

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{137}Cs И ^{90}Sr НА ЦЕОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2023 г. В. В. Милютин^{а, *}, П. Е. Белоусов^{б, *},
Н. А. Некрасова^{а, ***}, В. В. Крупская^{б, в, ****}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^б Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

^в Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

e-mail: *vmilyutin@mail.ru, **pitbl@mail.ru,
nnekrassova@gmail.com, *krupskaya@ruclay.com

Поступила в редакцию 21.02.2023, после доработки 19.04.2023, принята к публикации 26.04.2023

Изучены сорбционные характеристики природных цеолитов различного генезиса, а также синтетического цеолита типа X по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr . Для изученных образцов приведены их минеральный и химический составы, значения удельной поверхности и пористой структуры. Определены значения коэффициентов распределения микроколичеств радионуклидов ^{137}Cs в 0.1 и 1.0 М растворе нитрата натрия и ^{90}Sr в 0.01 М растворе хлорида кальция. Показано, что максимальными сорбционными характеристиками по отношению к цезию и стронцию обладает образец гидротермального цеолита Ягоднинского месторождения (Камчатский край). Сделан вывод о том, что факторами, определяющими сорбционную активность цеолитов по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr , являются величины емкости катионного обмена, химический состав обменных центров, а также размер каналов в кристаллической решетке цеолитов.

Ключевые слова: цеолиты, клиноптилолит, состав, сорбция, радионуклиды, цезий, стронций.

DOI: 10.31857/S0033831123030103, **EDN:** EODPZC

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты, также называемые природными наноситами, являются ценным индустриальным сырьем, используемым в различных отраслях промышленности, таких как нефтехимия, строительство, сельское хозяйство, животноводство, пищевая промышленность и медицина. Столь широким спектром областей применения цеолит обязан своей специфической структуре. Цеолиты включают в себя целую группу минералов, относящихся к водным каркасным алюмосиликатам, и состоят из кремнекислородных тетраэдров, пронизанных полостями и каналами. За счет дефектов в структуре цеолитов в полостях и каналах, расположенных в тетраэдрических кольцах цеолитов, образуется отрицательный заряд, который компенсируется по-

ложительными зарядами катионов щелочных и/или щелочноземельных металлов. Именно наличие подвижных катионов придает цеолитам способность к ионному обмену, а соответствие размеров входных окон в кристаллической структуре цеолитов определяет селективность катионного обмена. В зависимости от размера каналов и соотношения алюминия к кремнию выделяется порядка 200 минералов группы цеолита. Основными из них являются клиноптилолит, морденит, шабазит, анальцит и филлипсит.

Очистке загрязненных вод природными и модифицированными цеолитами посвящено большое количество работ, доказана их эффективность при сорбции тяжелых металлов [1–6], радионуклидов [7–14], нефтепродуктов и органических загрязнителей [15–21]. Связано это не только с их

высокой сорбционной способностью, но и с эксплуатационными свойствами. Поскольку цеолиты в большинстве случаев образуются из вулканогенных пород, они наследуют их механическую прочность и износостойкость, что позволяет производить гранулы необходимого размера с низкой степенью истираемости и стабильностью.

К сожалению, в России данные породы имеют весьма ограниченное использование в связи с территориальной удаленностью месторождений вулканических цеолитов, а также низкой степенью развития прочих направлений промышленности, где могли бы использоваться природные цеолиты. Несмотря на значительные запасы цеолитсодержащего сырья, на данный момент в России разрабатывается только 3 месторождения, расположенные в Орловской области, Якутии и Забайкальском крае [22], а объемы добычи несопоставимо низки по сравнению с прочим индустриальным сырьем.

Целью данной работы являлось определение сорбционных характеристик по отношению к радионуклидам цезия и стронция природных цеолитов различных месторождений России и изучение влияния структурных особенностей и условий образования цеолитов на их сорбционную способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования

Материалом для исследования послужили образцы природных цеолитов различного происхождения: осадочный цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения, Орловская обл. (ТРИ); гидротермальный цеолит Ягоднинского месторождения, Камчатский край (ЯГД) и цеолит вулканогенно-осадочного месторождения Хонгуруу, республика Саха (ХНГ). Для сравнения сорбционных характеристик также исследовали образец синтетического цеолита типа X марки А-13Х (Китай).

Минеральный состав определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ULTIMA-IV компании Rigaku, Япония. Рабочий режим – 40 кВ–40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений $2\theta = 3\text{--}65^\circ$, полупроводниковый детектор нового поколения DTex/Ultra. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [23, 24]. Количественный ми-

неральный анализ осуществляли методом Ритвельда в программном пакете PROFEX GUI для BGMN.

Концентрации порообразующих химических элементов в пробах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре последовательного действия Axios Advanced производства компании PANalytical (Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh анодом. Максимальное напряжение на трубке – 60 кВ, максимальный анодный ток – 160 мА. Потери при прокаливании определяли при 1000°C в атмосфере воздуха до установления постоянной массы образца.

Площадь удельной поверхности определяли на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77.35 K). Адсорбатом служил азот с чистотой 99.999%, для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99.9999%). Расчет поверхности проводили методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30. Образцы предварительно высушивали в вакуумной установке при 100°C в течение определенного времени (5–24 ч) в зависимости от свойств исходных образцов.

Сорбционные характеристики сорбентов определяли в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г, с 20 см³ раствора в течение 48 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность соответствующего радионуклида. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) радионуклида по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента.

При сорбции ^{137}Cs в качестве жидкой фазы использовали растворы нитрата натрия с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм³, рН 6.0. Перед началом экспериментов в растворы вносили метку радионуклида ^{137}Cs в количестве $\sim 10^5$ Бк/дм³.

При сорбции ^{90}Sr в качестве жидкой фазы использовали раствор хлорида кальция с концентрацией 0.01 моль/дм^3 , pH 6.0. Перед началом экспериментов в растворы вносили метку радионуклида ^{90}Sr в количестве $\sim 10^5 \text{ Бк/дм}^3$.

При сорбции ^{90}Sr кроме значений K_d рассчитывали величины статической обменной емкости (COE) по кальцию и коэффициента разделения пары Sr/Ca ($D_{\text{Sr/Ca}}$) по формулам (2) и (3) соответственно:

$$\text{COE} = (C_0 - C_p)V_p/m_c, \quad (2)$$

$$D_{\text{Sr/Ca}} = (K_d C_p)/\text{COE}, \quad (3)$$

где C_0 , C_p – соответственно концентрация ионов Ca^{2+} в исходном растворе и в фильтрате, ммоль/см³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г; COE – статическая обменная емкость по кальцию, ммоль/г; K_d – коэффициент распределения ^{90}Sr , см³/г.

При испытаниях проводили не менее двух параллельных экспериментов.

Удельную активность ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СК-50М («Грин стар технологиз», Москва) с использованием гамма- и бета-спектрометрического тракта соответственно. Пробы, содержащие ^{90}Sr , перед измерением выдерживали в течение не менее 14 сут для установления радиоактивного равновесия пары ^{90}Sr – ^{90}Y .

Определение емкости катионного обмена (ЕКО) проводили методом замещения обменных катионов хлоридом аммония [25]. Состав обменных катионов в растворе определяли методом ИСП-МС.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на покрытом углеродом (15 нм) образце с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным детектором OXFORD X-Max 50, с кристаллическим детектором Si/Li.

Таблица 1. Минеральный состав образцов цеолитов, % масс

Образец	Кварц	Тридимит	Кристобалит	Анастаз	Микроклин	Иллит	Кальцит	Цеолит	Смектит	Аморф SiO_2
ХЦТ	8.4	1	1.2	0.7	4.0	6.1	0.4	28.0	22.4	27.8
ЯГД	–	–	7.8	–	8.8	14.1	–	69.3	–	–
ХНГ	9.1	–	–	–	4.1	3.8	–	76.6	6.4	–
A13X	–	–	–	–	–	–	–	99.5	0.5	–

Ускоряющее напряжение составило 20 кВ при силе тока в диапазоне 3.5–12.2 нА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики сорбентов

Сорбционные свойства цеолитовых пород во многом зависят от минерального состава, а также структурных особенностей минералов. Все эти факторы в большей степени закладываются в процессе формирования породы, поэтому геологические условия образования и состав исходного материнского вещества оказывают значительное влияние на конечные свойства породы. Выделяются три основных типа образования месторождений цеолита: осадочный, вулканогенно-осадочный и гидротермальный.

Хотынецкое месторождение (Орловская обл.) относится к осадочному типу. В составе цеолитов осадочного типа обычно присутствует большое количество глинистых минералов и аморфного кремнезема. В породе Хотынецкого месторождения суммарное содержание клиноптилолита, опал-кристобалита (аморфный кремнезем) и смектита (монтмориллонит) достигает 80% (табл. 1, рис. 1), что и обуславливает высокое содержание кремнезема

Таблица 2. Химический состав образцов цеолитов.

Образец	ППП ^a	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3
ЯГД	6.29	1.66	0.33	11.85	71.81	4.54	2.27	0.14	0.052	0.91	0.01	<0.01
ХЦТ	10.27	0.11	1.53	8.09	71.97	1.50	1.98	0.50	0.004	3.58	0.27	<0.01
ХНГ	13.17	2.84	1.33	11.69	64.88	1.32	2.55	0.19	0.021	1.10	0.03	<0.02
A-13X	19.83	12.27	1.41	23.90	39.88	0.34	0.80	0.14	0.029	1.13	0.06	<0.1

^aППП – потери при прокаливании.

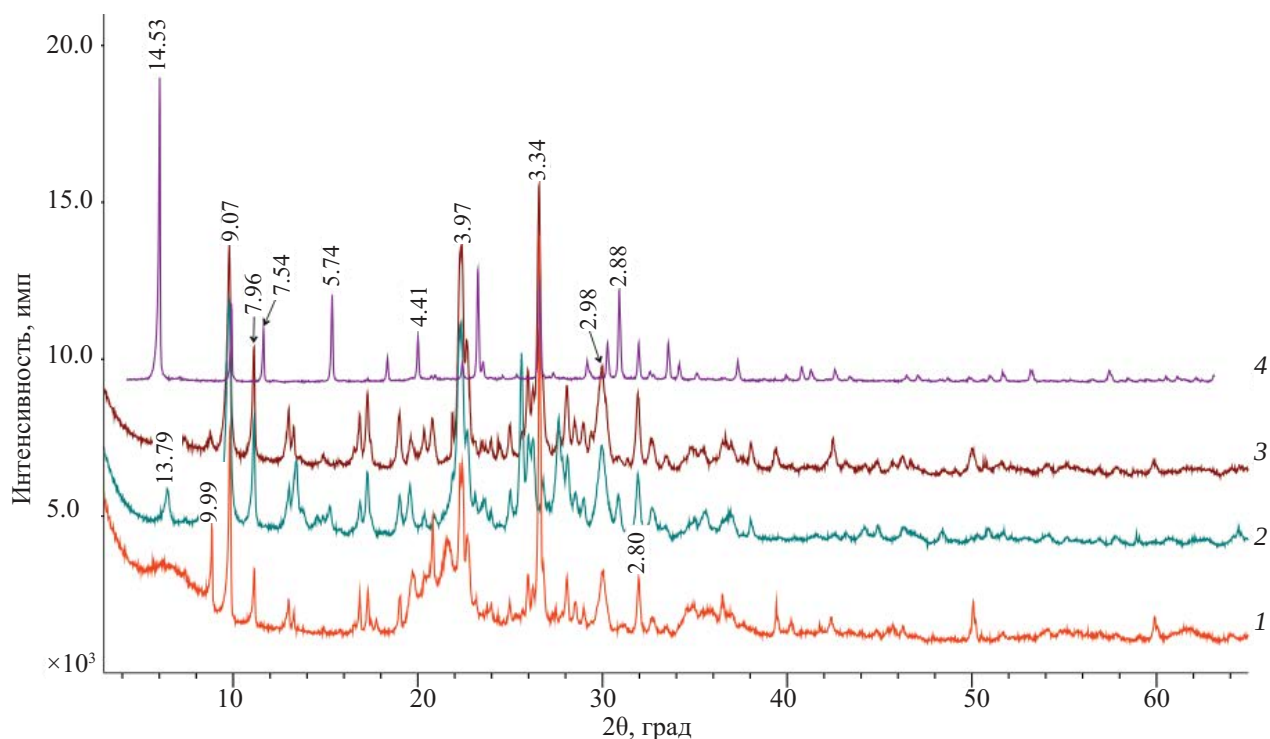


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов цеолита: 1 – ХЦТ, 2 – ЯГД, 3 – ХНГ, 4 – А-13Х.

(табл. 2). Содержание самого клиноптилолита составляет 28%.

Месторождение Хонгуруу (республика Саха) относится к вулканогенно-осадочному типу. По минеральному составу образец состоит на 76% из цеолитов – клиноптилолита и в меньшей степени гейландита. В виде примесей присутствуют кварц, смектит, иллит и полевой шпат.

Ягоднинское месторождение (Камчатский край) представлено гидротермальным типом цеолитов. По минеральному составу образец почти на 70% состоит из цеолитов – клиноптилолита и в меньшей степени морденита (табл. 1). Присутствуют небольшие примеси иллита, полевого шпата и кристобалита.

Технология получения синтетических цеолитов заключается в автоклавной обработке алюмо-кремнистого геля. Подбор температурных режимов обработки, давления и соотношения Si/Al позволяют получать цеолиты высокой чистоты и с заданными характеристиками. Исследуемый образец А-13Х имеет практически мономинеральный состав – состоит из синтетического NaX-цеолита с незначительной примесью смектита. Из приведенных данных (табл. 3) видно, что значения емкости

катионного обмена (ЕКО) исследованных образцов колеблются в широких пределах. Величина ЕКО образца Хотынецкого месторождения составляет 78,1 мг-экв/100 г и связана как с клиноптилолитом, так и монтмориллонитом, поскольку оба минерала обладают способностью к ионному обмену. Более половины емкости обменного комплекса приходится на катионы кальция, оставшаяся доля общей емкости приходится на катионы калия, натрия и магния.

Емкость катионного обмена образца месторождения Хонгуруу составляет 203.4 мг-экв/100 г, при этом доля щелочноземельных катионов в общей емкости составляет около 60%.

Таблица 3. Емкость катионного обмена (ЕКО) исследуемых цеолитов

Тип сорбента	Значение ЕКО, мг-экв/100 г				
	Всего	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
ХЦТ	78.1	12.2	18.7	40.1	7.1
ЯГД	129.2	39.6	57.9	30.0	1.7
ХНГ	203.4	74.3	7.4	90.4	31.3
А13Х	392.0	368.3	8.7	7.5	7.5

Емкость катионного обмена образца Ягоднинского месторождения составила 129.2 мг-экв/100 г, из которых 75% приходится на катионы щелочных металлов, доля кальция составляет около 23%, катионы магния практически отсутствуют.

Синтетический цеолит показал самые высокие значения емкости катионного обмена – 392 мг-экв/100 г, при этом более 90% от всех обменных катионов приходится на натрий. Оставшаяся емкость поделена примерно в равных долях между катионами кальция, магния и калия.

Полученные данные по величинам удельной поверхности и пористости исследованных образцов (табл. 4) свидетельствуют о том, что наименьшей величиной удельной поверхности обладает образец месторождения Хонгуруу – 13.3 м²/г, образцы Хотынецкого Ягоднинского месторождения имеют примерно одинаковые удельные поверхности (25–27 м²/г). Наибольшую поверхность имеет синтетический цеолит – 440 м²/г.

Пористая структура также различна для изученных образцов. Для образцов месторождений Хонгуруу и Хотынецкого пористая структура практически полностью представлена мезопорами. В структуре синтетического цеолита A13X преобладают микропоры, а в структуре цеолита Ягоднинского месторождения микро- и мезопоры распределены в соотношении 16 : 84.

Как видно из снимков электронной микроскопии (рис. 2), основная масса Хотынецкого цеолитосодержащего трепела представлена глинисто-кремнистой массой с призматическими кристаллами клиноптилолита размером до 20–30 мкм. Основная масса цеолита Хонгуруу сложена таблитчатыми кристаллами клиноптилолита размерами от единиц микрон до 10–20 мкм. Ягоднинский цеолит сложен

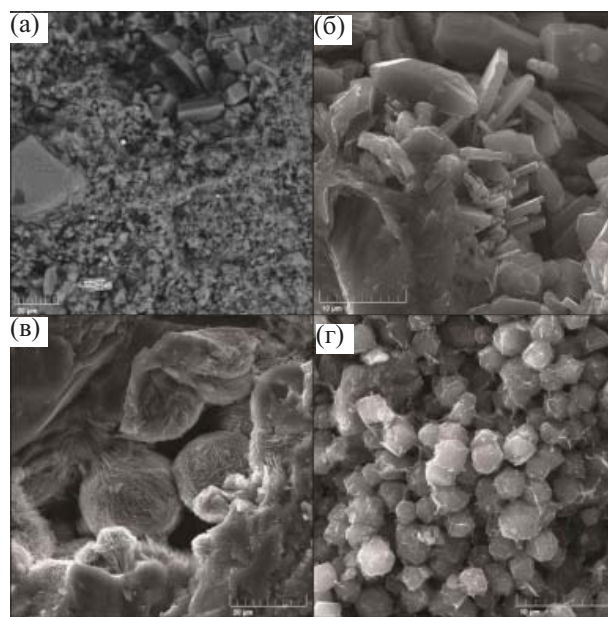


Рис. 2. Микрофотографии образцов цеолита различных месторождений: а – Хотынецкое, б – Хонгуруу, в – Ягоднинское, г – синтетический цеолит.

как призматическими, так и таблитчатыми кристаллами. Имеющиеся в основной массе породы поры образованы сферическими агрегатами тонкопластинчатых кристаллов размером до 20 мкм. Синтетический цеолит полностью состоит из микросфер диаметром от 3 до 5 мкм.

Сорбция ^{137}Cs

Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на образцах цеолитов в растворах нитрата натрия с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм³ приведены в табл. 5.

Приведенные результаты показывают, что сорбционные характеристики изученных образцов по отношению к ^{137}Cs уменьшаются в следующем

Таблица 4. Удельная поверхность и пористость исследуемых образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр, нм	Объем микропор, см ³ /г	Распределение пор по размеру %	
					микропоры	мезо-макропоры
ХЦТ	26.8	0.089	3.77	<0.001	14	86
ЯГД	25.3	0.068	8.14	0.002	16	84
ХНГ	13.3	0.042	8.46	<0.001	<1	100
A13X	440	0.271	<1.06	0.152	90	10

Таблица 5. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на образцах цеолитов

Наименование образца	K_d ^{137}Cs , см ³ /г, при сорбции из раствора	
	0.1 моль/дм ³ NaNO ₃	1.0 моль/дм ³ NaNO ₃
ЯГД	7300 ± 100	1950 ± 200
ХЦТ	6700 ± 300	1300 ± 100
ХНГ	3050 ± 50	450 ± 10
А-13Х	2140 ± 200	310 ± 30

ряду: ЯГД > ХЦТ > ХНГ > А-13Х. Высокие показатели сорбции цезия образцом Ягоднинского месторождения по сравнению с другими природными объектами можно объяснить тем, что основную часть обменных ионов данного цеолита составляют катионы щелочных металлов, для которых ионный обмен с ионами цезия протекает более эффективно по сравнению с катионами щелочноземельных металлов. Это подтверждается тем, что, несмотря на более высокую емкость катионного обмена цеолита Хонгуруу по сравнению с Ягоднинским, его сорбционная активность ниже ввиду того, что в составе цеолита Хонгуруу преобладают щелочноземельные металлы.

Низкие показатели сорбции цезия синтетическим цеолитом А-13Х связаны со стерическим эффектом: проникновение крупных ионов цезия (0.33 нм) в микропоры цеолита с размером каналов менее 1 нм сильно затруднено.

При сравнении значений K_d ^{137}Cs на образцах цеолитов в растворах нитрата натрия с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм³ видно, что ионы натрия оказывают значительное влияние на сорбцию цезия. В связи с тем, что основным механизмом сорбции цезия на цеолитах является ионный обмен [26], при увеличении концентрации ионов натрия в растворе в 10 раз значения K_d ^{137}Cs уменьшаются примерно на порядок (табл. 5).

Сорбция ^{90}Sr

Полученные значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr , статической обменной емкости (СОЕ) по кальцию и коэффициента разделения пары Sr/Ca ($D_{\text{Sr/Ca}}$) при сорбции из раствора 0.01 моль/дм³ CaCl₂ на исследованных образцах приведены в табл. 6.

Таблица 6. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{90}Sr , статической обменной емкости (СОЕ) по кальцию и коэффициентов разделения пары Sr/Ca ($D_{\text{Sr/Ca}}$) на различных сорбентах

Наименование сорбента	K_d ^{90}Sr , см ³ /г	СОЕ, ммоль/г	$D_{\text{Sr/Ca}}$
ХЦТ	118 ± 3	<0.01	–
ЯГД	54000 ± 500	1.75	25.7
ХНГ	230 ± 30	0.16	14.0
А-13Х	4640 ± 300	1.42	9.4

Значения K_d ^{90}Sr уменьшается в следующем ряду: ЯГД > А-13Х > ХНГ > ХЦТ. Как и в случае с цезием, наилучшие показатели по сорбции стронция достигаются на цеолите Ягоднинского месторождения. Это обусловлено в первую очередь наличием большого количества катионов щелочных металлов, способных к обмену с щелочноземельными металлами. Кроме того, данный сорбент обладает наибольшей емкостью по кальцию среди изученных образцов.

Несмотря на высокую сорбционную емкость по кальцию, синтетический цеолит А-13Х обладает относительно невысокими сорбционными характеристиками по отношению к стронцию, что может быть связано со стерическими затруднениями при сорбции крупных ионов стронция (0.24 нм).

Низкие сорбционные характеристики по стронцию образцов месторождений Хонгуруу и Хотынецкого связаны с наличием в составе их обменных групп большого количества щелочноземельных металлов, не способных к эффективному обмену с ионами стронция.

В целом сорбционные характеристики исследованных сорбентов по отношению к ^{90}Sr стронцию в присутствии ионов кальция относительно невелики, что связано с относительно низкой селективностью к сорбции стронция в присутствии конкурирующего иона кальция [27]. Исключением является цеолит Ягоднинского месторождения, обладающий высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к радионуклиду ^{90}Sr .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что факторами, определяющими сорбционную активность по

отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr , являются величины емкости катионного обмена, химический состав обменных центров, а также размер каналов в кристаллической решетке цеолитов. Поскольку сорбция ионов цезия и стронция происходит преимущественно путем ионного обмена, реакция замещения одновалентных катионов в составе цеолитов протекает легче по сравнению с обменом двухзарядных ионов щелочноземельных металлов. В связи с этим, преобладание катионов натрия и калия над кальцием и магнием в составе обменных центров благоприятно сказывается на сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr . Именно этим фактом объясняются более высокие показатели сорбции цезия и стронция цеолитом Ягоднинского месторождения по сравнению с другими природными цеолитами. Синтетический цеолит типа X, несмотря на высокую емкость, а также на преобладание обменных катионов натрия проявляет значительно меньшую сорбционную активность, что связано со стерическими затруднениями при диффузии крупных ионов цезия и стронция в узких микропорах цеолита.

Таким образом, знание состава обменных ионов и пористой структуры цеолитов позволяет проводить целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов для извлечения радионуклидов цезия и стронция из водных растворов. В связи с тем, что химический состав и структура цеолитов закладываются на стадии их образования и связаны как с составом материнских пород, так и с составом поровых и гидротермальных вод, можно предположить, что перспективными сорбентами для сорбции радионуклидов могут быть минералы гидротермального генезиса, в частности цеолиты Ягоднинского месторождения (Камчатский край).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Тюпиной Е.А. за проведенные измерения удельной поверхности и пористости, Гараниной С.А. и Морозову И.А. за помощь в проведении исследований методами рентгеновской дифракции, генеральному директору компании ООО «ЦеоТрейдРесурс» Степановой А.Г., генеральному директору ООО «Стройиндустрия» Боброву В.В. за помощь в проведении полевых работ на Хотынецком и Ягоднинском месторождениях и

генеральному директору компании ООО «Сунтарцеолит» Попову П.М. за предоставление образцов месторождения Хонгуруу. Экспериментальные исследования частично выполнены на оборудовании, приобретенном за счет Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова (рентгеновский дифрактометр Ultima-IV, Rigaku).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-77-10050.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрющенко Н.Д., Сафонов А.В., Бабич Т.Л., Иванов П.В., Коневник Ю.В., Кондрашова А.А., Прошин И.М., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 361–370.
2. Neolaka Y.A.B., Kalla E.B.S., Supriyanto G., Suyanto, Puspaningsih N.N.T. // Rasayan J. Chem. 2017. Vol. 10. N 2. P. 606–612.
3. He K., Chen Y., Tang Z., Hu Y. // Environ Sci. Pollut. Res. 2016. vol. 23. P. 2778–2788. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5422-6>
4. Белова Т.П. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 3. С. 324–331
5. Скугорева С.Г., Кантор Г.Я., Домрачева Л.И., Кутявина Т.И. // Теоретическая и прикладная экология. 2018. Т. 3. С. 12–18.
6. De Moraes França A.M., Wagner Sousa F., Rodrigues Loiola A., Murilo Tavares de Luna F., Bastos Vidal C., Ferreira do Nascimento R. // Desalinat. Water Treat. 2021. Vol. 227. P. 263–277.
7. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
8. Taylor P., Mimura H., Kanno T. // J. Nucl. Sci. Technol. 1985. Vol. 22. P. 284–291.
9. El-Kamash A.M. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 151. P. 432–445.

10. Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A. // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 172. P. 416–422.
11. Каратаева Е.В., Аньшакова В.В. // *Наука и образование.* 2013. № 2. С. 65–69.
12. Эпова Е.С., Еремин О.В., Русаль О.С., Филенко Р.А. // *Минералогия техногенеза.* 2015. № 16. С.148–154.
13. Размахнин К.К., Милютин В.В., Хатькова А.Н. // *Интерэкспо гео-сибирь.* 2019. Т. 2, № 4. С.246–255
14. Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V. // *Minerals.* 2019. Vol. 9. N 10. Article 625.
<https://doi.org/10.3390/min9100625>
15. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 18–21.
16. Wang S., Peng Y. // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 156. P. 11–24.
17. Huttenloch P., Roehl K.E., Czurda K. // *Environ. Sci. Technol.* 2001. Vol. 35. P. 4260–4264.
18. Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В. // *Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена.* 2010. № 122. С. 15–21.
19. Руш Е.А., Обуздина М.В. // *Изв. Транссиба.* 2013. № 1(13). С. 27–34.
20. Hailu S.L., Nair B.U., Redi-Abshiro M., Diaz I., Tessema M. // *J. Environ. Chem. Eng.* 2017. Vol. 5. P. 3319–3329.
21. Апанасенко О.А., Каткова С.А., Жамская Н.Н., Бянкина Л.С. // *Вестн. междунар. акад. наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ).* 2021. Т. 26, № 2. С. 30–33.
22. Белоусов П.Е., Чупаленков Н.М., Карелина Н.Д., Крупская В.В. // *Новое в познании процессов рудообразования. Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. ИГЕМ, 2020.* С. 826–830.
23. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. М.: Наука, 1990. 214 с.
24. Moore D.M., Reynolds R.C. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Oxford Univ. Press, 1997. 2nd ed. P. 378.
25. Tucker B.M. // *Laboratory Procedures for Cation Exchange Measurement on Soils.* URL:<https://trid.trb.org/view/3726>
26. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Белоусов П.Е., Крупская В.В. // *Радиохимия.* 2020. Т. 63. № 6. С. 510–516.
27. Милютин В.В., Гелис В.М. // *ЖПХ.* 1994. Т. 67, № 11. С. 1776–1779.