

УДК 622.276:552.52.08

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ИОДА И КАРБОНАТНОГО КОМПЛЕКСА УРАНИЛА НА МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ГЛИНИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

© 2024 г. Е. П. Красавина, К. В. Мартынов, К. Г. Арзуманова, А. В. Гордеев,
А. Ю. Бомчук, В. О. Жаркова, С. А. Кулюхин*

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

*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 06.05.2024, после доработки 12.07.2024, принята к публикации 12.07.2024

Исследованы процессы локализации I_2 , I^- и $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в статических условиях на металлосодержащих глинопорошках из каолиновых глин месторождения «Кампановское» и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» и «Динозавровое». Исследования проводили с Cu-, Ni-, Zn- и Fe-содержащими глинопорошками, обработанными раствором 2 моль/л гидразин гидрата. Показано, что комплекс $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ не сорбируется на синтезированных глинистых материалах из водных растворов в статических условиях. Установлено, что синтезированные глинистые материалы способны не только уменьшать количество молекулярной формы иода в водном растворе, но и сорбировать ионную форму иода из водного раствора KI практически на 100% при концентрации I^- менее 10^{-2} моль/л.

Ключевые слова: каолиновые глины, бентонитовые глины, d -элементы, гидразин гидрат, трикарбонатный комплекс уранила, иод, иодид-ион, локализация

DOI: 10.31857/S0033831124040052

В настоящее время практически на всех объектах захоронения или хранения радиоактивных отходов система инженерных барьеров безопасности (ИББ) включает глинистый буферный материал, основным назначением которого является ограничение и задержка выхода радионуклидов в окружающую среду [1–5]. Известно, что глины обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к катионам, причем наиболее высокие значения свойственны минералам группы монтмориллонита, самые низкие значения — каолиниту [6]. Адсорбция анионов проявляется слабее адсорбции катионов и происходит на боковых сколах, площадь которых составляет ничтожную долю всей поверхности глинистых частиц в целом [6]. Так, глинистыми материалами практически не сорбируется U(VI) в виде анионного карбонатного комплекса $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ [7].

Одним из долгоживущих радионуклидов, представляющих радиологическую опасность, является ^{129}I ($T_{1/2} = 15.7 \times 10^6$ лет) [8]. Данный радионуклид может присутствовать в природных водах как в виде анионов I^- , IO^- , IO_3^- и IO_4^- , так и в молекулярной форме I_2 . В работах [9–11] показано, что при pH 7 и выше I^- практически не сорбируется на Ca-бентоните, а Cl^- (аналог I^-) — на каолините.

В работе [12] исследована сорбция Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+} , I^- , IO_3^- , SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-} на геополимерах на основе

метакаолина состава $K_2O : SiO_2 : H_2O = 1 : 1 : 13$ и показано, что данные геополимеры эффективно сорбируют катионы (Cs^+ , Sr^{2+} , Co^{2+}) и практически не сорбируют анионы (I^- , IO_3^- , SeO_3^{2-} и SeO_4^{2-}).

В то же время в результате щелочной активации поверхности глин возможно увеличить адсорбционную способность глин в отношении анионов. Кроме того, введение в состав глин металлов в различных химических формах позволяет увеличить адсорбцию анионов. Так, в работах [13, 14] отмечено, что модифицирование бентонита полигидроксокаатионами Zr^{IV} , Fe^{III} и Al^{III} методом соосаждения приводит к увеличению сорбционной емкости полученных сорбентов по отношению к хромат-, арсенат- и селенит-анионам. В работе [15] исследована сорбция TcO_4^- на Mn^{II} -, Cr^{III} - и Sn^{II} -бентонитах, полученных методом ионного обмена с бентонитом, содержащим более 70% Ca-монтмориллонита. Установлено, что эффективность сорбции TcO_4^- на Mn-бентоните составляет 35% при pH 5, в то время как на Cr- и Sn-бентонитах — 100%.

В работе [16] исследована сорбция I^- на бентонитовой глине с осажденным на ней AgCl. Установлено, что в результате образования AgI степень сорбции микроколичеств $^{131}I^-$ из дистиллированной воды на синтезированном композите составляет 99%, в то время как на чистой бентонитовой глине — 32%.

В то же время, учитывая количество материалов, используемых в инженерных барьерах безопасности, применение Ag-содержащих композитов экономически невыгодно. Кроме того, не исключено, что в реальных природных условиях из-за присутствия в воде сульфид-ионов возможно их взаимодействие с AgI с образованием Ag_2S , растворимость которого на несколько порядков ниже, чем растворимость AgI. В результате в раствор будет переходить иодид-ион.

В связи с вышесказанным цель работы состояла в изучении процессов локализации анионных ионов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, I^- и молекулярного I_2 на модифицированных металлосодержащих каолиновых и бентонитовых глинах в статическом режиме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки х.ч.

В работе использовали водные растворы 10^{-3} – 10^{-1} моль/л I_2 и KI.

Для приготовления карбонатных комплексов UO_2^{2+} в водном растворе использовали растворы следующего состава: $[\text{UO}_2^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л, $[\text{CO}_3^{2-}] = 0.034$ моль/л. При данном соотношении компонентов и pH 8 в растворе существуют только комплексные ионы состава $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

В работе использовали глинопорошки из каолиновых глин месторождения «Кампановское» (КГПО-23 и КГПО-28) и из бентонитовых глин месторождений «10-й Хутор» (ХБГП) и «Динозавровое» (ДБ). Минеральный состав глин, используемых в работе, определяли методом рентгенографического количественного фазового анализа. Съемку рентгенограмм проводили на рентгеновском дифрактометре X'Pert PRO MPD (PANalytical, Нидерланды) в ВИМС (Москва). Условия съемки: монохроматизированное CuK_α -излучение (графитовый монохроматор на дифрагированном излучении), режим работы рентгеновской трубки: $V = 50$ кВ, $I = 40$ мА, режим записи рентгенограмм непрерывный, шаг – $0.02^\circ 2\theta$, время набора импульсов – 1.0 с. Пробоподготовку, съемку и обработку рентгенограмм проводили в соответствии с методическими рекомендациями НСОММИ № 191 «Рентгенографический количественный фазовый анализ (РКФА) с использованием метода внутреннего стандарта» и НСОММИ № 68 «Экспрессный рентгенографический полуколичественный фазовый анализ глинистых минералов».

Глины имели следующий состав: КГПО-23 – 48% каолинита, 28% кварца, 5% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 8% калиевого полевого шпата, 2% плагиоклаза, 2% доломита; КГПО-28 – 81% каолинита, 9% кварца, 2% Са-монтмориллонита, 2% иллита, 6% калиевого полевого шпата; ХБГП – 20% На-монтмориллонита, 51% Са-монтмориллонита, 4% каолинита, 12% кварца, 1% иллита, 4% калие-

вого полевого шпата, 5% плагиоклаза, 3% кальцита; ДБ – 41% На-монтмориллонита, 45% Са-монтмориллонита, 13% кварца, 0.5% анатаза.

Модифицирование глин проводили импрегнированием ионами металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}) с последующей обработкой раствором 2 моль/л гидразин гидрата (ГГ).

На первой стадии введение ионов металлов в глинистые материалы осуществляли путем их сорбции из 1.0 моль/л азотнокислых растворов в течение 7 сут при комнатной температуре. В результате сорбции ионов металлов наблюдалось изменение цвета глинистых материалов. Полученные материалы промывали водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Концентрацию металлов в исходных и маточных растворах определяли по методикам, приведенным в работе [17]. Следует отметить, что для ряда металлов не наблюдалось сорбции на глинистых материалах. Исследованные металлы практически не сорбировались на КГПО-28.

На второй стадии глинистые материалы, содержащие d -элементы, обрабатывали раствором 2.0 моль/л ГГ. Для ряда материалов наблюдалось изменение окраски, связанное с изменением состояния окисления металлов. Кроме того, с целью выяснения влияния ГГ на свойства глинистых материалов исходные глины также обрабатывали ГГ.

Все образцы в процессе синтеза после каждой выдержки в жидкой среде высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре в течение 10 сут.

В табл. 1 приведены условия синтеза, данные по содержанию металлов в глинистых материалах и их обозначения, а на рис. 1 – исходные и металлосодержащие глинистые материалы после обработки ГГ.

В работе исследовали процессы локализации I_2 , I^- и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на синтезированных глинистых материалах из водных растворов в статических условиях.

Эксперименты по локализации I_2 и I^- проводили следующим образом. К 10 мл водных растворов 10^{-3} – 10^{-1} моль/л I_2 или KI добавляли 0.1–0.2 г исследуемого глинистого материала. Твердую фазу оставляли в контакте с раствором на 7 сут при комнатной температуре, периодически перемешивая суспензию. После окончания эксперимента твердую фазу отделяли от маточного раствора центрифугированием, промывали ее 3 раза водой и сушили при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Маточный раствор объединяли с промывками. В объединенном растворе определяли концентрацию I_2 или I^- .

Количество I_2 в объединенном растворе определяли колориметрическим способом по изменению светопоглощения ионов I_3^- в водном растворе [18]. Метод определения очень чувствителен (предел обнаружения 5 мкг/мл), причем молярный

Таблица 1. Условия синтеза, данные по содержанию металлов и обозначения металлсодержащих глинистых материалов

Исходный глинистый материал	Условия синтеза	Концентрация металла, мг/г	Обозначение
КГПО-23	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	КГПО-23-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C	28.6	КГПО-23-Fe
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C		КГПО-23-Fe-ГГ
	2. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	14.8	КГПО-23-Ni
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		КГПО-23-Ni-ГГ
КГПО-28	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	КГПО-28-ГГ
ХБГП	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	ХБГП-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C	25.2	ХБГП-Fe
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ХБГП-Fe-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	51.2	ХБГП-Cu
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ХБГП-Cu-ГГ
ДБ	Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C	—	ДБ-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C	11.2	ДБ-Fe
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Fe-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	22.8	ДБ-Ni
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Ni-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	57.6	ДБ-Cu
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Cu-ГГ
	Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, 7 сут, 25°C	57.6	ДБ-Zn
	1. Выдержка в 1.0 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 7 сут, 25°C высушивание, 10 сут, 25°C 2. Обработка 2.0 моль/л ГГ, 5 ч, 25°C		ДБ-Zn-ГГ

коэффициент светопоглощения ϵ для I_3^- при $\lambda = 350$ нм составляет 25000 л/(моль·см).

Определение I_2 проводили следующим образом. Аликвоту нейтрального анализируемого раствора (5 мл), содержащего от 20 до 200 мкг I_2 , помещали в мерную колбу (25 мл) и прибавляли 1 мл 1.0 М КИ. Доводили объем раствора до 25 мл и тщательно перемешивали. Через 1 ч измеряли прозрачность

раствора с использованием синего светофильтра на полосе поглощения ионов I_3^- ($\lambda = 350$ нм) в кюветах с толщиной слоя 1–3 см. Прозрачность стандартного раствора определяли через такой же промежуток времени.

Количество I_2 рассчитывали по калибровочному графику, для построения которого использовали стандартные растворы с содержанием I_2 в диапазоне



Рис. 1. Исходные и металлсодержащие глинистые материалы после обработки ГГ. Расположение образцов слева направо, 1-й ряд сверху: КГПО-23-ГГ, КГПО-23-Fe-ГГ, КГПО-23-Ni-ГГ, КГПО-28-ГГ; 2-й ряд сверху: ХБГП-ГГ, ХБГП-Fe-ГГ, ХБГП-Cu-ГГ, ДБ-ГГ; 3-й ряд сверху: ДБ-Fe-ГГ, ДБ-Ni-ГГ, ДБ-Cu-ГГ, ДБ-Zn-ГГ.

от 0 до 1.0 мг. Стандартные растворы для измерений готовили так же, как и анализируемый раствор.

Определение иодид-иона проводили титриметрическим методом по Фольгарду [19].

Зная исходное количество иода (I_2 или I^-), взятого в эксперимент, и количество иода в объединенном растворе, рассчитывали количество локализованного иода α (%) по уравнению

$$\alpha = ((m_0 - m_1)/m_0) \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 — количество иода в объединенном растворе, m_0 — исходное количество иода, взятое в эксперимент.

Эксперименты по локализации $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ из водных растворов в статических условиях проводили по методике, приведенной в работе [20].

Рентгенограммы модифицированных глинистых материалов снимали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern PANalytical (Нидерланды) при следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.5418 Å),

Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011° .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2–5 приведены порошковые рентгенограммы исходных и металлсодержащих глинистых материалов до и после обработки ГГ. Одновременно на рисунках приведены порошковые рентгенограммы образцов водонасыщенных исходных глин (обозначение — Марка глины-W), характеристики которых приведены в работе [20].

Как видно из рисунков, порошковые дифрактограммы металлсодержащих глин без обработки ГГ содержат рефлексы, аналогичные рефлексам, наблюдаемым для водонасыщенных образцов исходных глин. Для каолиновых глин в основном присутствуют рефлексы, относящиеся к кварцу и каолиниту, а для бентонитовых глин — кварцу и

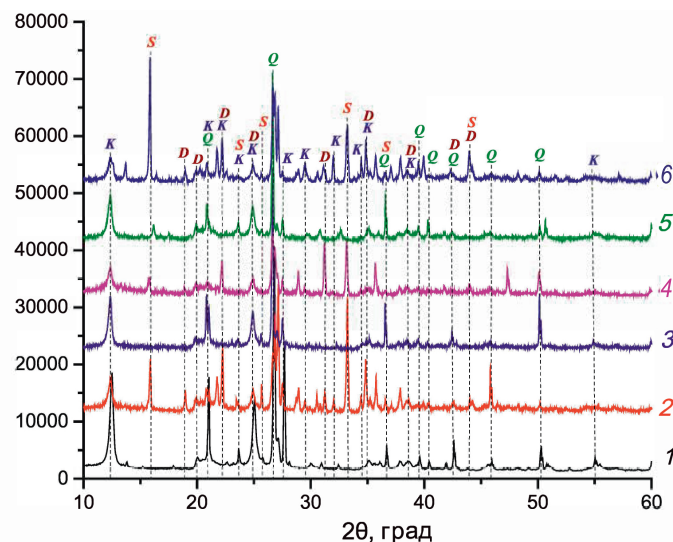


Рис. 2. Исходная и металлсодержащая глина КГПО-23 до и после обработки ГГ. 1 – КГПО-23-W, 2 – КГПО-23-ГГ, 3 – КГПО-23-Fe, 4 – КГПО-23-Fe-ГГ, 5 – КГПО-23-Ni, 6 – КГПО-23-Ni-ГГ; K – каолинит [21], Q – кварц [22], D – диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$.

монтмориллониту в Na- и Ca-форме. На основании полученных данных можно сделать вывод о том, что сорбированные ионы *d*-элементов практически не влияют на минеральный состав глинистых образцов.

В отличие от образцов, не обработанных ГГ, порошковые дифрактограммы всех образцов, обработанных ГГ, помимо рефлексов вышеуказанных соединений содержат также дополнительные рефлексы.

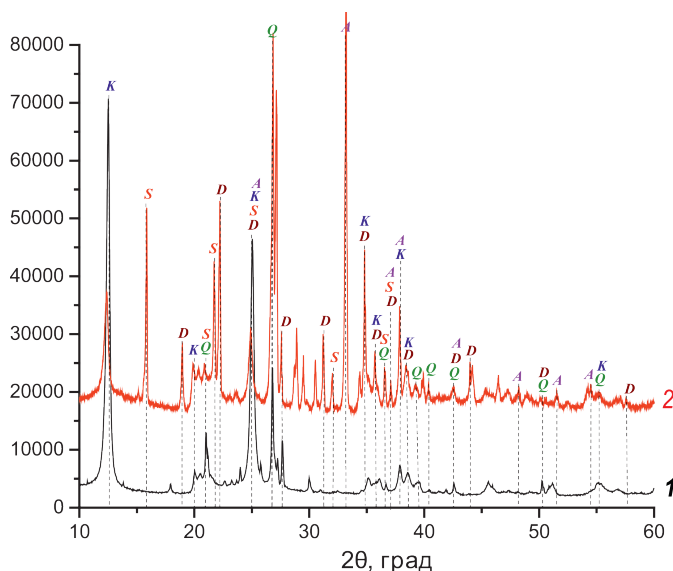


Рис. 3. Глина КГПО-28 до и после обработки ГГ. 1 – КГПО-28-W, 2 – КГПО-28-ГГ; K – каолинит [21], Q – кварц [22], D – диаспор $\text{Al}_2\text{O}_3\text{H}$ [25], S – кремневая кислота [24], A – алюминат кальция $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ [26].

Так, на дифрактограммах каолиновых глин (рис. 2 и 3) наблюдаются дополнительные отражения, относящиеся к минералу диаспор состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [23] (или $\text{AlO}(\text{OH})$ [25]) и кремневой кислоте $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ [24]. Также на дифрактограмме КГПО-28-ГГ присутствуют отражения, характерные для алюмината кальция состава $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ [26] (рис. 3).

Присутствие на дифрактограммах рефлексов, относящихся к алюминату кальция, кремневой кислоте и гидратированным формам оксида алюминия, указывает на растворение каолинита и кварца под действием раствора 2.0 моль/л ГГ.

Так же, как и для каолиновых глин, на дифрактограммах металлсодержащих образцов бентонитовых глин, обработанных ГГ, помимо рефлексов, характерных для водонасыщенных необработанных ГГ исходных глин, присутствуют рефлексы, характерные для кремневой кислоты и алюмосиликатов кальция (рис. 4 и 5). Так, на дифрактограммах образцов на основе ХБГП наблюдаются отражения, характерные для кремневой кислоты состава $\text{H}_x\text{Si}_y\text{O}_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 8, 2$; $y = 8, 14$; $z = 20, 29$) [27, 28] и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [29] (или $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ [30]) (рис. 4).

На дифрактограммах образцов на основе глины ДБ, обработанных ГГ, помимо рефлексов, принадлежащих кварцу и различным формам монтмориллонита, также присутствуют отражения кремневой кислоты состава $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [28], алюминатов кальция различного состава ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ [29], $\text{CaAl}_{13.2}\text{O}_{20.8}$ [33] $\text{CaAl}_2\text{O}_4 \cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ [34]) и гидроксиалюмината кальция состава $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ [35] (рис. 5).

Присутствие на дифрактограммах рефлексов, относящихся к различным формам алюмината кальция и кремневой кислоты, указывает на растворение монтмориллонита и кварца под действием раствора 2.0 моль/л ГГ.

В результате частичного растворения кварца, каолинита и монтмориллонита в растворе 2.0 моль/л ГГ в составе материалов образуются соединения, способные локализовывать анионные формы элементов, включая I^- и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$.

Исследование локализации комплекса $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ на модифицированных глинистых материалах, содержащих и не содержащих *d*-элементы, в статических условиях показало, что данный комплексный анион не захватывается исследованными образцами.

Кроме того, в результате обработки металлсодержащих глинистых материалов раствором 2.0 моль/л ГГ возможно как частичное, так и полное восстановление *d*-элементов, либо образование комплексных ионов $[\text{M}(\text{N}_2\text{H}_4)_n]^{x+}$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Fe}$; $x = 2, 3$) в составе глинистых материалов. Как отмечалось в работе [36], при обработке металлсодержащих композитных материалов растворами гидразин гидрата для Cu^{II} наблюдалось образование наночастиц Cu^0 , а для Ni^{II} и Zn^{II} – комплексных ионов $[\text{M}^{\text{II}}(\text{N}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$.

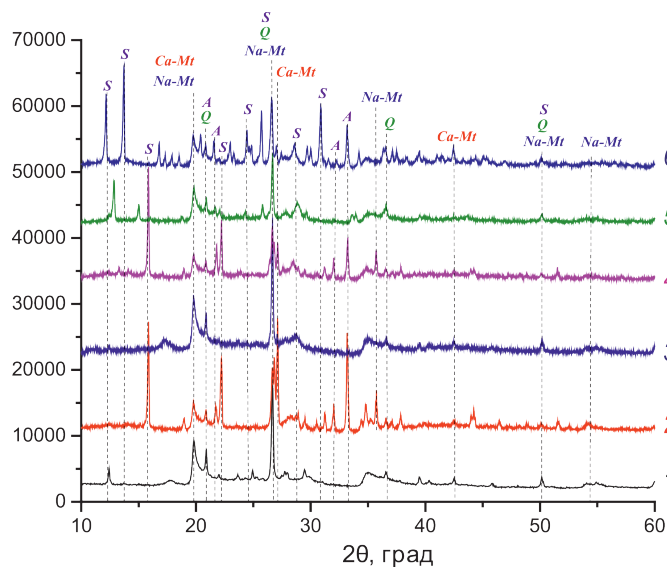


Рис. 4. Исходная и металлсодержащая глина ХБГП до и после обработки ГГ. 1 – ХБГП-В, 2 – ХБГП-ГГ, 3 – ХБГП-Fe, 4 – ХБГП-Fe-ГГ, 5 – ХБГП-Cu, 6 – ХБГП-Cu-ГГ; Q – кварц [22], S – кремневая кислота $H_xSi_yO_z \cdot nH_2O$ ($x = 8, 2; y = 8, 14; z = 20, 29$) [27, 28], A – алюминат кальция $Ca_3Al_2O_6$ [29] (или $Ca_9Al_6O_{18}$ [30]), Na-Mt – монтмориллонит в Na-форме [31], Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме [32].

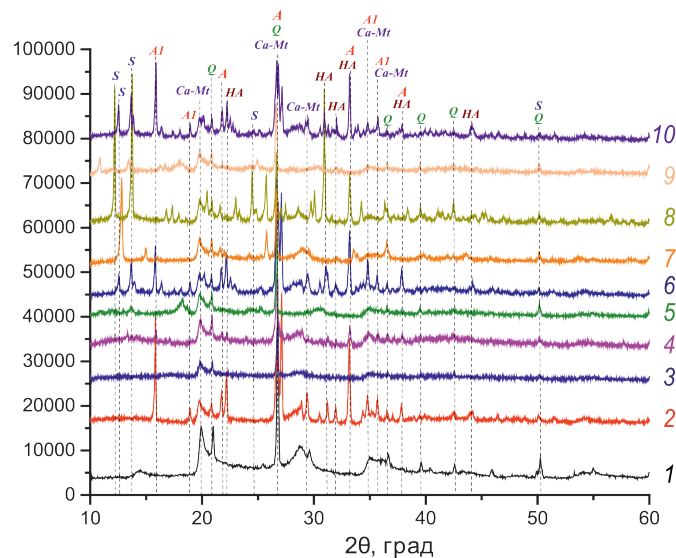


Рис. 5. Исходная и металлсодержащая глина ДБ до и после обработки ГГ. 1 – ДБ-В, 2 – ДБ-ГГ, 3 – ДБ-Fe, 4 – ДБ-Fe-ГГ, 5 – ДБ-Ni, 6 – ДБ-Ni-ГГ, 7 – ДБ-Cu, 8 – ДБ-Cu-ГГ, 9 – ДБ-Zn, 10 – ДБ-Zn-ГГ; Ca-Mt – монтмориллонит в Ca-форме [32], Q – кварц [22], S – кремневая кислота $H_2Si_4O_{29} \cdot xH_2O$ [28], A – алюминат кальция $Ca_3Al_2O_6$ [29], Al – алюминат кальция $CaAl_{13.2}O_{20.8}$ [33] (или $CaAl_2O_4 \cdot 8.5H_2O$ [34]), HA – гидроксикальций алюминат кальция водный $Ca_2Al(OH)_7 \cdot 6.5H_2O$ [35].

Для Fe^{III} , вероятнее всего, будет протекать восстановление до Fe^{II} с образованием комплексов $[Fe^{II}(N_2H_4)]^{2+}$ [37].

Наличие как наночастиц Cu^0 , так и комплексных ионов Ni^{II} и Zn^{II} с ГГ в составе композитных материалов позволило авторам работы [38] провести практически 100%-ную конверсию I_2 в I^- в водном теплоносителе первого контура АЭС с реакторами типа ВВЭР. Наличие аналогичных химических форм для исследованных d-элементов в составе глинистых материалов позволяет предположить возможность уменьшения количества I_2 в водных растворах за счет его восстановления до I^- .

Предварительные эксперименты по контакту водных растворов I_2 с глинами, не содержащими металлов, показали, что количество I_2 в растворе не уменьшается.

В табл. 2 приведены данные по изменению концентрации I_2 в водном растворе после контакта с модифицированными металлсодержащими глинистыми материалами. Как видно из табл. 2, во всех случаях наблюдается заметное уменьшение концентрации I_2 в растворе. Так, при исходной концентрации I_2 , равной 0.1, 0.01 и 0.001 моль/л, уменьшение концентрации I_2 в растворе составляет ~75, ~80 и 100% соответственно. При этом необходимо отметить, что заметное уменьшение интенсивности окраски растворов вплоть до полного исчезновения происходит в зависимости от концентрации I_2 в течение уже первых 1–10 мин.

Следует отметить, что уменьшение количества I_2 в водном растворе может быть связано как с его восстановлением до I^- , так и с его сорбцией на модифицированных металлсодержащих глинистых материалах. В первом случае после восстановления возрастает количество I^- в растворе, что может сказываться на степени извлечения иода из раствора. С другой стороны, сорбция I_2 на модифицированных металлсодержащих глинистых материалах может быть представлена, по нашему мнению, многостадийным процессом. Вначале происходит сорбция молекул I_2 из водных растворов на центрах, содержащих различные формы металлов, с образованием на поверхности глинистых материалов связи $I_2 \cdots M^0$ или $I_2 \cdots [M^{II}(N_2H_4)_n]^{2+}$. Затем происходит восстановление I_2 до I^- , в результате которого либо образуется малорастворимый иодид, либо I^- выходит в раствор. Данный процесс требует дополнительного исследования.

Далее представляло интерес выяснить, происходит ли сорбция I^- на исследованных глинистых материалах. В табл. 3 приведены данные по сорбции I^- из водного раствора на синтезированных глинистых материалах.

Как видно из табл. 3, емкость всех синтезированных глинистых материалов, за исключением КГПО-23-Ni-ГГ, по отношению к I^- близка и составляет ~0.1 г I^- на 1 г глинистого материала.

Таким образом, синтезированные глинистые материалы способны не только уменьшать количество

Таблица 2. Данные по уменьшению количества I_2 в растворах в присутствии модифицированных металлосодержащих глинистых материалов ($V_{\text{раствора}} = 10$ мл, $m_{\text{ГМ}} = 0.1\text{--}0.2$ г, $T = 298$ К, время контакта твердой и жидкой фазы – 7 сут)

Глинистый материал	Количество I_2 , ммоль					
	исходное	конечное	исходное	конечное	исходное	конечное
КГПО-23-Ni-ГГ	1.00	0.25	0.10	0.02	0.01	0
КГПО-23-Fe-ГГ		0.25		0.02		
ХБГП-Fe-ГГ		0.26		0.02		
ХБГП-Cu-ГГ		0.26		0.02		
ДБ-Fe-ГГ		0.26		0.01		
ДБ-Ni-ГГ		0.25		0.02		
ДБ-Cu-ГГ		0.25		0		
ДБ-Zn-ГГ		0.25		0.01		

Таблица 3. Данные по сорбции I^- на модифицированных металлосодержащих глинистых материалах из водного раствора ($V_{\text{раствора}} = 10$ мл, $m_{\text{ГМ}} = 0.1\text{--}0.2$ г, $T = 298$ К, время контакта твердой и жидкой фазы – 1 сут)

Глинистый материал	Концентрация I^- , моль/л					
	исходная	конечная	исходная	конечная	исходная	конечная
КГПО-23-Ni-ГГ	0.10	0.09	0.01	0.01	0.001	0
КГПО-23-Fe-ГГ		0.10		0		
ХБГП-Fe-ГГ		0.09				
ХБГП-Cu-ГГ		0.08				
ДБ-Fe-ГГ		0.10				
ДБ-Ni-ГГ		0.09				
ДБ-Cu-ГГ		0.10				
ДБ-Zn-ГГ		0.10				

молекулярной формы иода в водном растворе, но и сорбировать ионную форму иода из раствора.

Таким образом, синтезированные металлосодержащие глинистые материалы могут найти применение в составе инженерных систем безопасности в хранилищах как отработанного ядерного топлива, так и радиоактивных отходов. Однако для подтверждения данного предположения в будущем необходимо провести аналогичные исследования с использованием природных вод, присутствующих в местах хранилищ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенофазовый анализ на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern PANalytical (Нидерланды) проводили в центре коллективного пользования физическими методами

исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste* / Eds

- M.J. Apted, J. Ahn. Duxford: Woodhead, 2017. 2nd Ed. ISBN: 978-0-08-100652-8
2. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 39–53.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-3-39-53>
 3. Мартынов К.В., Захарова Е.В., Дорофеев А.Н., Зубков А.А., Прищеп А.А. // Радиоактивные отходы. 2020. № 4 (13). С. 42–57.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-42-57>
 4. Sellin P., Leupin O.X. // Clays Clay Miner. 2013. Vol. 61. N 6. P. 477–498.
<https://doi.org/00010.1346/CCMN.2013.0610601>
 5. Tan Y., Xu X., Ming H., Sun D. // Ann. Nucl. Energy. 2022. Vol. 165. ID 108660.
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108660>
 6. Медведева Н.А., Ситева О.С., Середин В.В. // Вестн. ПНИПУ. Геология. Нефтегазовое и горное дело. 2018. Т. 18. № 2. С. 118–128.
<https://doi.org/10.15593/2224-9923/2018.4.2>
 7. Liu C., Xu Q., Xu Y., Wang B., Long H., Fang S., Zhou D. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2022. Vol. 331. N 1. P. 597–607.
<https://doi.org/10.1007/s10967-021-08123-x>
 8. Blokhin P.A., Bogatov S.A., Boldyrev K.A., Sobolev D.A. // Radioactive Waste. 2024. N 1 (26). P. 57–68.
<https://doi.org/10.25283/2587-9707-2024-1-57-68>
 9. Goo J.-Y., Kim B.-J., Kwon J.-S., Jo H.Y. // Appl. Clay Sci. 2023. Vol. 245. ID 107141.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2023.107141>
 10. Tsai T.-L., Tsai S.-C., Chang D.-M., Cheng W.-H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 330. N 3. P. 1317–1327.
<https://doi.org/10.1007/s10967-021-08041-y>
 11. Fukatsu Y., Yotsuji K., Ohkubo T., Tachi Y. // Appl. Clay Sci. 2021. Vol. 211. ID 106176.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106176>
 12. Niu X., Elakneswaran Y., Islam C.R., Provis J.L., Sato T. // J. Hazard. Mater. 2022. Vol. 429. ID 128373.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.128373>
 13. Никитина Н.В., Казаринов И.А., Фартукова Е.В. // Изв. Саратовск. ун-та. Нов. Сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. N 1. С. 20–24.
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-1-20-24>
 14. Никитина Н.В., Комов Д.Н., Казаринов И.А., Никитина Н.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 2. С. 191–199.
 15. Buzetzký D., Kovacs E.M., Nagy M.N., Konya J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 322. N 3. P. 1771–1776.
<https://doi.org/10.1007/s10967-019-06852-8>
 16. Тюпина Е.А., Прядко А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2023. Т. 23. № 1. С. 74–85.
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023/10995>
 17. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1957. Т. 2.
 18. Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, иода и их соединений. М.: Химия, 1995. С. 69.
 19. Метод Фольгарда // Электронный ресурс: https://referatwork.ru/category/obrazovanie/view/212766_metod_fol_gardac (дата посещения: 25.04.2024)
 20. Красавина Е.П., Мартынов К.В., Арзуманова К.Г., Бессонов А.А., Гордеев А.В., Бомчук А.Ю., Жаркова В.О., Кулюхин С.А. // Радиохимия. 2024. Т. 66, № 2. С.
 21. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-075-0938, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (каолинит).
 22. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-085-0798, кварц.
 23. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-002-0291, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (диаспор).
 24. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-031-0582, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (кремневая кислота).
 25. JCPDS—Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 01-074-1879, $\text{AlO}(\text{OH})$ (диаспор).
 26. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-033-0252, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{O}_5$ (алюминат кальция).
 27. JCPDS—Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 00-035-0061, $\text{H}_8\text{Si}_8\text{O}_{20}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (кремневая кислота, гидрат).
 28. JCPDS—Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 00-045-0423, $\text{H}_2\text{Si}_{14}\text{O}_{29}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (кремневая кислота, гидрат).
 29. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-038-1429, $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (алюминат кальция).
 30. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-070-0839, $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (алюминат кальция).
 31. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-029-1498, $\text{Na}_{0.3}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Na-форме).
 32. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-013-0125, $\text{Ca}_{0.2}(\text{Al},\text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (монтмориллонит в Ca-форме).
 33. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-048-0539, $\text{CaAl}_{13.2}\text{O}_{20.8}$ (алюминат кальция).
 34. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-029-0281, $\text{CaAl}_2\text{O}_4\cdot 8.5\text{H}_2\text{O}$ (алюминат кальция).
 35. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-016-0339, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_7\cdot 6.5\text{H}_2\text{O}$ (гидроксид алюминат кальция).
 36. Кулюхин С.А., Неволлин Ю.М., Красавина Е.П., Румер И.А., Кулемин В.В. // Материалы Всеросс. научн. конф. «IV Байкальский материаловедческий форум (БМФ 2022)». Улан-Удэ — оз. Байкал, Россия, 2022. С. 339–340.
 37. Patil K.C., Nesamani C., Pai Verneker V.R. // Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. 1982. Vol. 12. N 4. P. 383–395.
 38. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Тишина А.А., Румер И.А., Красавина Е.П. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 2. С. 165–171.

Localization of Iodine and Uranyl Carbonate Complex on Metal-Containing Clay Materials from Aqueous Media

E. P. Krasavina, K. V. Martynov, K. G. Arzumanova, A. V. Gordeev, A. Yu. Bomchuk,
V. O. Zharkova, and S. A. Kulyukhin*

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia
*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Received May 6, 2024; revised July 12, 2024; accepted July 12, 2024

The processes of localization of I_2 , I^- , and $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ from aqueous solutions under static conditions on metal-containing clay powders from kaolin clays of the Kampanovskoye deposit and from bentonite clays of the 10th Khutor and Dinovavrovoye deposits were investigated. The studies were carried out with Cu-, Ni-, Zn-, and Fe-containing clay powders treated with a 2 mol/L solution of hydrazine hydrate. It was shown that the $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$ complex is not sorbed on the synthesized clay materials from aqueous solutions under static conditions. It has been established that the synthesized clay materials are capable of not only reducing the amount of the molecular form of iodine in an aqueous solution, but also sorbing the ionic form of iodine from an aqueous solution of KI to almost 100% at a concentration of I^- less than 10^{-2} mol/L.

Keywords: kaolin clays, bentonite clays, *d*-elements, hydrazine hydrate, uranyl tricarboxylate complex, iodine, iodide ion, localization