerals*. – 2024. – Vol. 14, №3. – p. 268.
46. Mosai A.K., Chimuka L., Cukrowska E.M. et al. The recovery of rare earth elements (REEs) from aqueous solutions using natural zeolite and bentonite // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 2019. – Vol. 230. – P. 1-17.
47. Miraoui A., Didi M. A. Neodymium (III) sorption onto sodium bentonite and magnetic activated carbon: a comparative study // *European chemical bulletin*. – 2020. – Vol. 9, №6. – P. 138-147.
48. Iannicelli-Zubiani E.M., Cristiani C., Dotelli G. et al. Use of natural clays as sorbent materials for rare earth ions: Materials characterization and set up of the operative parameters // *Waste management*. – 2015. – Vol. 46. – P. 546-556.

49. Khalili F. I., Salameh N. H., Shaybe M. M. Sorption of uranium (VI) and thorium (IV) by Jordanian bentonite // *Journal of Chemistry*. – 2013. – Vol. 2013, №1. – p. 586136.
50. Stammose D., Ly J., Pitsch H. et al. Sorption mechanisms of three actinides on a clayey mineral // *Applied Clay Science*. – 1992. – Vol. 7. – P. 225-238.
51. Boulton K.A. Cowper M.M., Heath T.G. et al. Towards an understanding of the sorption of U (VI) and Se (IV) on sodium bentonite // *Journal of Contaminant Hydrology*. – 1998. – Vol. 35, №1-3. – P. 141-150.
52. Sabodina M.N., Kalmykov S.N., Sapozhnikov Yu.A. et al. Neptunium, plutonium and ^{137}Cs sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2006. – Vol. 270, №2. – P. 349-355.
53. Kumar S., Pente A.S., Bajapi R.K. et al. Americium sorption on smectite-rich natural clay from granitic ground water // *Applied geochemistry*. – 2013. – Vol. 35. – P. 28-34.
54. Robshaw T.J., Turner J., Kearney S. et al. Capture of aqueous radioiodine species by metallated adsorbents from wastestreams of the nuclear power industry: a review // *SN Applied Sciences*. – 2021. – Vol. 3. – P. 1-15.
55. Sazarashi M., Ikeda Y., Seki R. et al. Adsorption of I^- Ions on Minerals for ^{129}I Waste Management // *Journal of Nuclear Science and Technology*. – 1994. – Vol. 31, №6. – P. 620-622.
56. Bruchertseifer H. Cripps R., Guentay S. et al. Analysis of iodine species in aqueous solutions // *Analytical and bioanalytical chemistry*. – 2003. Vol. 375, №8. – P. 1107-1110.
57. Santschi P.H., Xu C., Zhang S. et al. Recent advances in the detection of specific natural organic compounds as carriers for radionuclides in soil and water environments, with examples of radioiodine and plutonium // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – Vol. 171. – P. 226-233.
58. Chang H., Xu C., Schwehr K.A. et al. Model of radioiodine speciation and partitioning in organic-rich and organic-poor soils from the Savannah River Site // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2014. – Vol. 2, №3. – P. 1321-1330.

59. Zhang S., Schwehr K.A., Ho Y.F. et al. A novel approach for the simultaneous determination of iodide, iodate and organo-iodide for ^{127}I and ^{129}I in environmental samples using gas chromatography – mass spectrometry // *Environmental science & technology*. – 2010. – Vol. 44, №23. – P. 9042-9048.
60. Xu C., Miller E.J., Zhang S. et al. Sequestration and remobilization of radioiodine (^{129}I) by soil organic matter and possible consequences of the remedial action at Savannah River Site // *Environmental science & technology*. – 2011. – Vol. 45, №23. – P. 9975-9983.
61. Xu C., Zhang S., Ho Y.F. et al. Is soil natural organic matter a sink or source for mobile radioiodine (^{129}I) at the Savannah River Site? // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – Vol. 75, №19. – P. 5716-5735.
62. Unno N. Minakami H., Kubo T. et al. Effect of the Fukushima nuclear power plant accident on radio-iodine (^{131}I) content in human breast milk // *Journal of Obstetrics and Gynaecology Research*. – 2012. – Vol. 38, №. 5. – P. 772-779.
63. Stone M. B. Stanford J.B., Lyon J.L. et al. Childhood thyroid radioiodine exposure and subsequent in-fertility in the intermountain fallout cohort // *Environmental health perspectives*. – 2013. – Vol. 121, №. 1. – P. 79-84.
64. Богатов С.А., Сускин В.В. Учет насыщения инженерных барьеров, коррозии стальных контейнеров, образования водорода и миграции в трещиноватых горных породах в оценках выхода слабо сорбируемых радионуклидов из ПГЗРО // *Радиоактивные отходы* – 2023 – №2(23). – С. 113-126.
65. Asmussen R. M., Matyáš J., Qafoku N.P. et al. Silver-functionalized silica aerogels and their application in the removal of iodine from aqueous environments // *Journal of hazardous materials*. – 2019. – Vol. 379. – p. 119364.
66. Karanfil T., Moro E.C., Serkiz S.M. Development and Testing of a Silver Chloride-Impregnated Activated Carbon for Aqueous Removal and Sequestration of Iodide // *Environmental technology*. – 2005. – Vol. 26, №11. – P. 1255-1262.
67. Buzetzký D., Nagy N.M., Kónya J. Use of silver–bentonite in sorption of chloride and iodide ions // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2020. – Vol. 326. – P. – 1795-1804.

68. Sung Paal Yim, Ji-Hyun Lee, Heui-Joo Choi, Jong-Won Choi, Cheo Kyung Lee, Transport of Iodide Ion in Compacted Bentonite Containing Ag₂O // Waste Management 2012 conference on improving the future in waste management, February 26 – March 1, 2012, Phoenix, Arizona, USA. – WM Symposia, 2012 – 1211.
69. McKinney D., Hesterberg D. Kinetics of AgI precipitation from AgCl as affected by background electrolyte // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 2007. – Vol. 273, №2. – P. 289-297.
70. Bo A., Sarina S., Zheng Zh. et al. Removal of radioactive iodine from water using Ag₂O grafted titanate nanolamina as efficient adsorbent // Journal of hazardous materials. – 2013. – Vol. 246. – P. 199-205.
71. Mostafa M., Ramadan H.E., El-Amir M.A. Sorption and desorption studies of radioiodine onto silver chloride via batch equilibration with its aqueous media // Journal of Environmental Radioactivity. – 2015. – Vol. 150. – P. 9-19.
72. Li D. Kaplan D.I., Price K.A. et al. Iodine immobilization by silver-impregnated granular activated carbon in cementitious systems // Journal of environmental radioactivity. – 2019. – Vol. 208-209. – p. 106017.
73. Richard H., Karg V., Schönfeld T. Sorbents for radioiodide on the basis of finely divided silver in porous materials // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 1984. – Vol. 82, №1. – P. 81-91.
74. Pearce C., Cordova E., Garcia W. et al. Evaluation of materials for iodine and technetium immobilization through sorption and redox-driven processes // Science of The Total Environment. – 2020. – Vol. 716. – p. 136167.
75. Пат. US4659477 (A). Fixation of anionic materials with a complexing agent / Macedo, P.B., Barkatt, A. Заявители: Macedo P.B., Litovitz T.A. – № US19830517472 19830728; опубл. 28.07.1983 – 13 с.
76. Li D. Kaplan D.I., Sams A. et al. Removal capacity and chemical speciation of groundwater iodide (I⁻) and iodate (IO₃⁻) sequestered by organoclays and granular activated carbon // Journal of Environmental Radioactivity. – 2018. – Vol. 192. – P. 505-512.

77. Osuna F.J. Pavon E., Pazos M.C. et al. Designed organomimetic materials for efficient adsorption of iodine // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9, №6. – p. 106577.
78. Theiss F. L., Ayoko G. A., Frost R. L. Iodide removal using LDH technology // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – Vol. 296. – P. 300-309.
79. Theiss F. L., Ayoko G. A., Frost R. L. Removal of iodate (IO_3^-) from aqueous solution using LDH technology // *Materials Chemistry and Physics*. – 2017. – Vol. 202. – P. 65-75.
80. Jung I. K., Jo Y., Han S.C. et al. Efficient removal of iodide anion from aqueous solution with recyclable core-shell magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Mg/Al}$ layered double hydroxide (LDH) // *Science of the Total Environment*. – 2020. – Vol. 705. – p. 135814.
81. Zhang M. Samantha J., Atterberry B.A. et al. A crosslinked ionic organic framework for efficient iodine and iodide remediation in water // *Angewandte Chemie*. – 2022. – Vol. 134, №52. – p. e202214189.
82. Zhao X. Han X., Li Z. et al. Enhanced removal of iodide from water induced by a metal-incorporated porous metal-organic framework // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 351. – P. 760-764.
83. Wang G. Qafoku N.P., Szecsody J.E. et al. Time-dependent iodate and iodide adsorption to Fe oxides // *ACS Earth and Space Chemistry*. – 2019. – Vol. 3, №11. – P. 2415-2420.
84. Haq Z. Bancroft G.M., Fyfe W.S. et al. Sorption of iodide on copper // *Environmental Science & Technology*. – 1980. – Vol. 14. – №9. – P. 1106 – 1110.
85. Lefèvre G. Walcarius A., Ehrhardt J.J. et al. Sorption of iodide on cuprite (Cu_2O) // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, №10. – C. 4519-4527.
86. Muir B., Andrunik D., Hyla Y. et al. The removal of molybdates and tungstates from aqueous solution by organo-smectites // *Applied Clay Science*. – 2017. – Vol. 136. – P. 8-17.
87. Пат. US2010191033 A1. Adsorbent for radioelement-containing waste and method for fixing radioelement / Yamada H., Tamura K., Tanaka J. et al. Заявитель

- National institute for materials science. – № US20100708735 20100219; опубли. 29.07.2010. – 11 с.
88. Пат. JP2015020101 (A). Iodine collecting material having radiation shielding capability / Akira S. Заявитель: Shimane University. – № JP20130149118 20130718; опубли. 2.02.2015 – 8 с.
89. Кулюхин С.А., Каменская А.Н., Коновалова Н.А. Химия радиоактивного иода в водных средах: фундаментальные и прикладные аспекты // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, №2. – С. 107-123.
90. Lide D.R. CRC handbook of chemistry and physics. 85th Edition. CRC Press, 2004.
91. Krausmann E., Drossinos Y. A model of silver-iodine reactions in a light water reactor containment sump under severe accident conditions // Journal of Nuclear Materials. – 1999. – Vol. 264. – P. 113-121.
92. Asmussen R.M. Neeway J.J., Lawter A.R. et al. Silver-based getters for ^{129}I removal from low-activity waste // Radiochimica Acta – 2016. – Vol. 104, №12. – P. 905-913.
93. Mattigod S.V. Fryxell G.E., Serne R.J. et al. Evaluation of novel getters for adsorption of radioiodine from groundwater and waste glass leachates // Radiochimica Acta. – 2003. – Vol. 91, №9. – P. 539-546.
94. Hoskins J. S., Karanfil T., Serkiz S. M. Removal and sequestration of iodide using silver-impregnated activated carbon // Environmental science & technology. – 2002. – Vol. 36, №4. – P. 784-789.
95. Karkhanei N., Sepehrian H., Cheraghali R. Preparation, characterization, and iodide sorption performance of silver-loaded mesoporous MCM-41 // Desalination and Water Treatment. – 2015. – Vol. 56, №11. – P. 3096-3105.
96. Kaplan D.I. Price K.A., Xu C. et al. Iodine speciation in a silver-amended cementitious system // Environment international. – 2019. – Vol. 126. – P. 576-584.
97. Nagy N.M., Kónya J. Diffusion of radioactive anion and cation in silver-calcium-bentonite // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2024. – P. 1-11.

98. Kunarbekova M., Busquets R., Sailaukhanuly Y. et al. Carbon adsorbents for the uptake of radioactive iodine from contaminated water effluents: A systematic review // *Journal of Water Process Engineering*. – 2024. – Vol. 67. – p. 106174.
99. Asmussen R.M., Turner J., Chong S. et al. Review of recent developments in iodine wasteform production // *Frontiers in Chemistry*. – 2022. – Vol. 10. – 1043653.
100. Mattigod S.V., Fryxell G., Parker K. et al. Novel Functionalized Ceramic Getter Materials for Adsorption of Radioiodine // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 2002. – 757. – p. II8.7.
101. Abney C. W., Nan Y., Tavlarides L. L. X-ray absorption spectroscopy investigation of iodine capture by silver-exchanged mordenite // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56, №16. – P. 4837-4846.
102. Amonette J.E., Matyáš J. Functionalized silica aerogels for gas-phase purification, sensing, and catalysis: A review // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2017. – Vol. 250. – P. 100-119.
103. Riley B.J., Chong S., Marcial J. et al. Silver-loaded xerogel nanostructures for iodine capture: A comparison of thiolated versus unthiolated sorbents // *ACS Applied Nano Materials*. – 2022. – Vol. 5, №7. – P. 9478-9494.
104. Tauanov Z., Inglezakis V. J. Removal of iodide from water using silver nanoparticles-impregnated synthetic zeolites // *Science of The Total Environment*. – 2019. – Vol. 682. – P. 259-270.
105. Wu X., Xie W., Chen J. et al. Iodide ion removal from artificial iodine-containing solution using Ag-Ag₂O modified Al₂O₃ particles prepared by electroless plating // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. – 2021. – Vol. 125. – P. 340-348.
106. Chen X., Wang L., Ding C. et al. Highly efficient removal of radioactive iodine anions by nano silver modified activated carbon fiber // *Applied Surface Science*. – 2024. – Vol. 643. – p. 158644.
107. Tian Z., Chee T.S., Zhu L. et al. Comprehensive comparison of bismuth and silver functionalized nickel foam composites in capturing radioactive gaseous iodine // *Journal of Hazardous Materials*. – 2021. – Vol. 417. – p. 125978.

108. Matyáš J., Fryxell G.E., Busche B.J. Functionalised silica aerogels: Advanced materials to capture and immobilise radioactive iodine // *Ceramic Engineering and Science Proceedings*. – American Ceramic Society, Inc., 735 Ceramic Place Westerville OH 43081 United States, 2011. – Vol. 32, №3. – P. 23-32.
109. Mnasri N., Charnay C., De Ménorval L-S. et al. Silver nanoparticle-containing submicron-in-size mesoporous silica-based systems for iodine entrapment and immobilization from gas phase // *Microporous and mesoporous materials*. – 2014. – Vol. 196. – P. 305-313.
110. Chen Z., Qiao F., Liu W. Influence of cleaning treatment on structure, optical and electrical properties of Ag/ZnSe microspheres prepared by silver mirror reaction // *Vacuum*. – 2020. – Vol. 173. – p. 109110.
111. Qu L., Dai L. Novel silver nanostructures from silver mirror reaction on reactive substrates // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, №29. – P. 13985-13990.
112. Aleksandrova T.P., Vais A.A., Masliy A.I. et al. Comparative Evaluation of Antimicrobial Properties of Sintepon with Various Silver-Containing Coatings // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2014. – Vol. 22, №4. – P. 407-411.
113. Смолко В. А., Антошкина Е. Г. Кинетика набухания бентонита Зырянского месторождения // *Вестник ЮУрГУ. Серия Металлургия*. – 2014. – Т. 14, №2. – С. 89-91.
114. Zhang X. Stewart S., Shoesmith D.W. et al. Interaction of aqueous iodine species with Ag₂O/Ag surfaces // *Journal of the Electrochemical Society*. – 2007. – Vol. 154, №4. –p. F70.
115. Zhang X., Shoesmith D. W., Wren J. C. Galvanically coupled process for the conversion of Ag₂O to AgI // *Corrosion science*. – 2008. – Vol. 50, №2. – P. 490-497.
116. Muhire C. Reda A.T., Zhang D. et al. An overview on metal Oxide-based materials for iodine capture and storage // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 431. – p. 133816.

117. Yang D. Sarina S, Liu H. et al. Capture of radioactive cesium and iodide ions from water by using titanate nanofibers and nanotubes // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – Vol. 50, №45. – P. 10594-10598.
118. Waterhouse G. I. N., Bowmaker G. A., Metson J. B. Oxidation of a polycrystalline silver foil by reaction with ozone // *Applied Surface Science*. – 2001. – Vol. 183, №3-4. – P. 191-204.
119. Suzuki R. O., Ogawa T., Ono K. Use of ozone to prepare silver oxides // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82, №8. – P. 2033-2038.
120. Chen T., Li C., Liu X.Y. et al. Migration study of iodine in Beishan granite by a column method // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2013. – Vol. 298. – P. 219-225.
121. Denham M., Eddy-Dilek C. Sustainable Remediation of Radionuclides By a Common Sense Approach to Enhanced Attenuation // *WM2016 Conference – Phoenix, Arizona, USA, March 6 – 10 2016*. – Symposia, Inc., PO Box 27646, 85285-7646 Tempe, AZ (United States), 2016. – 16441.
122. Zhang H. Gao X., Guo T. et al. Adsorption of iodide ions on a calcium alginate–silver chloride composite adsorbent // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – Vol. 386, №1-3. – P. 166-171.
123. Zhang H. Hu Y., Ye X. et al. Iodide adsorption from aqueous solutions by bis (trimethoxysilylpropyl) amine polycondensate/silver chloride composites // *Desalination and Water Treatment*. – 2013. – Vol. 51, №19-21. – P. 3930-3937.
124. Li Q. Mao Q., Li M. et al. Cross-linked chitosan microspheres entrapping silver chloride via the improved emulsion technology for iodide ion adsorption // *Carbohydrate polymers*. – 2020. – Vol. 234. – p. 115926.
125. Sohrabnezhad Sh., Rassa M., Mohammadi Dahanesari E. Spectroscopic study of silver halides in montmorillonite and their antibacterial activity // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. – 2016. – Vol. 163. – P. 150-155.
126. Min S.-H., Jang J.-H., Kim J.-Y. et al. Development of white antibacterial pigment based on silver chloride nanoparticles and mesoporous silica and its polymer composite // *Microporous and mesoporous materials*. – 2010. – Vol. 128. – P. 19-25.

127. Naik B., Desai V., Kowshik M. et al. Synthesis of Ag/AgCl–mesoporous silica nanocomposites using a simple aqueous solution-based chemical method and a study of their antibacterial activity on *E. coli* // *Particuology*. – 2010. – Vol. 9. – P. 243-247.
128. Frob H., Bottcher H., Muller B. et al. Structural investigations of evaporated AgBr/AgI layers: New frontiers in silver halide imaging // *The Journal of imaging science and technology*. – 1993. – Vol. 37, №6. – P. 564-567.
129. Kumar Y., Saxena S.K., Venkatesh M. et al. Studies on the adsorption of ^{125}I on bromide coated silver rods for the preparation of ^{125}I -seeds for brachytherapy applications // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2011. – Vol. 290, №1. – C. 109-114.
130. Balsley S.D., Brady P.V., Krumhansl J.L. et al. Iodide retention by metal sulfide surfaces: cinnabar and chalcocite // *Environmental science & technology*. – 1996. – Vol. 30, №10. – C. 3025-3027.
131. Ikeda Y., Sazarashi M., Tsuji M. et al. Adsorption of I ions on cinnabar for ^{129}I waste management // *Radiochimica Acta*. – 1994. – Vol. 65, №3. – P. 195-198.
132. Тюпина Е.А., Прядко А.В. Use of silver-containing sorbents in anionic species of radioactive iodine management in nuclear industry and the methods of obtaining them // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2024. – Vol. 333, №. 2. – P. 599-613.
133. Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбция иодид-ионов на бентонитах различных месторождений, модифицированных хлоридом серебра методом осаждения // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2024. – Т. 38, № 3 (282). – С. 79-81.
134. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента на основе бентонита для фиксации соединений радиоиода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2021. – Т. 21, №. 1. – С. 26-32.
135. Малышев А.В., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Модифицирование бентонита металлическим серебром с использованием гидразина для получения селективного сорбента к иодид-ионам в хранилищах РАО // *Глины и глинистые минералы – 2023: VI Российское Совещание по глинам и глинистым минералам*

«ГЛИНЫ-2023», Санкт-Петербург, 13 – 16 июня 2023 года. – Санкт-Петербург: ИГЕМ РАН, 2023. – С. 209-212.

136. Tyupina E.A., Pryadko A.V., Klimenko O.M. Effect of silver chloride deposition technique on modified bentonite operating properties for radioactive iodide-ions localization in geological disposal facility for radioactive waste // *Progress in Nuclear Energy*. – 2024. – Vol. 171. – p. 105198.

137. Тюпина Е.А., Прядко А.В. Сорбент на основе бентонита, модифицированного хлоридом серебра методом осаждения, для фиксации анионных форм радиоактивного иода // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2023. – Т. 23, №1. – С. 74-85.

138. Сапранова А.А., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Оценка эффективности модифицирования пористых материалов оксидом серебра (I) с целью повышения сорбционных свойств по отношению к анионам иода в условиях ПГЗРО // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С. 70-72.

139. Прядко А.В., Тюпина Е.А. Сорбент на основе бентонита месторождения Даш-Салахлинское для фиксации иодид-ионов в ПГЗРО // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2024. – Т. 38, № 10 (289). – С. 42-44. Kong J., Lee C.P., Sun Y. et al. Anion exclusion and sorption effect for compacted bentonite: the dependency of diffusion coefficients and capacity of HTO and Se (IV) // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2021. – Vol. 328. – P. 717-725.

140. Козлов П.П., Тюпина Е.А., Крупская В.В. Разработка лабораторных стендов для определения коэффициентов фильтрации и минеральных преобразований системы инженерных барьеров безопасности в условиях ПГЗРО // *Глины и глинистые минералы – 2023: VI Российское Совещание по глинам и глинистым минералам «ГЛИНЫ-2023»*, Санкт-Петербург, 13 – 16 июня 2023 года. – Санкт-Петербург: ИГЕМ РАН, 2023. – С. 192-194.

141. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. Description of input and examples for PHREEQC version 3—a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // *US geological survey techniques and methods*. – 2013. – Vol. 6, №A43. – p. 497.

142. Малышев А.В., Бубнов А.С., Прядко А.В., Тюпина Е.А. Исследование функциональных свойств бентонита, модифицированного металлическим серебром, как компонента инженерного барьера безопасности в хранилищах радиоактивных отходов // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С 15-17.
143. Прядко А.В., Тюпина Е.А., Тодавич А.В., Сердюк Е.А., Приходько А.С. Влияние модифицирования пористых материалов на сорбционную способность к I-131 // Успехи в химии и химической технологии. – 2023. – Т. 37, № 9 (271). – С 128-130.
144. Серебросодержащий сорбент для анионных форм радиоактивного йода: пат. 2801938 Рос. Федерация / Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О., Паршина П.Ю. № RU2022119431 заявл. 15.07.2022; опубл. 21.08.2023, Бюл. № 24. 6 с.
- 145.
146. Озерский А.Ю., Караулов В.А. Гидрогеологические исследования при изысканиях для подземного строительства в пределах массива кристаллических пород в южной части Енисейского кряжа // Инженерные изыскания. – 2012. – №11. – С. 52-62.
147. Rozov K. B., Rumynin V.G., Nikulenkov A.M. et al. Sorption of ^{137}Cs , ^{90}Sr , Se , ^{99}Tc , $^{152(154)}\text{Eu}$, $^{239(240)}\text{Pu}$ on fractured rocks of the Yeniseysky site (Nizhne-Kansky massif, Krasnoyarsk region, Russia) // Journal of environmental radioactivity. – 2018. – Vol. 192. – P. 513-523.
148. Алукер Н.Л. Спектрофотометрическое определение форм присутствия йода в растворах соединений йода // Оптика и спектроскопия. – 2021. – Т. 129, №5. – С. 659-664.
149. Belousov P., Chupalenkov N., Christidis G.E. et al. Carboniferous bentonites from 10th Khutor deposit (Russia): Composition, properties and features of genesis // Applied Clay Science. – 2021. – Vol. 215. – p. 106308.
150. Muramatsu Y., Wedepohl K. H. The distribution of iodine in the earth's crust // Chemical Geology. – 1998. – Vol. 147, №3-4. – P. 201-216.

151. Санитарные правила СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009)».

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и признательность за помощь на всех этапах работы заведующему кафедрой химии высоких энергий и радиоэкологии к.х.н. Э.П. Магомедбекову. Автор искренне благодарит к.г.-м.н. в.н.с. ИГЕМ РАН В.В. Крупскую за предоставленные образцы природных бентонитов, к.х.н. доцента кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии А.О. Меркушкина за выполнение ряда физико-химических методов анализа и сотрудников ИБРАЭ РАН (Соболева Д.А., Болдырева К.А.) за помощь в проведении прогнозирования.