

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ НА БАРЬЕРНЫХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ

А. С. Семенкова, А. Ю. Романчук, И. В. Михеев, С. Н. Калмыков

Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

Статья поступила в редакцию 13 февраля 2023 г.

Представлены методические подходы для экспериментального определения коэффициента распределения радионуклидов на глинистых материалах. Применяемый метод позволяет сопоставлять сорбционные свойства образцов различного состава в унифицированных условиях (при необходимости имитирующих реальные в хранилищах радиоактивных отходов).

Ключевые слова: сорбция, коэффициент распределения, радионуклиды, барьерные глинистые материалы, цезий, уран, радиоактивные отходы.

Введение

Для описания сорбционных свойств материалов применительно к радионуклидам в России традиционно используется коэффициент распределения (K_d), который представляет собой отношение между концентрациями в твердой фазе и в растворе:

$$K_d = \frac{[PH_{\text{тверд.}}]}{[PH_{\text{раствор}}]} \cdot \frac{V}{m},$$

где $[PH_{\text{тверд.}}]$ — концентрация радионуклида, связанного с твердой фазой, $[PH_{\text{раствор.}}]$ — концентрация радионуклида в равновесном растворе, V — объем пробы, m — масса сорбента. Чаще всего K_d выражают в мл/г (или в см³/г), что также эквивалентно л/кг. Значительно реже используются единицы мл/м² (для этого необходимо K_d поделить на величину удельной площади поверхности). Стоит отметить, что в таком случае K_d является лишь единицей измерения сорбции,

которая может быть также выражена в процентах (%), долях, моль/г и других.

Для эмпирического описания процесса сорбции еще в XIX веке было предложено использовать уравнение изотермы, представляющее зависимость количества сорбированного вещества от его содержания в растворе (или газе) при постоянной температуре [1]. Самым простым типом является линейная изотерма сорбции или изотерма Генри, когда сорбция пропорциональна содержанию вещества в растворе и ее коэффициент и составляет K_d . Для того чтобы сохранялось данное соотношение, требуется выполнение следующих условий:

- необходимо, чтобы концентрация вещества была достаточно низкой, так как при ее повышении наблюдается насыщение сорбционных центров, что отражается на изменении формы изотермы;

- все сорбционные центры на поверхности вещества должны быть энергетически однородны;
- каждый сорбционный центр взаимодействует только с одной молекулой вещества.

Зачастую в реальных системах эти условия не выполняются, что делает невозможным использование изотермы Генри для описания процесса.

С развитием понимания сорбционных процессов во всем мире все чаще стал применяться способ их термодинамического описания (Surface complexation modelling) [2], [3]. Этот метод позволяет на основании экспериментальных данных определять константы равновесия сорбционных реакций по аналогии с комплексообразованием в растворе. Обладая этими значениями, возможно рассчитать величину сорбции, выраженную в разных единицах, в том числе в K_d , при любых условиях, а также при изменениях соотношения твердой и жидкой фаз ($t:j$), pH и пр.

Известно, что на сорбцию радионуклидов на глинистых минералах кроме соотношения $t:j$ могут оказывать влияние температура [4], [5], pH [6]–[9] и состав раствора [10]–[12]. Поскольку последний может существенно влиять на связывание ряда радионуклидов, для получения более точных результатов предпочтительно использовать условия, характерные для конкретного объекта. Например, в работах Милютин с соавторами [13], [14] предложено проводить определение K_d цезия и стронция в растворах NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, имитирующих основной состав ЖРО. К настоящему времени наработан существенный опыт в определении K_d для наиболее перспективных материалов (преимущественно природных глин разного состава) по отношению к ряду радионуклидов [13]–[17]. Однако различия условий проведения экспериментов существенно затрудняют сопоставление полученных результатов.

Несмотря на кажущуюся простоту проведения сорбционного эксперимента и его интерпретацию, существует достаточно много причин, которые могут оказать влияние на результат. В рамках данной работы мы попытались показать, насколько существенным может быть воздействие внешних факторов на протекание сорбционного эксперимента, его интерпретацию и расчет K_d .

Экспериментальная часть

В качестве материала для исследований был взят образец смеси барьерной механоактивированной композиционной (СБМК) (с содержанием каолинита — 32%, монтмориллонита — 32%, иллита — 4%, вермикулита — 3%

и кварца — 18% по массе) производства ООО «Бентонит Хакассии». В качестве раствора для проведения сорбции использовалась дистиллированная вода; 0,01 М NaClO_4 и модельная вода состава: 96,0 мг/л NaHCO_3 ; 60,0 мг/л $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 60,0 мг/л MgSO_4 , 4,0 мг/л KCl ; pH 7,7.

Определение содержания катионов в контактных растворах проведено с помощью квадрупольного ИСП-МС Agilent 7500С.

Исследования зависимости сорбции проведены на исходном образце, а также после промывок. Содержание твердой фазы варьировалось от 0,1 до 40 г/л. К навеске образца вносили аликвоту раствора, содержащего радионуклид, и устанавливали требуемое значение pH путем добавления разбавленных растворов NaOH и HClO_4 , либо просто фиксировали его. Образец помещали на орбитальный шейкер не менее, чем на 24 часа для экспериментов с $^{137}\text{Cs}^+$ и на 48 часов — для экспериментов с $^{233/232}\text{U}(\text{VI})$. После уравнивания раствор отделяли центрифугированием с ускорением 20 000 g в течение 20 мин (Allegra 64R, Beckman Coulter). Активность надосадочной жидкости определяли методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (Quantulus-1220, Perkin Elmer). Коэффициент распределения рассчитывали по разнице, внесенной и оставшейся в растворе после взаимодействия, активности радионуклида по формуле:

$$K_d = \frac{[\text{РН}_{\text{исх.}}] - [\text{РН}_{\text{раствор}}]}{[\text{РН}_{\text{раствор}}]} \cdot \frac{V}{m},$$

где $[\text{РН}_{\text{исх.}}]$ — внесенная концентрация радионуклида, $[\text{РН}_{\text{раствор}}]$ — концентрация радионуклида в равновесном растворе, V — объем пробы, m — масса сорбента. Расчет концентрации радионуклидов по значению удельной активности проводится по формуле

$$[\text{РН}] = \frac{A}{\ln 2} \times \frac{T_{1/2}}{\text{Na}},$$

где $[\text{РН}]$ — концентрация радионуклида (моль/л), A — активность радионуклида (Бк/л), $T_{1/2}$ — период полураспада (с).

Для оценки буферной способности образца СБМК эксперименты проводились при $t:j$, равном 40 г/л. Было подготовлено 7 флаконов с навеской 0,5 г промытого и высушенного образца, к которым добавляли по 12,5 мл модельной воды с заранее установленными значениями pH (2; 3; 4,2; 5,2; 8,5; 9,3; 10,2). Образцы помещали на шейкер, pH измеряли через 1, 2, 3 недели и 3 месяца. Несмотря на то, что после первой недели значения оставались практически постоянными, в качестве равновесного использованы данные, полученные через 3 месяца.

Результаты и обсуждение

Одним из часто возникающих вопросов при анализе экспериментально полученных K_d является соотношение т:ж. Как было сказано выше, если выполняется условие изотермы Генри, то варьирование концентрации твердой фазы или радионуклида не должно сказываться на результате.

Для демонстрации влияния т:ж были проведены эксперименты по сорбции Cs^+ на образце СБМК при различном содержании твердой фазы (от 0,1 до 5 г/л) в дистиллированной воде (рис. 1А). Видно, что экспериментальные значения K_d демонстрируют неожиданную тенденцию. При увеличении концентрации твердой фазы K_d снижается, в то время как должен быть постоянным. Те же сорбционные результаты в координатах изотермы сорбции (рис. 1Б) также

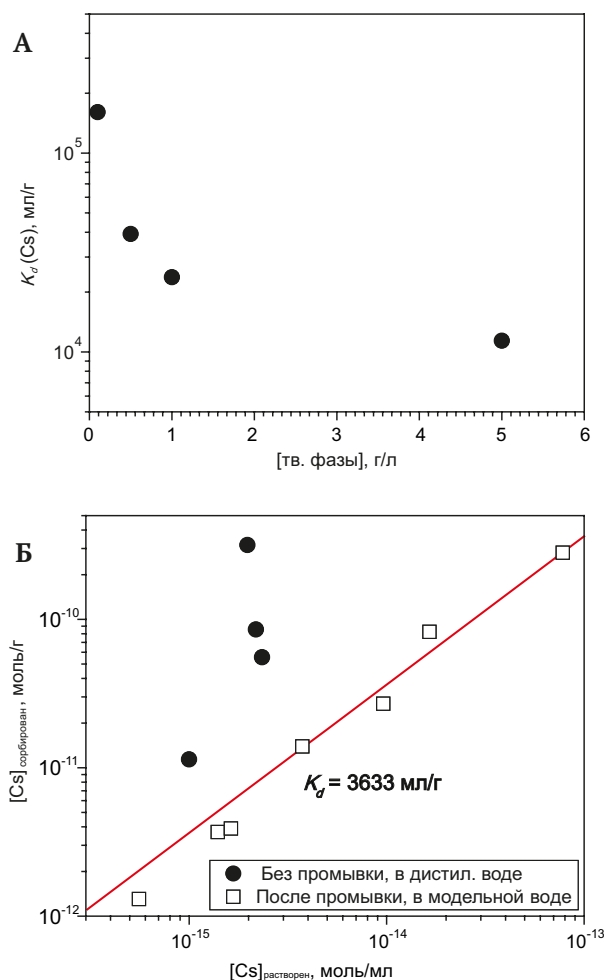


Рис. 1. Зависимости: А – $K_d(Cs)$ от концентрации твердой фазы в воде; Б – равновесной концентрации сорбированного Cs от содержания в растворе после трехкратной промывки твердой фазы (квадратами обозначены эксперименты, полученные на образце после промывки в модельной воде, т : ж = 0,5 г/л; точками – в воде на образце без промывки)

несут несистемный характер и с трудом могут соответствовать изотерме Генри. Поскольку увеличение массы образца и, соответственно, количества сорбционных центров не может объяснить наблюдаемый эффект, были проведены дополнительные исследования.

Анализ показал, что при взаимодействии водной фазы с образцом СБМК в раствор поступают различные катионы в значительных количествах (табл. 1). При этом по мере увеличения содержания твердой фазы содержание вымываемых элементов также увеличивается.

Таблица 1. Содержание катионов в растворе после контакта с образцом СБМК

Исходный раствор	т : ж, г/л	Содержание катионов в контактном растворе, моль/л				
		Na	Mg	Al	K	Ca
H_2O	0,1	$<2 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$1,67 \cdot 10^{-5}$	$2,49 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$
	0,5	$<2 \cdot 10^{-5}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-5}$	$2,78 \cdot 10^{-5}$
	1	$1,04 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-5}$	$4,87 \cdot 10^{-5}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$
	5	$6,09 \cdot 10^{-4}$	$9,17 \cdot 10^{-5}$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	$7,69 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$
0,01 М $NaClO_4$	0,1	–	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$4,43 \cdot 10^{-5}$	$6,21 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-5}$
	0,5	–	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-5}$	$4,67 \cdot 10^{-5}$	$5,38 \cdot 10^{-5}$
	1	–	$3,63 \cdot 10^{-5}$	$7,41 \cdot 10^{-5}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$	$1,15 \cdot 10^{-4}$
	5	–	$1,08 \cdot 10^{-4}$	$2,93 \cdot 10^{-5}$	$6,92 \cdot 10^{-5}$	$2,88 \cdot 10^{-4}$
Модельная вода	0	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$9,96 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-4}$
	0,5	$1,29 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-6}$	$1,02 \cdot 10^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-4}$
	1	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$	$6,49 \cdot 10^{-6}$	$9,96 \cdot 10^{-4}$	$2,99 \cdot 10^{-4}$
	5	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$	$2,67 \cdot 10^{-5}$	$9,86 \cdot 10^{-4}$	$3,31 \cdot 10^{-4}$

Низкая селективность сорбционных центров глины приводит к снижению сорбции радионуклидов в присутствии катионов близкого заряда. Так, в работе [18] было показано, что существенное повышение содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} (до 10^{-3} М) в растворе при контакте с бентонитом сильно снижает сорбцию Cs^+ при его содержании 10^{-9} – 10^{-6} М. При этом современные подходы к термодинамическому моделированию позволяют прогнозировать влияние конкурирующих катионов на сорбцию радионуклидов, что требует определения состава раствора с достаточной точностью [17], [11].

Таким образом, изменения сорбции Cs^+ из дистиллированной воды и соотношения т:ж (рис. 1) вызвано модификацией состава раствора при увеличении концентрации твердой фазы.

Как было отмечено выше, содержание вымываемых катионов трансформируется при изменении концентрации твердой фазы, что косвенно свидетельствует о том, что они не являются

равновесными для данных веществ. Действительно, при контакте с образцом наблюдается повышение в растворе концентраций Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} при увеличении массы образца (табл. 1). Такая зависимость наблюдается при варьировании состава раствора — и в дистиллированной воде, и в 0,01 М NaClO_4 , и в модельной воде. Стоит отметить, что в последнем случае изменения содержания катионов при варьировании массы наименее значимы, поэтому выбор такой воды наиболее приемлем для получения не зависящего от соотношения т:ж коэффициента распределения.

Поскольку вымываемые катионы демонстрируют неравновесное поведение, было предложено проводить промывки перед экспериментом, что может позволить получить более воспроизводимые условия. В отличие от описанного выше сорбционного эксперимента, после проведения трех промывок сорбция Cs^+ в модельной воде на том же образце СБМК стала подчиняться уравнению изотермы Генри (рис. 1Б). Причем это наблюдается при варьировании как концентрации цезия, так и твердой фазы. Определенный таким образом K_d может быть применен в более широком диапазоне условий, и в данном случае соотношение т:ж, использованное при его получении, не повлияло на результат.

Концепция изоляции радиоактивных отходов (РАО) предусматривает, что на протяжении первых десятков лет они удерживаются внутри контейнеров и не контактируют с глиняным барьером. В этот период материал инженерного барьера безопасности контактирует с местными водами, что сопровождается вымыванием катионов и растворением минеральных примесей. Таким образом, в момент контакта радионуклидов с глинодержащими барьерами они будут уже уравновешены с природными водами. Использование предварительной промывки раствором, по составу идентичным водам конкретного объекта, позволяет имитировать реальные условия.

Глинистые минералы способны оказывать влияние не только на состав раствора, но и на значение рН. Буферная способность глины связана с протонированием/депротонированием амфотерных краевых сорбционных центров (силанольных и алюмоильных групп), растворением/осаждением карбонатов и др. [18]. На основе данных о минеральном составе исходного образца и информации о кислотно-основных свойствах сорбционных центров был предложен подход к прогнозированию состава и рН поровой воды в высокоуплотненных бентонитовых системах [19], [20]. Расчеты показали, что

компактированные бентониты будут стабилизировать рН в области 7–9. Масса твердой фазы является наиболее значимым фактором, определяющим кислотность и состав раствора после промывок.

По методу, предложенному авторами, была определена буферная способность исследуемого образца СБМК. При концентрации твердой фазы 40 г/л в широком диапазоне исходного рН раствора (3–10), его равновесное значение составляет $8,30 \pm 0,05$ (рис. 2).

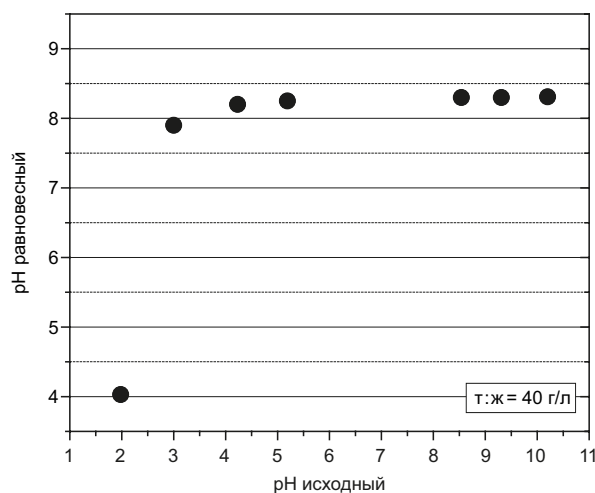


Рис. 2. Буферная способность СБМК: зависимость равновесного значения рН от исходного (в дистиллированной воде, т : ж = 40 г/л)

В случае U(VI) буферная способность глины существенно влияет на сорбцию. Как известно, эта зависимость на глинистых минералах имеет характерную куполообразную форму с максимумом при рН порядка 6 (рис. 3А) [21], [22]. Его дальнейшее повышение сопровождается существенным снижением доли связанного радионуклида за счет образования устойчивых карбонатных комплексов в растворе (рис. 3Б). Глинистые минералы, входящие в состав образца СБМК, стабилизируют рН в щелочной области, а увеличение соотношения т:ж приводит к увеличению рН, что, в свою очередь, может приводить к снижению $K_d(\text{U})$. Этот эффект был доказан экспериментально. На рис. 3В представлены K_d с соответствующими значениями рН, полученные при различной концентрации твердой фазы. Закономерное увеличение рН при повышении соотношения т:ж привело к естественному снижению сорбции. При термодинамическом описании сорбции и буферной способности глинистого минерала эти эффекты могут быть спрогнозированы.

Существенное влияние рН раствора на сорбцию может наблюдаться в случае других актинидов и

продуктов деления, например, Np(V), Pu(V, VI), Sr(II) и других.

Выводы

В работе описаны методологические сложности по экспериментальному определению коэффициента распределения радионуклидов на глинистых минералах, показана необходимость учета присутствия конкурирующих катионов (в том числе вымываемых из исследуемого вещества) и буферной способности глинистого материала.

Для минимизации изменения состава раствора в ходе сорбционного эксперимента предложено проведение трехкратной промывки образца модельным составом природной воды, который в дальнейшем используется как среда для сорбции. Важно фиксировать изменение значения pH при контакте раствора с водной фазой и учитывать его влияние на сорбцию. Предложенные действия позволят проводить эксперименты в условиях, максимально приближенных к реальным в хранилищах РАО, и сопоставлять сорбционные свойства глин различного состава в унифицированной среде. Все технические детали были зафиксированы в разработанной и аттестованной «Методике измерения коэффициента распределения радионуклидов для характеристики барьерных глинистых материалов» ФР.1.31.2022.44412.

Важно отметить, что современные термодинамические подходы к описанию сорбционных процессов позволяют учесть эффекты влияния состава раствора и соотношения т : ж на сорбцию.

Исследование выполнено при поддержке государственного задания Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова «Решение проблем ядерной энергетики и проблем экологической безопасности, а также диагностики материалов с использованием ионизирующего излучения» (рег. номер проекта 122030200324-1), методика аттестована в рамках Программы научно-технического обеспечения работ по обоснованию выбора барьерных глинистых материалов, применяемых при реализации проектов на заключительной стадии жизненного цикла объектов использования ядерной энергии.

Литература

1. Полторак О. М. Термодинамика в физической химии. — М. : Высшая школа, 1991. 319 с.
2. Schindler P. W. Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces // Surface Complexes at Oxide-Water Interfaces / ed. Anderson M. A., Rubin A. J. — Ann Arbor Science, 1981. Pp. 1—49.

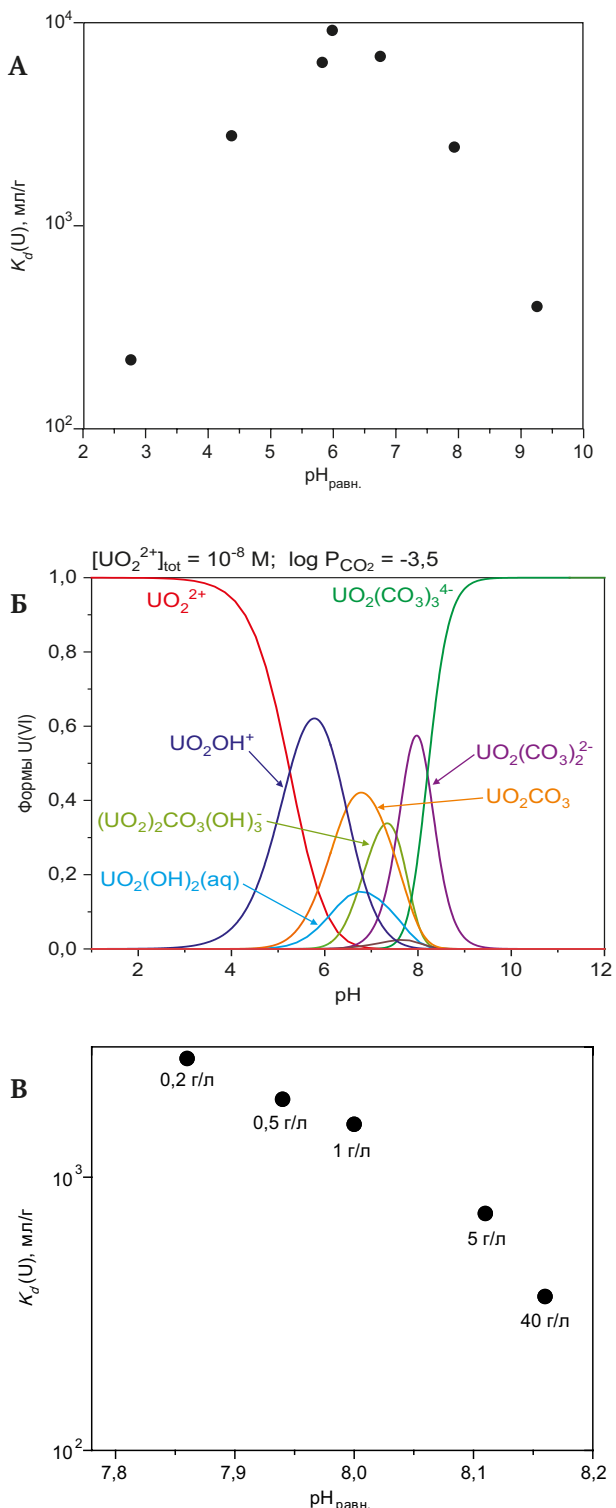


Рис. 3. А – зависимость $K_d(U(VI))$ в модельном растворе от равновесного значения pH при [СБМК] = 0,5 г/л; Б – физико-химические формы U(VI) в растворе в равновесии с воздухом ($[U(VI)] = 2 \cdot 10^{-8}$ M, $lg P_{CO_2} = -3,5$, расчет выполнен с помощью программного обеспечения HYDRA MEDUSA); В – зависимость $K_d(U(VI))$ в модельном растворе с различным содержанием промытого сорбента

3. Dzombak D. A., Morel F. M. M. Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide. — NY, John Wiley & Sons, 1990. 393 p.
4. Fröhlich D. R. et al. Influence of temperature and background electrolyte on the sorption of neptunium(V) on Opalinus Clay // Appl. Clay Sci. 2012. Vol. 69. Pp. 43–49. DOI: 10.1016/j.clay.2012.08.004.
5. Tertre E. et al. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. No. 18. Pp. 4563–4578. DOI: 10.1016/j.gca.2006.06.1568.
6. Semenikova A. S. et al. Np(V) uptake by various clays // Appl. Geochemistry. 2018. Vol. 92. Pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.02.006.
7. Bradbury M. H., Baeyens B. Modelling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite // Radiochim. Acta. 2006. Vol. 94. No. 9–11. Pp. 619–625. DOI: 10.1524/ract.2006.94.9-11.619.
8. Bradbury M. H., Baeyens B. Predictive sorption modelling of Ni(II), Co(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: A “bottom-up” approach // Pedobiologia. 2011. Vol. 52. No. 1–2. Pp. 27–33. DOI: 10.1016/j.clay.2011.01.022.
9. Hartmann E. et al. Sorption of radionuclides onto natural clay rocks // Radiochim. Acta. 2008. Vol. 96. No. 9–11. Pp. 699–707. DOI: 10.1524/ract.2008.1556.
10. Bachmaf S., Merkel B. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral-water interface // Environmental Earth Sciences. 2011. Vol. 63. No. 5. Pp. 925–934. DOI: 10.1007/s12665-010-0761-6.
11. Semenikova A. S. et al. Cs⁺ Sorption onto Kutch Clays: Influence of Competing Ions // Appl. Clay Sci. 2018. Vol. 166. Pp. 88–93. DOI: 10.1016/j.clay.2018.09.010.
12. Semenikova A. S., Romanchuk A. Yu., Seregina I. F., Mikheev I., Svitelman V. S., Kalmykov S. N. Eu(III) sorption on kaolinite: Experiments and modeling // Appl. Clay Sci. 2023. Vol. 234. P. 106865. DOI: 10.1016/j.clay.2023.106865.
13. Милютин В. В. и др. Сорбция радионуклидов Cs, Sr, U и Pu на природных и модифицированных глинах // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 71–74.
14. Amayri S. et al. Distribution coefficients for the sorption of Th, U, Np, Pu, and Am on Opalinus Clay // Radiochim. Acta. 2016. Vol. 104. No. 1. Pp. 33–40. DOI: 10.1515/ract-2015-2409.
15. Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M. H. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63. No. 19–20. Pp. 3217–3227. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00246-X.
16. Bradbury M. H., Baeyens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation // Geochim. Cosmochim. Acta. 2002. Vol. 66. No. 13. Pp. 2325–2334.
17. Missana T. et al. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition // Appl. Geochemistry. 2014. Vol. 49. Pp. 95–102. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.06.011.
18. Bloom P. R. Soil pH and the pH buffering // Handbook of soil science / ed. M. E. Sumner. — Boca Raton: CRC Press, 2000. P. 400.
19. Bradbury M. H., Baeyens B. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling // J. Contam. Hydrol. 2003. Vol. 61. No. 1–4. Pp. 329–338. DOI: 10.1016/S0169-7722(02)00125-0.
20. Bradbury M. H., Baeyens B. Experimental and modelling studies on the pH buffering of MX-80 bentonite porewater // Applied Geochemistry. 2009. Vol. 24. № 3. Pp. 419–425. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.12.023.
21. Bachmaf S., Merkel B. J. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral-water interface // Environ. Earth Sci. 2010. Vol. 63. No. 5. Pp. 925–934. DOI: 10.1007/s12665-010-0761-6.
22. Семенкова А. С., Ильина О. А., Крупская В. В. и др. Сорбция радионуклидов на глинистых минералах — компонентах инженерных барьеров безопасности // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. 2021. Т. 62. № 5. С. 425–434.

Информация об авторах

Семенкова Анна Сергеевна, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: semenkova.radiochem@gmail.com.

Романчук Анна Юрьевна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: romanchukay@my.msu.ru.

Михеев Иван Владимирович, кандидат химических наук, доцент, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: mikheev.ivan@gmail.com.

Калмыков Степан Николаевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой, Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова (119991, Москва, ул. Ленинские горы, д. 1, стр. 3), e-mail: Stepan_5@hotmail.com.

Библиографическое описание статьи

Семенкова А. С., Романчук А. Ю., Михеев И. В., Калмыков С. Н. Экспериментальные особенности определения коэффициента распределения радионуклидов на барьерных глинистых материалах // Радиоактивные отходы. 2023. № 2 (23). С. 90–97. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-90-97.

RADIONUCLIDE DISTRIBUTION ON CLAY BARRIER MATERIALS – SPECIFIC ASPECTS ASSOCIATED WITH EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE DISTRIBUTION COEFFICIENTS

Semenkova A. S., Romanchuk A. Yu., Mikheev I. V., Kalmykov S. N.

Department of Chemistry Moscow State University, Moscow, Russia

Article received on February 13, 2023

The paper discusses methodological approaches providing experimental evaluation of coefficients presenting radionuclide distribution on clay materials. Based on the implemented approach, sorption properties of samples differing in their composition may be compared under unified conditions (simulating actual conditions at radioactive waste storage facilities, if necessary).

Keywords: sorption, distribution coefficient, radionuclides, clay barrier materials, cesium, uranium, radioactive waste.

The study was supported by the Moscow State University named after M. V. Lomonosov under the state contract Addressing Challenges in Nuclear Power and Environmental Safety, as well as Material Diagnostics Based on Ionizing Radiation (project ID 122030200324-1). The methodology was certified under the Scientific and Technical Support Program for the Feasibility Study of Clay Barrier Materials Used in the Designs Developed for the Final Stage of Nuclear Facilities' Life Cycle.

References

1. Poltorak O. M. *Termodinamika v fizicheskoy khimii* [Thermodynamics in Physical Chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1991. 319 p.
2. Schindler P. W. Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces // Surface Complexes at Oxide-Water Interfaces / ed. Anderson M. A., Rubin A. J. — *Ann Arbor Science*, 1981. Pp. 1–49.
3. Dzombak D. A., Morel F. M. M. *Surface Complexation Modeling: Hydrous Ferric Oxide*. — NY, John Wiley & Sons, 1990. 393 p.
4. Fröhlich D. R. et al. Influence of temperature and background electrolyte on the sorption of

neptunium(V) on Opalinus Clay. *Appl. Clay Sci.*, 2012, vol. 69, pp. 43–49. DOI: 10.1016/j.clay.2012.08.004.

5. Tertre E. et al. Europium retention onto clay minerals from 25 to 150 °C: Experimental measurements, spectroscopic features and sorption modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2006, vol. 70, no. 18, pp. 4563–4578. DOI: 10.1016/j.gca.2006.06.1568.

6. Semenkova A. S. et al. Np(V) uptake by various clays. *Appl. Geochemistry*, 2018, vol. 92, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2018.02.006.

7. Bradbury M. H., Baeyens B. Modelling sorption data for the actinides Am(III), Np(V) and Pa(V) on montmorillonite. *Radiochim. Acta*, 2006, vol. 94, no. 9–11, pp. 619–625. DOI: 10.1524/ract.2006.94.9-11.619.

8. Bradbury M. H., Baeyens B. Predictive sorption modelling of Ni(II), Co(II), Eu(III), Th(IV) and U(VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: A “bottom-up” approach. *Pedobiologia*, 2011, vol. 52, no. 1–2, pp. 27–33. DOI:10.1016/j.clay.2011.01.022.

9. Hartmann E. et al. Sorption of radionuclides onto natural clay rocks. *Radiochim. Acta*, 2008, vol. 96, no. 9–11, pp. 699–707. DOI:10.1524/ract.2008.1556.

10. Bachmaf S., Merkel B. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral-water interface. *Environmental*

- Earth Sciences*, 2011, vol. 63, no. 5, pp. 925–934. DOI: 10.1007/s12665-010-0761-6.
11. Semenkova A. S. et al. Cs⁺ Sorption onto Kutch Clays: Influence of Competing Ions. *Appl. Clay Sci.*, 2018, vol. 166, pp. 88–93. DOI: 10.1016/j.clay.2018.09.010.
12. Semenkova A. S., Romanchuk A. Yu., Seregina I. F., Mikheev I., Svitelman V. S., Kalmykov S. N. Eu(III) sorption on kaolinite: Experiments and modeling. *Appl. Clay Sci.*, 2023, vol. 234, p. 106865. DOI: 10.1016/j.clay.2023.106865.
13. Milyutin V. V. et al. Sorbtziya radionuklidov Cs, Sr, U i Pu na prirodnykh i modifitsirovannykh glinakh [Sorption of Cs, Sr, U and Pu radionuclides on natural and modified clays]. *Radiokhimiya – Radiochemistry*, 2012, vol. 54, no. 1, pp. 71–74.
14. Amayri S. et al. Distribution coefficients for the sorption of Th, U, Np, Pu, and Am on Opalinus Clay. *Radiochim. Acta*, 2016, vol. 104, no. 1, pp. 33–40. DOI: 10.1515/ract-2015-2409.
15. Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M. H. Experimental and modelling studies of caesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, vol. 63, no. 19–20, pp. 3217–3227. DOI: 10.1016/S0016-7037(99)00246-X.
16. Bradbury M. H., Baeyens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: Experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, vol. 66, no. 13, pp. 2325–2334.
17. Missana T. et al. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition. *Appl. Geochemistry*, 2014, vol. 49, pp. 95–102. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2014.06.011.
18. Bloom P. R. *Soil pH and the pH buffering. Handbook of soil science* / ed. M. E. Sumner. — Boca Raton: CRC Press, 2000. P. 400.
19. Bradbury M. H., Baeyens B. Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite: Physico-chemical characterisation and geochemical modelling. *J. Contam. Hydrol.*, 2003, vol. 61, no. 1–4, pp. 329–338. DOI: 10.1016/S0169-7722(02)00125-0.
20. Bradbury M. H., Baeyens B. Experimental and modelling studies on the pH buffering of MX-80 bentonite porewater. *Applied Geochemistry*, 2009, vol. 24, no. 3, pp. 419–425. DOI: 10.1016/j.apgeochem.2008.12.023.
21. Bachmaf S., Merkel B. J. Sorption of uranium(VI) at the clay mineral-water interface. *Environ. Earth Sci.*, 2010, vol. 63, no. 5, pp. 925–934. DOI: 10.1007/s12665-010-0761-6.
22. Semenkova A. S., Ilina O. A., Krupskaya V. V. et al. Sorbtziya radionuklidov na glinistykh mineralakh – komponentakh inzhenernykh bar'erov bezopasnosti [The Sorption of Radionuclides on Clay Minerals–The Components of Engineering Safety Barriers]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2: Khimiya – Moscow University Chemistry Bulletin*, 2021, vol. 62, no. 5, pp. 425–434.

Information about the authors

Semenkova Anna Sergeevna, Candidate of Chemical Sciences, Junior Researcher, Department of Chemistry Moscow State University (1, b. 3, Leninskie gory st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: semenkova.radiochem@gmail.com.

Romanchuk Anna Yuryevna, Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher, Department of Chemistry Moscow State University (1, b. 3, Leninskie gory st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: romanchukay@my.msu.ru.

Mikheev Ivan Vladimirovich, Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry Moscow State University (1, b. 3, Leninskie gory st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: mikheev.ivan@gmail.com.

Kalmykov Stepan Nikolaevich, Doctor of Chemical Sciences, Head of the Department, Department of Chemistry Moscow State University (1, b. 3, Leninskie gory st., Moscow, 119991, Russia), e-mail: Stepan_5@hotmail.com.

Bibliographic description

Semenkova A. S., Romanchuk A. Yu., Mikheev I. V., Kalmykov S. N. Radionuclide Distribution on Clay Barrier Materials — Specific Aspects Associated with Experimental Evaluation of the Distribution Coefficients. *Radioactive Waste*, 2023, no. 2 (23), pp. 90–97. DOI: 10.25283/2587-9707-2023-2-90-97. (In Russian).