

**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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2025

Работа выполнена на кафедре химии высоких энергий и радиоэкологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: кандидат технических наук, доцент
Тюпина Екатерина Александровна, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, старший научный сотрудник
Ананьев Алексей Владиленович, главный научный сотрудник Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара»

кандидат химических наук, доцент
Власова Ирина Энгельсовна, старший научный сотрудник лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Ведущая организация Федеральное бюджетное учреждение «Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности»

Защита состоится «02» октября 2025 г. в 15-00 часов на заседании диссертационного совета РХТУ 2.6.04 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125480 г. Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20, корп. 1) в конференц-зале имени академика В.А. Легасова ИМСЭН-ИФХ.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на официальном сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»
https://www.muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 202_ г.

Ученый секретарь диссертационного совета
РХТУ 2.6.04. кандидат технических наук, доцент

М.А. Вартамян

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 , Ag_2O 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 барьеров 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 Ag₂O, по отношению к I⁻ и IO₃⁻.

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, Ag_2O и AgCl.
2. Сорбционные характеристики бентонитов, модифицированных Ag, Ag_2O 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, Ag_2O 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 IO_3^- на природных и модифицированных бентонитах, вымывания Ag, Ag_2O 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.

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.

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».

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе (обзор литературы) проведён анализ данных по сорбентам для селективного извлечения анионных форм иода из водных растворов и методам их получения. Показано, что наиболее перспективными сорбентами для фиксации анионных форм иода из водных сред являются материалы с развитой поверхностью, модифицированные серебром в виде нерастворимых соединений, таких как Ag, Ag₂O и AgCl, однако существующие методы модифицирования пористых материалов соединениями серебра требуют использования опасных реагентов (например, модифицирование материалов Ag или AgCl импрегнированием ионами Ag⁺ с последующим воздействием газообразных H₂ или HCl) или основаны на специфических реакциях (например, образование Ag₂O на поверхности Na₂Ti₃O₇ вследствие их кристаллографического сродства).

Во второй главе (методическая часть) представлены объекты исследования: бентониты месторождений Таганское (Т), Даш-Салахлинское (Д-С), Зырянское (З) и 10-й Хутор (10Х). Описаны методы проведения исследований и анализов, приведены уравнения для обработки экспериментальных данных по сорбции, диффузии I и вымыванию нанесённого серебра.

Модифицированные бентониты исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия) с идентификацией серебросодержащих фаз с помощью базы данных PDF2 и сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии (СЭМ-ЭДС) с помощью сканирующего микроскопа Vega 3 (Tescan, Чехия) с приставкой X-Act (Oxford Instruments, Великобритания). Поверхностные характеристики природных и модифицированных бентонитов определены методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью установки Quadrasorb SI/Kr (Quantachrome Instruments, США).

С использованием метки $^{131}\text{I}^-$ при начальной объёмной активности в жидкой фазе $2 \cdot 10^3$ Бк/мл исследована сорбция I^- природными и модифицированными бентонитами при комнатной температуре и Т: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):

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\% = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$K_d = \frac{a}{C} = \frac{C_0 - C}{C} \cdot \frac{V}{m} = \frac{I_0 - I}{I} \cdot \frac{V}{m} \quad (2)$$

$$C_{\text{равн.}}(\text{I}^-) = C_0 \cdot \frac{I}{I_0} \quad (3)$$

$$a_{\text{равн.}}(\text{I}^-) = C_0 \cdot \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot \frac{V}{m} \quad (4)$$

- 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

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

При исследовании вымывания Ag , Ag_2O и AgCl из модифицированного бентонита при воздействии различных реагентов и сред, растворённое серебро определяли методом роданометрического титрования.

С помощью разработанного диффузионного стенда исследована диффузия стабильного иода в форме I^- в образцах природного и модифицированного бентонита методом сквозной диффузии, концентрацию I^- 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 $\Sigma C_{\text{bi}}/C_0$, где C_{bi} – концентрация I^- в приёмнике в i -ой точке отбора проб, C_0 – концентрация I^- в источнике после чего строили график зависимости $\Sigma C_{\text{bi}}/C_0$ от времени t . Линейный участок графика аппроксимировали прямой вида $\Sigma C_{\text{bi}}/C_0 = kt + b$, где k и b – коэффициенты аппроксимации. При $\Sigma C_{\text{bi}}/C_0 = 0$ определяли время задержки диффузии $t_x = -b/k$. Кажущийся коэффициент

диффузии D_a , м²/с и эффективный коэффициент диффузии D_e , м²/с, и рассчитывали по формулам:

$$D_a = \frac{h^2}{6t_x} \quad (6) \quad \text{где } h - \text{толщина образца, } V - \text{объём резервуара (100 мл), } A$$

$$D_e = \frac{kVh}{A} \quad (7) \quad \text{— площадь поперечного сечения образца } A = \pi d^2/4$$

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. В программу были заданы фазовый состав рассматриваемых материалов ИББ в каждой ячейке, состав вторгающегося раствора, концентрация Γ во вторгающемся растворе, эффективные коэффициенты диффузии и коэффициенты межфазного распределения Γ для каждого исследуемого материала ИББ, определённые в ходе экспериментов по диффузии и сорбции Γ соответственно. В каждой транспортной ячейке, а также в геосфере на выходе из ИББ на каждый год в течение 2000 лет была определена концентрация Γ в жидкой фазе (моль/л), по которой была рассчитана объёмная активность (Бк/л), исходя из предположения, что весь иод представлен радиоактивным ^{129}I .

В третьей главе описаны результаты разработки методов получения, сорбционные свойства, устойчивость и микроструктура бентонитов, модифицированных Ag, Ag₂O и AgCl.

В первом разделе приведены результаты разработки методов модифицирования бентонитов Ag, Ag₂O и AgCl. Разработан метод нанесения Ag на бентонит, основанный на восстановлении $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ формальдегидом, выделяющимся при термическом гидролизе гексаметиленetetрамина (метод I) и 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).

Разработан метод нанесения Ag₂O на бентонит в две стадии: нанесение Ag методом II с последующим окислением Ag воздействием раствора KMnO_4 .

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), 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), 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 $\text{FeCl}_3 + \text{HCl}$ (метод IV).

Получены бентониты Т, Д-С, 3 и 10Х, модифицированные серебром в количестве 0,5; 1; 3; 5 и 7% от массы навески породы в формах Ag, Ag₂O и AgCl всеми разработанными методами. Дифрактограммы бентонитов, модифицированных всеми методами, подтверждают наличие серебра только в целевой химической форме Ag, Ag₂O и AgCl соответственно (рисунок 1, приведены дифрактограммы бентонита 10Х, модифицированного Ag и AgCl методами II, а также Ag₂O, дифрактограммы бентонитов, модифицированных остальными методами, выглядят аналогично представленным).

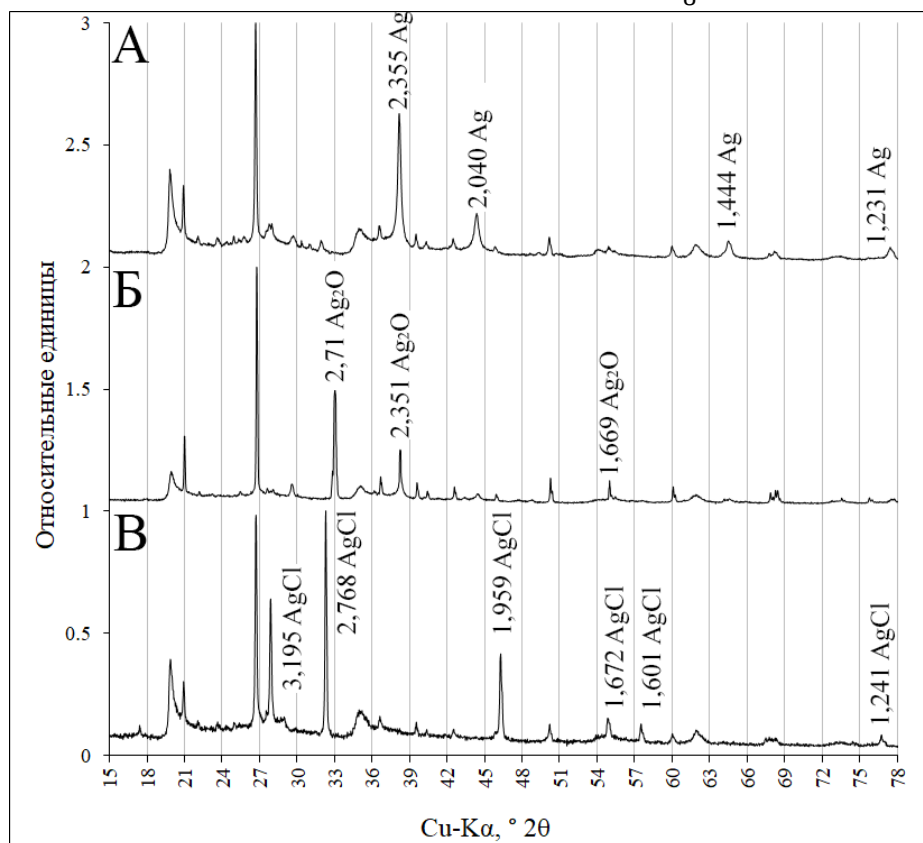


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма бентонита 10X, модифицированного серебром (7% от массы навески породы) в форме Ag (А), Ag₂O (Б) и AgCl (В).

Во втором разделе представлены результаты изучения сорбционных свойств серебросодержащих бентонитов. Сорбционная способность бентонита 10X, модифицированного Ag₂O, по отношению к I⁻ и IO₃⁻ определена при исследовании сорбции стабильного иода при исходной концентрации в жидкой фазе C₀(I) = 10⁻² моль/л в дистиллированной воде. Сорбционное равновесие устанавливается в течение 1 – 6 часов, равновесные значения K_d приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Равновесные значения K_d стабильного I⁻ и IO₃⁻ на природном и модифицированном Ag₂O бентоните 10X

Содержание Ag ₂ O, % по Ag от массы навески породы	Природный бентонит	0,5	1,0	3,0	5,0	7,0
Анион	K _d · 10 ¹ , мл/г					
I ⁻	0,87±0,35	1,77±0,71	2,5±1,0	5,0±2,0	9,5±3,8	30±12
IO ₃ ⁻	0,87±0,35	1,13±0,45	1,76±0,71	1,49±0,60	2,5±1,0	12,2±4,9

Показано увеличение равновесных значений K_d(I⁻) в 2,1 – 34,5 раз и K_d(IO₃⁻) в 1,3 – 13,8 раз при модифицировании бентонита Ag₂O. Однако, при разработке метода модифицирования бентонита Ag₂O установлена высокая склонность нанесённого Ag₂O к восстановлению до Ag в процессе модифицирования, поэтому Ag₂O-содержащие бентониты далее не исследовались.

Сорбционная способность бентонитов Т, Д-С, 3 и 10X, модифицированных Ag и AgCl, по отношению к I⁻ определена при изучении сорбции микроколичеств ¹³¹I⁻ в дистиллированной воде. Установлено, что сорбционное равновесие на AgCl-содержащих бентонитах достигается быстрее (в течение 1 – 2 часов), чем на Ag-содержащих бентонитах (в течение 1 – 24 часов),

равновесные значения K_d приведены на рисунке 2 (сорбция ^{131}I на бентонитах месторождений Д-С и 3, модифицированных Ag, не исследовалась).

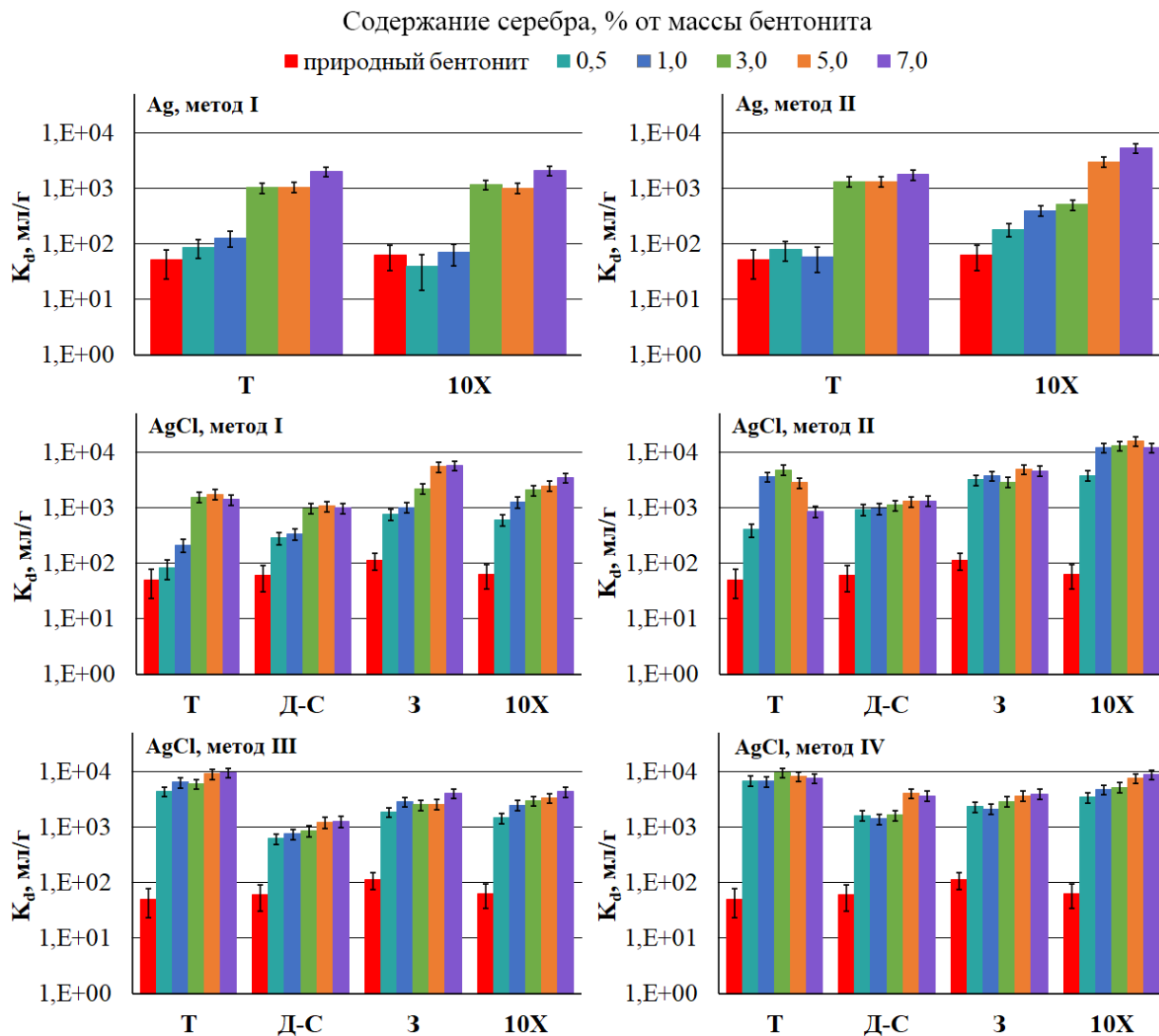


Рисунок 2 – Равновесные значения K_d ^{131}I на исследованных образцах природных и модифицированных Ag и AgCl бентонитов (Т – бентонит месторождения Таганское, Д-С – бентонит месторождения Даш-Салахлинское, 3 – бентонит месторождения Зырянское, 10Х – бентонит месторождения 10-й Хутор).

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 (рисунок 2). При этом в случае модифицирования AgCl методами I и II при низких содержаниях серебра (0,5 и 1,0% от массы породы) сорбенты на основе щелочноземельных бентонитов 10Х и 3 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 10X выбран для дальнейшего исследования.

С целью определения механизмов сорбции Γ^- на Ag и AgCl-содержащих сорбентах на основе бентонита 10X построены изотермы сорбции $^{131}\text{I}^-$ 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. Полученные изотермы линейаризованы в координатах Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитаны коэффициенты детерминации R^2 (рисунок 3, приведены изотермы сорбции на бентоните, модифицированном Ag и AgCl методами II, изотермы сорбции на бентоните, модифицированном остальными методами, выглядят аналогично).

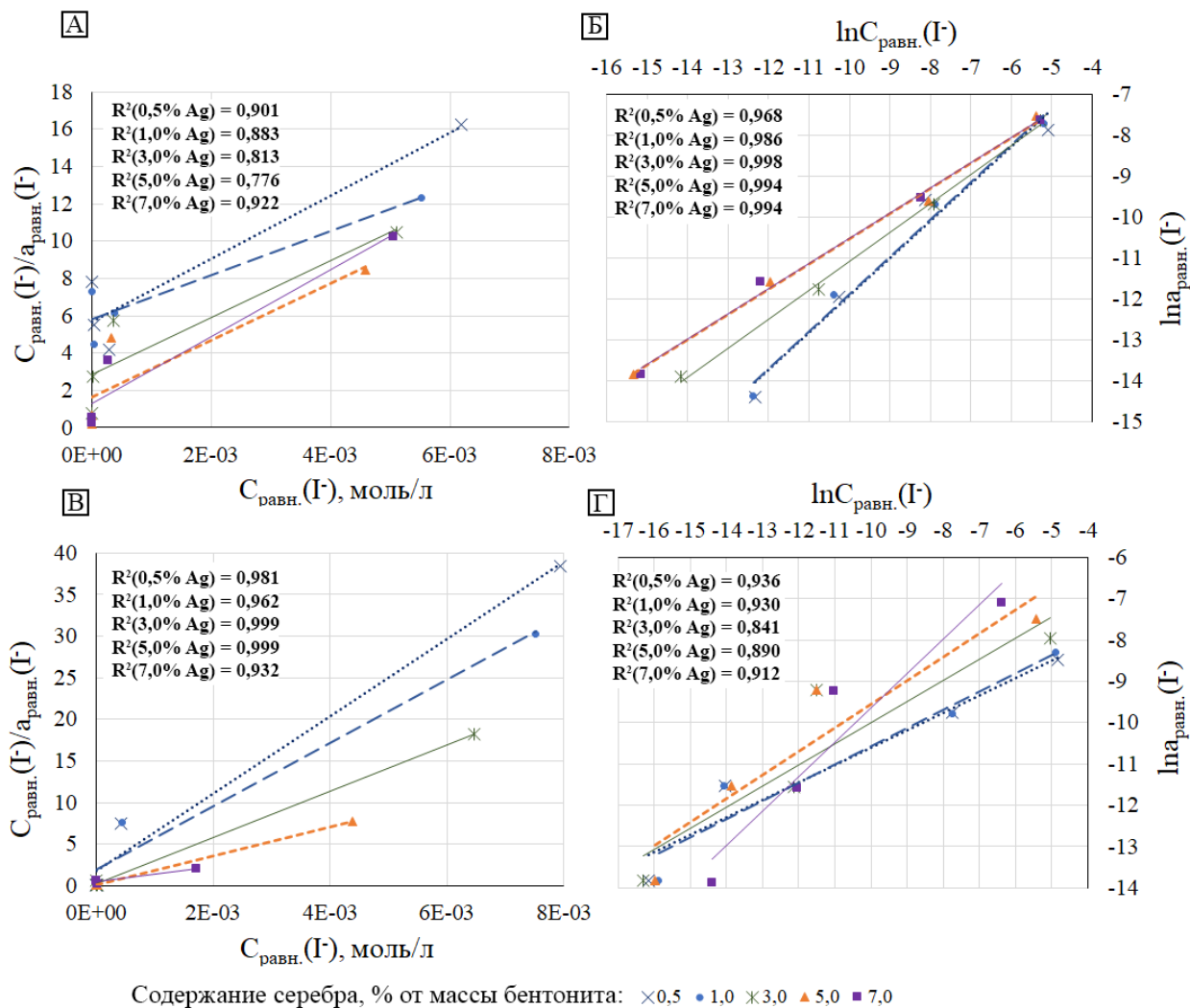


Рисунок 3 – Изотермы сорбции Γ^- на бентоните 10X, модифицированном Ag (метод II) в координатах Ленгмюра (А) и Фрейндлиха (Б) и AgCl (метод II) в координатах Ленгмюра (В) и Фрейндлиха (Г)

Установлено, 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 . Сорбция Γ^- на бентоните, модифицированном AgCl, 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.

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 $C_0(I^-) = 10^{-3}$ моль/л в дистиллированной воде, модельном растворе подземной воды участка «Енисейский» (далее – НКМ) ($I_C = 4,76 \cdot 10^{-3}$ моль/л), растворах KCl ($I_C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и K₂SO₄ ($I_C = 3 \cdot 10^{-2}$ моль/л), а также в растворах H₂SO₄ с pH = 2 и Ca(OH)₂ с pH = 9 (рисунок 4).

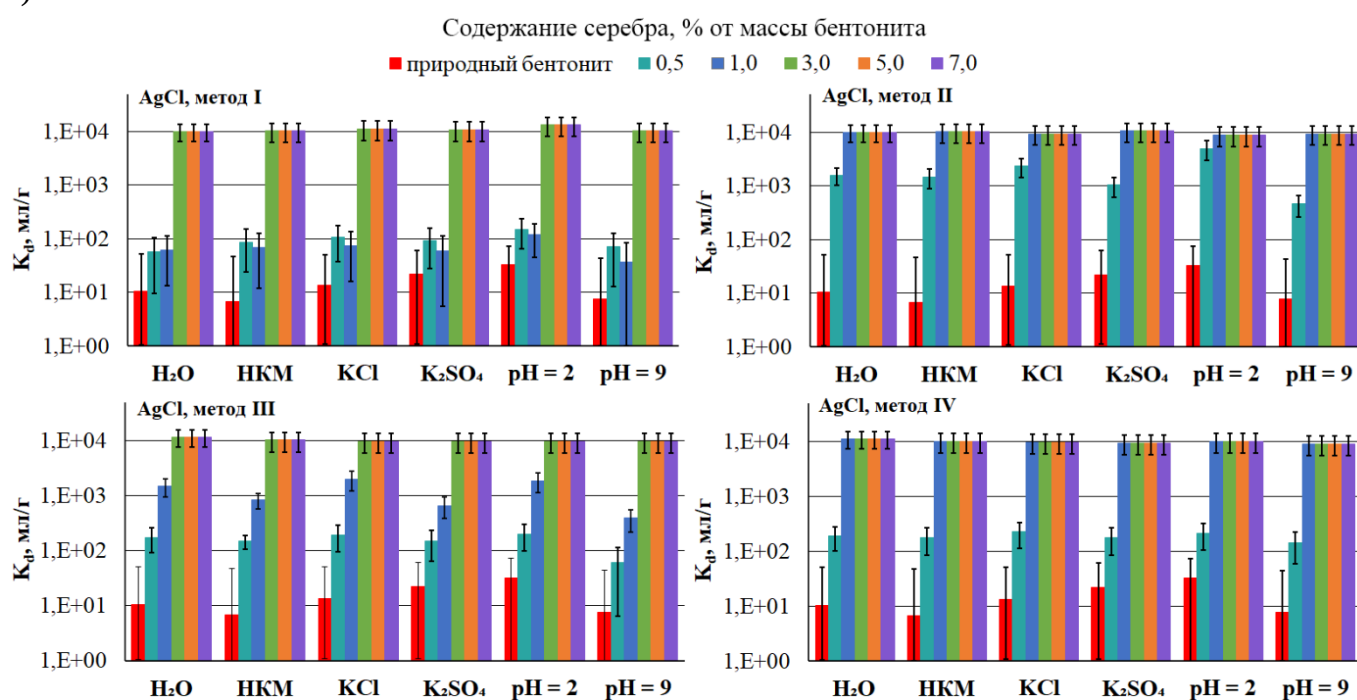


Рисунок 4 – Равновесные значения K_d стабильного I⁻ на исследованных образцах природных и модифицированных AgCl бентонита 10X в различных средах

Установлено, что равновесные 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.

В третьем разделе приведены результаты исследования прочности фиксации Ag и AgCl на бентоните 10X в различных средах. 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 KNO₃ ($I_C = 1$ моль/л) и K₂SO₄ ($I_C = 3$ моль/л). Воздействие 3 моль/л HNO₃, 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.

В четвёртом разделе представлены результаты исследования микроструктуры модифицированных бентонитов.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия образцов модифицированного Ag и AgCl бентонита 10X показали равномерное распределение как Ag, так и AgCl в материале (рисунок 5, приведены результаты СЭМ-ЭДС бентонита, модифицированного методами II, СЭМ-ЭДС бентонита, модифицированного остальными методами, выглядят аналогично).

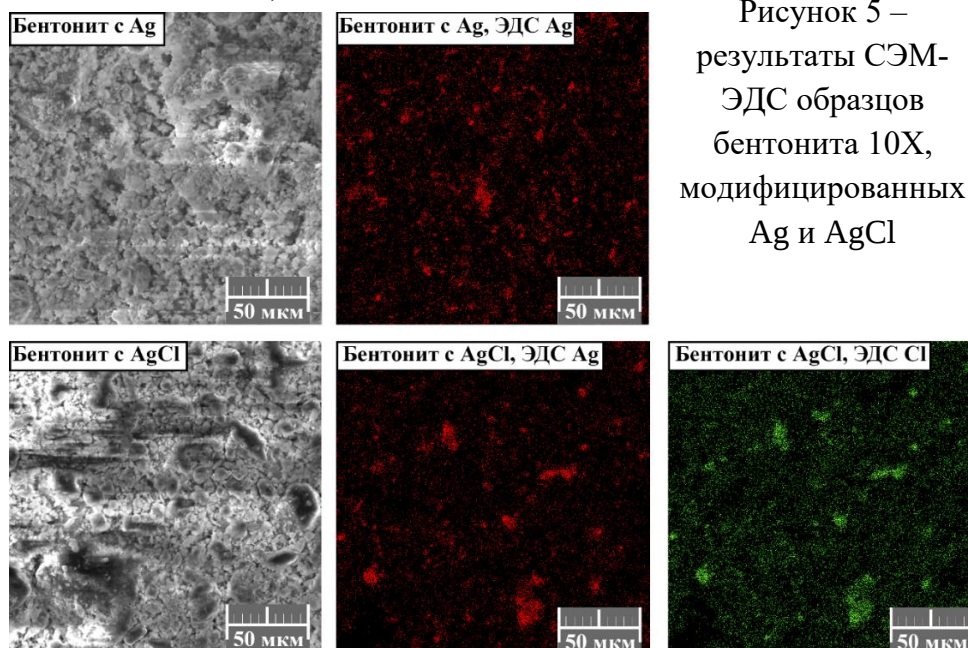


Рисунок 5 –
результаты СЭМ-
ЭДС образцов
бентонита 10X,
модифицированных
Ag и AgCl

Для определения механизма осаждения Ag и AgCl исследовано изменение поверхностных свойств бентонита 10X при модифицировании всеми разработанными методами. 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 объема 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 объема порового пространства бентонитов в 1,1 – 1,4 раз, а также сохранение моды размера пор в процессе модифицирования.

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.

В четвёртой главе приведены результаты исследования диффузии Γ^- в компактированном бентоните и расчётный прогноз изоляционной способности бентонитовых инженерных барьеров безопасности.

В первом разделе представлены результаты изучения диффузии Γ^- в выбранных выше образцах 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. Проведено исследование скорости миграции Γ^- в образцах бентонита при исходной концентрации $\Gamma^- C_0 = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ в НКМ в течение 6 месяцев (рисунок 6, таблица 4).

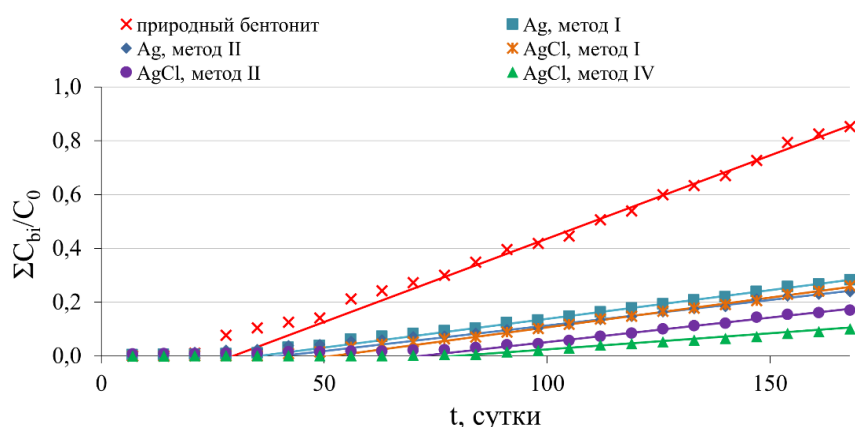


Рисунок 6 – Результаты исследования диффузии иодид-ионов через блоки природного и модифицированного бентонита

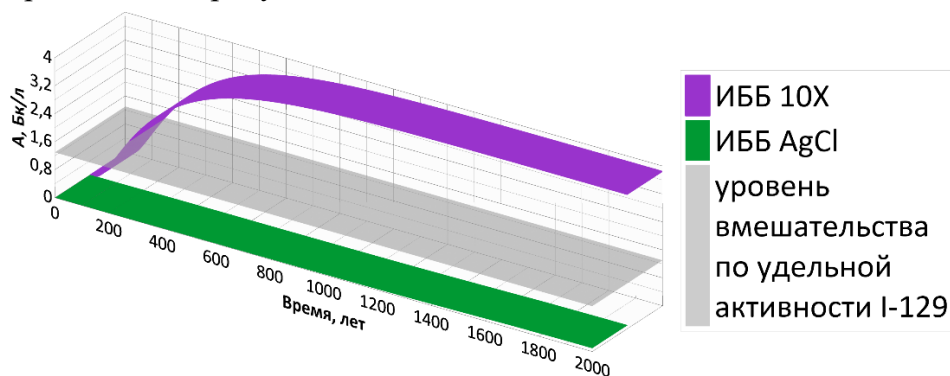
Таблица 4 – Коэффициенты диффузии Γ^- в образцах природного и модифицированного бентонита 10X

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 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. рис. 2 и 4), 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^- .

Во втором разделе представлен 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. Результаты расчёта объёмной активности ^{129}I в геосфере приведены на рисунке 7.



Выполненный расчёт показывает, что при заданных условиях в случае использовании 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 включение в состав ИББ AgCl -содержащего бентонита позволит обеспечить безопасность биосферы и человека от воздействия ^{129}I в течение 2000 лет после начала миграции радиоиода в ИББ.

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 Ag_2O .
2. Показано, что модифицирование бентонита месторождения 10-й Хутор Ag_2O 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 Ag_2O .
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 $K_d(\text{I}^-)$ 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 2000 лет после начала миграции ^{129}I .

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ:

Публикации в изданиях, индексируемых в международных базах данных

1. 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 (**Scopus**)
2. 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 (**Scopus**)
3. 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 (**Scopus, WoS CC, GeoRef, CAS Core**)
4. 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. (**Scopus, WoS CC, GeoRef**)

Тезисы докладов на всероссийских и международных конференциях

5. Тюпина Е.А., Прядко А.В., Меркушкин А.О. Методика получения серебросодержащего сорбента для фиксации соединений радиоактивного иода // Химически модифицированные минералы и биополимеры в XXI веке CHEMOPOLYS 2020: Материалы Всероссийского интернет-симпозиума с международным участием, посвященного 100-летию науки о

полимерах и 90-летию Воронежского государственного лесотехнического университета, Воронеж, 01 – 02 декабря 2020 года. – Воронеж: Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова, 2020. – С. 60-63.

6. Tyupina E., **Pryadko A.**, Marchenko D., Parshina P., Kozlov P. Features of application and durability of metallic silver on bentonite and silica aerogel for obtaining radioiodine getters // Ninth international conference on radiation in various fields of research (RAD 2021). June 14 – 18, 2021, Montenegro. Book of abstracts – RAD Centre, Niš, Serbia, 2021. – P. 265.

7. **Прядко А.В.**, Долженкова Д.И., Паршина П.Ю., Тюпина Е.А. Получение серебросодержащего сорбента на основе силикагеля для фиксации анионных форм радиоактивного иода // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2021: сборник статей по материалам международной научно–практической конференции, Севастополь, 20–23 сентября 2021 г. – Севастополь: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Севастопольский государственный университет», 2021. – С. 516-519.

8. **Прядко А.В.**, Долженкова Д.И., Тюпина Е.А. Модификация силикагеля хлоридом серебра с целью получения сорбента для анионных форм радиоактивного иода // Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии. Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием, г. Краснодар, 26 сентября – 02 октября 2021 года. – Краснодар, Кубанский государственный университет, 2021. – С. 300.

9. **Прядко А.В.**, Паршина П.Ю., Тюпина Е.А. Модификация бентонита хлоридом серебра с целью получения сорбента для анионных форм радиоактивного иода // Глины и глинистые минералы – 2022: Материалы V Российской Школы по глинистым минералам и VII Российского Соповещения по глинам и глинистым минералам, посвященные 100-летию со дня рождения Б.Б. Звягина, Москва, 18 – 22 апреля 2022 года. – Москва: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской Академии наук, 2022. – С. 275-277.

10. Тюпина Е.А., **Прядко А.В.** Получение сорбента для анионных форм радиоактивного иода на основе силикагеля, модифицированного хлоридом серебра с использованием хлорида железа (III) // Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров: Сборник тезисов Четвертой научно-практической конференции, 21 – 22 сентября 2022 г. / Под общей редакцией проф. Е.А. Ваниной; 2022. – С. 42-43.

11. **Прядко А.В.**, Тюпина Е.А. Получение сорбента для анионных форм радиоактивного иода на основе силикагеля, модифицированного хлоридом серебра // Радиохимия – 2022: X Российская конференция с международным участием, Санкт-Петербург, 26 – 30 сентября 2022 года. – Москва: ООО «Месол», 2022. – С. 442.

12. **Прядко А.В.**, Тюпина Е.А. Сравнение методов модифицирования бентонита с целью получения сорбентов для фиксации иодид-ионов в хранилищах РАО // Физикохимия – 2022: Сборник тезисов докладов XVII Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН, Москва, 05 – 09 декабря 2022 года. – Москва: Федеральное государственное

бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2022. – С. 184-185.

13. 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.

14. **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.

15. 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.

16. 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.

17. Козлов П.П., Тюпина Е.А., **Прядко А.В.**, Тодавич А.В., Клименко О.М. Влияние взаимодействия подземных вод Нижнеканского массива с бетоном на сорбцию йодид-ионов модифицированным бентонитом // Geological international student summit 2024. Геологический международный студенческий саммит 2024. Материалы конференции (4 – 8 апреля 2024 года, Санкт-Петербург). – Санкт-Петербург: Свое издательство, 2024. – С. 104-108.

18. **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.

19. **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.

20. Тюпина Е.А., **Прядко А.В.** Сорбционные свойства бентонита, модифицированного хлоридом серебра, по отношению к иодид ионам в различных средах // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, 7-12 октября, 2024, Федеральная территория «Сириус», Россия. Сборник тезисов докладов в 7 томах. Том 7. – М.: ООО «Буки Веди», 2024. – 276 с. – ISBN 978-5-00202-671-5 [т. 7] – С. 228.

Патент

21. Серебросодержащий сорбент для анионных форм радиоактивного иода: 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.