СОРБЕНТЫ РАДИОНУКЛИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

О. Б. Котова¹, Л. Н. Москальчук², Д. А. Шушков¹, Т. Г. Леонтьева^{2,3}, А. А. Баклай³

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; kotova@geo.komisc.ru

²Международный экологический институт им. А. Д. Сахарова

Белорусского государственного университета, Минск; leonmosk@tut.by

³Объединенный институт энергетических и ядерных исследований — Сосны

Национальной академии наук Беларуси, Минск; t.leontieva@tut.by

Актуальной задачей представляется объединение усилий ученых разных стран для поиска эффективных сорбирующих материалов и разработка технологий их получения для очистки водных систем, техногенных образований от радионуклидов, тяжелых металлов и других загрязнений. В качестве объектов исследования выбраны красные шламы Уральского алюминиевого завода и глинисто-солевые шламы 3-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий», которые исследованы современными аналитическими методами. Дана оценка перспективности использования промышленных отходов переработки бокситов (Россия) и сylvинитовой руды (Беларусь), накопившихся на предприятиях горно-добывающей отрасли данных стран, в технологиях реабилитации нарушенных природных агроэкосистем и очистки водных сред и экосистем от радионуклидов.

Ключевые слова: красные шламы, глинисто-солевые шламы, физико-химические свойства, сорбция, радиоактивное загрязнение, уран, радий, торий, радиоцезий.

RADIONUCLIDE SORBENTS BASED ON INDUSTRIAL WASTES: PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES AND APPLICATION POTENTIAL

O. B. Kotova¹, L. N. Maskalchuk², D. A. Shushkov¹, T. G. Leontieva^{2,3}, A. A. Baklai³

¹Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk,

³Joint Institute for Power and Nuclear Research — Sosny of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk

The actual task is to unite the efforts of scientists from different countries to find efficient sorbing materials and develop technologies for their production for purification of water systems, technogenic structures from radionuclides, heavy metals and other contaminants. The objects of the research are red mud (RM) from Ural aluminum plant and clay-salt slimes (CSS) from the 3rd mining factory of JSC «Belaruskali», which were studied by modern analytical methods. We estimated the application potential of the industrial wastes of bauxite processing (Russia) and sylvinit ore (Belarus) accumulated at enterprises of mining industry of these countries, in the technologies of rehabilitation of disturbed agroecosystem and purification of water environments and ecosystems from radionuclides.

Keywords: red mud, clay-salt slimes, physical and chemical properties, sorption, radioactive contamination, uranium, radium, thorium, radiocesium.

Введение

Утилизация накопившихся промышленных отходов является одной из приоритетных проблем современности. В настоящее время остро стоят вопросы загрязнения атмосферы и гидросферы, восстановления и поддержания экологического баланса регионов, особенно после природных и техногенных аварий и катастроф. Считается, что вторичное использование отходов — наиболее ресурсосберегающий путь. Вопросам утилизации промышленных отходов посвящено множество работ [22, 25–27]. Так, в Российской Федерации существует проблема реабилитации водоемов, загрязненных радионуклидами (общий объем водной массы составляет около $3 \cdot 10^8 \text{ м}^3$) [1, 11]. В результате аварии на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) значительному радиоактивному загрязнению подвергся целый ряд водных объектов и экосистем: пруд-охладитель ЧАЭС, водные экосистемы реки Днепр и каскад днепровских водохранилищ, ряд озер Брянской области (Россия) и Гомельской области (Беларусь), скандинавских стран (Швеция и др.) [6]. Наибольшую радиоэкологическую опасность представляет долгоживущий и биологически

подвижный радионуклид ^{137}Cs . Особенностью радиоактивного загрязнения является тот факт, что его невозможно ликвидировать химическим путем. Единственным определяющим фактором, позволяющим снизить уровень загрязнения, является физический распад данного радионуклида (для ^{137}Cs — 30.2 лет). В работе [15] показано, что период полураспада непроточных водоемов и озер средней полосы России от ^{137}Cs составляет 10–20 лет. В этой связи для снижения радиационного воздействия на население необходимо проведение мероприятий по очистке данных водоемов от ^{137}Cs путем его иммобилизации твердой фазой сорбента для обеспечения безопасной изоляции данного радионуклида.

К числу известных и успешно применяемых методов очистки водных сред от ^{137}Cs относится сорбционный метод с использованием органических и неорганических материалов [16]. Эффективность очистки водных сред и различных природных экосистем от ^{137}Cs зависит от селективности сорбентов и присутствия органических и неорганических компонентов в водных средах. К числу перспективных неорганических сорбентов относятся природные тонко-

сперсные алюмосиликатные сорбенты — клиноптилолит и глауконит [2, 12]. Авторами [2, 13] показана эффективность поглощения ^{137}Cs сорбентами на основе природного минерального сырья, модифицированного кремнийсодержащими соединениями (торговая марка «Экозоль»), клиноптилолитом и глауконитом, модифицированными смешанными ферроцианидами никеля-калия (Россия).

Результатами ранее проведенных исследований установлена перспективность использования крупнотоннажных отходов калийного производства ОАО «Беларуськалий» (глинисто-солевых шламов) в качестве сорбентов ^{137}Cs и ^{90}Sr для решения проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси [10].

Целью работы является оценка перспективности использования красных шламов Уральского алюминиевого завода (г. Екатеринбург, Российская Федерация) и глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» (г. Солигорск, Республика Беларусь) для реабилитации природных экосистем и очистки водных сред и экосистем от радионуклидов.

Материалы и методы

Красный шлам (КШ) — промышленные отходы от переработки бокситов. Химический состав КШ определяли с помощью силикатного анализа. Фазовую диагностику осуществляли методом рентгеновской дифракции (Shimadzu XRD-6000, излучение $\text{CuK}\alpha$). Удельную площадь поверхности определяли методом БЭТ (кривая адсорбции азота) с помощью анализатора площади поверхности и размера пор NOVA 1200e, Quantachrome. Плотность измеряли пикнометрическим методом.

Сорбцию радионуклидов проводили в статических условиях при комнатной температуре и соот-

ношении твердой и жидкой фаз 1 : 10 (3 г сорбента и 30 мл раствора) из водных растворов нитрата урана, хлорида радия и хлорида тория, в которых радионуклиды представлены природной смесью изотопов [Титаева, 1992]. Время контакта фаз составляло от 0.5 до 24 ч; pH раствора 6. Кислотность жидкой фазы доводили до необходимого уровня путем подщелачивания концентрированным (13 моль/л) раствором гидроксида аммония. После сорбции сорбенты отделяли от жидкой фазы фильтрованием. В фильтрате определяли содержание радионуклидов, по убыли которых рассчитывали степень извлечения урана, радия и тория.

Определение естественных радионуклидов в фильтратах проводилось по общепринятым методикам. Содержание урана определяли люминесцентным методом (чувствительность $2.0 \cdot 10^{-8}$ г/г, ошибка измерений 20 %) по свечению перлов с NaF, интенсивность свечения измеряли на фотометре ЛЮФ-57 [4]. Торий определяли фотоколориметрически с арсенозо III, с отделением примесей на катионите КУ-2 (чувствительность метода $1.0 \cdot 10^{-8}$ г/г, ошибка измерений 20 %) [7]. Радий определяли эманационным методом на приборе «Альфа-1» (чувствительность — $2.0 \cdot 10^{-12}$ г/г, ошибка измерений 15 %) [17].

Прочность поглощения (десорбцию) оценивали по содержанию радионуклидов в вытяжках, полученных последовательной обработкой обогащенного радионуклидами сорбента 30 мл дистиллированной воды, 1М-растворами ацетата аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) и соляной кислоты (HCl). Время контакта на каждой из стадий десорбции — 24 ч.

Глинисто-солевые шламы (ГСШ) — промышленные отходы от переработки сильвинитовой руды, представляющие собой взвешенный осадок глины в насыщенном растворе солей (KCl и NaCl) и относящиеся к 4-му классу опасности [Классификатор...,

Химический состав красного шлама, мас. %

Таблица 1

Table 1

Chemical composition of red mud, wt. %

Компонент / Component	Содержание, % / Content, %	Компонент / Component	Содержание, % / Content, %
SiO_2	7.87	K_2O	0.13
TiO_2	3.27	Na_2O	2.68
Al_2O_3	12.17	P_2O_5	0.81
Fe_2O_3	34.18	п.п.п.	12.77
FeO	5.40	SO_3	2.53
MnO	0.41	H_2O^-	1.96
CaO	15.27	CO_2	6.00
MgO	1.40	$\text{S}_{\text{общ}}$	1.66

Содержание радиоактивных элементов в красном шламе и бокситах

Таблица 2

Table 2

Composition of radioactive elements in red mud and bauxites

Образец / Sample	Уран, г/т Uranium g/t	Радий, г/т Radium, g/t	Торий, г/т Cesium, g/t
Красный шлам / Red mud	0.54	$4.78 \cdot 10^{-6}$	31.67
Бокситы (Вежаю-Ворыквинское месторождение, среднее содержание) [14] Bauxites (Vezhayu-Vorykva deposit, average content)	7.5	8.5	35

2016]. Исследование образца ГСШ-1, отобранного из шламохранилища 3-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий», проводили в соответствии с фундаментальным принципом физико-химического анализа материалов, который определяет взаимосвязь: состав — морфология (структура) — свойства. Образец ГСШ-2 получали в лабораторных условиях пятикратной промывкой н.о. образца ГСШ-1 дистиллированной водой с последующей сушкой до постоянной массы при 50 °С в течение 6 ч. Образец ГСШ-3 получали из образца ГСШ-2 путем разрушения карбонатов 0.1М-раствором соляной кислоты, промывкой дистиллированной водой и сушкой до постоянной массы при 50 °С в течение 6 ч.

Исследования физико-химических свойств образцов ГСШ осуществляли с использованием стандартизированных методик. Гранулометрический анализ образцов ГСШ-2 и ГСШ-3 осуществляли на лазерном анализаторе размеров частиц Analysette 22 (Fritsch, Германия). Диапазон измерения прибора 0.1—602.5 мкм. Морфологию и размер частиц образца ГСШ-3 изучали методом СЭМ на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV (JEOL, Япония). Кратность увеличения варьировалась в диапазоне от $\times 500$ до $\times 11000$. Свободную удельную поверхность образца ГСШ-1 определяли методом БЭТ по адсорбции паров азота при температуре -195 °С на приборе ASAP-2010, Micromeritics.

Исследование сорбционных свойств образца ГСШ-1 по отношению к радиоцезию проводили в соответствии с методикой [23].

Результаты и обсуждение

Красные шламы. Основными компонентами химического состава КШ являются $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$, CaO , Al_2O_3 (табл. 1), потери при прокаливании составили 12.77 %. Рентгенофазовым анализом диагностированы гематит, кальцит, лепидокрокит, нозеан, пирит, гранаты, рентгеноаморфные соединения железа. Удельная площадь поверхности составила 18.7 м²/г, плотность 2.84—2.94 г/см³.

Как видно из данных, приведенных в табл. 2, содержание тория в красном шламе по сравнению с бокситами примерно одинаковое, урана — ниже в 14 раз, радия — в 10^{-6} раза.

КШ характеризуется высокой сорбционной активностью в отношении естественных долгоживущих радионуклидов — урана, радия, тория (U^{238} , Ra^{226} , Th^{232}). Кинетика сорбции радионуклидов КШ (табл. 3) показала, что в течение 30 мин взаимодействия из раствора извлекается более 95 и 97 % урана и радия соответственно. Через 2 ч более 98.8 % радия (содержание в растворе ниже предела обнаружения) сорбируется КШ. Коэффициент распределения по радю составил более 4040 мл/г. Извлечение урана с увеличением времени реакции незначительно возрастает и достигает 96.63 %. Сорбция тория протекает хуже: через 1 ч извлекается около 20 %, через 24 ч — более 60 %.

Десорбция радионуклидов при последовательной обработке насыщенного радионуклидами КШ дистиллированной водой, ацетатом аммония и соляной кислотой представлена на рис. 1. Изучение характери-

Показатели сорбции урана, радия, тория красным шламом

Таблица 3

Table 3

Sorption of uranium, radium, thorium by red mud

Время контакта, ч Contact time, h	Концентрация радионуклида в растворе после сорбции, г/мл Concentration of radionuclide in solution after sorption, g/ml	Степень извлечения, % Degree of concentration, %	Коэффициент распределения, мл/г Distribution coefficient, ml/g
Уран , $\text{n} \times 10^{-6}$ г/мл (исходная концентрация урана в растворе 2.0657×10^{-6} г/мл) Uranium $\text{n} \times 10^{-6}$ g/ml (Initial concentration of uranium in solution 2.0657×10^{-6} g/ml)			
0.5	0.0868	95.80	228.04
1	0.0778	96.23	246.95
2	0.0778	96.23	246.95
4	0.0696	96.63	258.03
24	0.0696	96.63	258.03
Радий , $\text{n} \times 10^{-10}$ г/мл (исходная концентрация радия в растворе 0.289×10^{-10} г/мл) Radium $\text{n} \times 10^{-10}$ g/ml (Initial concentration of radium in solution 0.289×10^{-10} g/ml)			
30	0.007	97.7	420.5
2	$\leq 0.001^*$	99.8	4040
4	0.002	99.5	1698.0
24	0.004	98.6	601.5
Торий , $\text{n} \times 10^{-6}$ г/мл (исходная концентрация тория в растворе 0.58×10^{-6} г/мл) Thorium $\text{n} \times 10^{-6}$ g/ml (Initial concentration of thorium in solution 0.58×10^{-6} g/ml)			
0.5	0.58	0	—
1	0.45	21.7	2.7
4	0.23	61.2	14.2
24	0.24	58.3	11.7

Примечание. * — концентрация радия ниже предела обнаружения.

стик десорбции показало, что сорбенты обладают высокой прочностью поглощения (или низкой суммарной десорбцией). При взаимодействии с водой и ацетатом аммония десорбция радионуклидов составила менее 1 %, при кислотной обработке наиболее прочно удерживаются радий и уран (десорбция составила 6.3 и 11.6 % соответственно), наименее прочно — радий (до 48.4 % десорбируется в раствор).

Рис. 1. Десорбция радионуклидов красным шламом

Fig. 1. Desorption of radionuclides by red mud

Глинисто-солевые шламы. В результате исследования физико-химических свойств образца ГСШ-1 установлено, что данный образец имеет щелочную реакцию среды (pH_B равен 7.7), общее содержание водорастворимых солей составляет 55.5 г/л, потери при прокаливании — 24.6 %.

Результаты исследований химического состава образца ГСШ-1 приведены в таблице 4.

Согласно данным [8, 9], нерастворимый остаток (н.о.) образца ГСШ-1 содержит в своем составе доломит, кальцит, кварц, калиевый полевой шпат и иллит в количестве (8.1 ± 0.8) , (5.2 ± 1.1) , (24 ± 1.8) , (27.7 ± 2.1) , (34.9 ± 2.2) мас. % соответственно.

Распределение частиц по размерам для образцов ГСШ-2 и ГСШ-3 представлено на рис. 2 в виде интегральных и дифференциальных кривых.

Присутствие частиц различного размера в образцах ГСШ-2 и ГСШ-3 является следствием их многокомпонентного состава. Как видно из полученных данных (рис. 2), размер частиц в образцах ГСШ варьирует от 0.25 до 25 мкм. Для образца ГСШ-2 содержание основной фракции размером 0.25–1.5 мкм составляет 59 мас. %, а для образца ГСШ-3 при вариации размеров частиц от 0.25 до 4.5 мкм — 97 мас. %.

Рис. 2. Интегральная (1) и дифференциальная (2) дисперсные кривые для образцов ГСШ-2 (а) и ГСШ-3 (б)

Fig. 2. Integral (1) and differential (2) dispersed curves for samples ГСШ-2 (a) and ГСШ-3 (б)

Разрушение карбонатов в н. о. образца ГСШ-1 является одним из способов модификации, позволяющим повысить его дисперсность в 1.6 раза. По размеру частиц к глинам принадлежат материалы, состоящие более чем на 50 мас. % из частиц размером до 10 мкм [3]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что образцы ГСШ-2 и ГСШ-3 можно отнести к глинистым материалам.

Известно, что водорастворимые соли значительно изменяют структурное состояние глинистых минералов. В работе [19] показано, что для NaCl-сметита характерно образование микроагрегатов из плотно упакованных пластинчатых элементов. Согласно результатам электронно-микроскопического анализа, дисперсный состав образца ГСШ-3 (рис. 3) представлен как крупными агломератами, так и более мелкими частицами округлой формы. Размер частиц ГСШ-3 колеблется в пределах от 0.25 до 25 мкм. Структура ча-

Химический состав образца ГСШ-1, мас. %

Chemical composition of sample ГСШ-1, wt. %

Компонент / Component	Содержание, % Composition, %	Компонент / Component	Содержание, % Composition, %
SiO ₂	27.35	CaO	19.85
TiO ₂	1.07	MgO	5.26
Al ₂ O ₃	7.53	K ₂ O	13.21
FeO	9.72	Na ₂ O	2.86

Таблица 4

Table 4

стиц слоистая и состоит из плотноупакованных пластинчатых элементов, что хорошо согласуется с данными [23].

Удельная поверхность ГСШ-1, определенная по тепловой десорбции азота, составляет $(42.8 \pm 4.7) \text{ м}^2/\text{г}$. Значительная степень дефектности кристаллической структуры и высокое значение удельной поверхности образца ГСШ-1 обуславливают его высокую сорбционную способность.

Рис. 3. Микроструктура образца ГСШ-3

Fig. 3. Microstructure of sample ГСШ-3

Неорганические сорбционные материалы обладают высокой химической и радиационной устойчивостью и проявляют селективность по отношению к некоторым радионуклидам [12]. Также известно, что селективные свойства сорбционных материалов в значительной мере определяются природой матрицы сорбента и его функциональных групп [12]. Помимо высокой селективности сорбционные материалы должны обладать высокой скоростью извлечения радионуклидов, что определяется природой сорбционного материала и возможной формой их использования (мелкодисперсной, волокнистой, гранулированной). В работе [23] показано, что перспективными природными материалами для селективной сорбции ионов цезия из растворов являются глинистые минералы группы иллита.

Для оценки возможности использования ГСШ-1 в качестве сорбционного материала для очистки водных сред и экосистем от ^{137}Cs проведены сорбционные эксперименты, согласно которым сорбция ^{137}Cs на образце ГСШ-1 из водопроводной воды заканчивается в течение первых 60 мин контакта, и далее значение количества сорбированного ^{137}Cs не изменяется. Степень сорбции ^{137}Cs образцом ГСШ-1 при этом составляет $(96.4 \pm 2.1)\%$. Водопроводную воду использовали в качестве аналога водной среды с низким солесодержанием. По результатам эксперимента рассчитывали равновесную концентрацию ^{137}Cs в растворе $[C_p]$ и его концентрацию в твердой фазе ГСШ-1 $[C_T]$. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Изотерма сорбции цезия на образце ГСШ-1 получена в широком диапазоне концентраций и имеет сложный вид (рис. 4), что свидетельствует о возможном присутствии в его структуре нескольких типов сорбционных центров, которые характеризуют-

Рис. 4. Изотерма сорбции цезия на ГСШ-1 из водопроводной воды, pH = 7.8, ионная сила раствора $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

Fig. 4. Isotherm of cesium sorption in ГСШ-1 from tap water, pH = 7.8, Ionic strength of the solution $I = 0.1 \text{ M NaClO}_4$

ся различными коэффициентами распределения (K_d). Зависимость K_d от концентрации цезия в водопроводной воде $[C_p]$ приведена на рис. 4. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что при концентрациях цезия в диапазоне $10^{-6} - 10^{-3} \text{ г/л}$ для данной системы выполняется закон Генри и ион Cs^+ является микрокомпонентом, а K_d характеризуется постоянством (рис. 5). В этом диапазоне concentra-

Рис. 5. Зависимость K_d от исходной концентрации ^{137}Cs в системе «ГСШ-1 — водопроводная вода»

Fig. 5. Dependence of K_d on the initial concentration of ^{137}Cs in the system ГСШ-1 — tap water

ций ГСШ-1 обладает высокой селективностью по отношению к Cs^+ , что обусловлено наличием в нем активных компонент — иллита и калиевого полевого шпата. При концентрациях Cs^+ менее 10^{-3} г/л наблюдается линейный участок изотермы:

$$\lg[C_T] = 2,63 + 0,95/\lg[C_p]. \quad (1)$$

Полученное из выражения (1) значение K_d составляет 426.6 л/кг при концентрации K^+ , равной 15.2 мэкв/л .

Авторы [23] на основании изучения сорбции иона Cs^+ на иллите все многообразие сорбционных мест в

порядке возрастания селективности разделили на три основных типа:

— RES (Regular Exchange Sites) — неселективные центры обменной сорбции, расположенные на плоских внешних гранях кристаллов минералов;

— FES (Frayed Edge Sites) — селективные центры сорбции, расположенные на ребрах и в краевой (клиновидной) зоне кристаллической решетки минералов со слоистой структурой;

— HAS (High Affinity Sites) — высокоселективные участки межпакетного пространства слоистых алюмосиликатов.

В работе [23] получено выражение для системы «сорбент — раствор», которое связывает емкость селективной сорбции [FES] и коэффициент селективности Cs^+ по отношению к K^+ ($K_c(Cs^+/K^+)$), коэффициент распределения ^{137}Cs (K_d) и концентрацию K^+ в растворе [C_K]:

$$K_c(Cs^+/K^+)[FES] = K_d[C_K]. \quad (2)$$

Величина $K_c(Cs^+/K^+)[FES]$ или $K_d[C_K]$ постоянна в широком интервале концентраций K^+ в растворе при условии, что доля K^+ на [FES] при следовых количествах Cs^+ стремится к единице. Выражение (3) определяет такой показатель, как потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential — RIP), характеризующий способность сорбционных материалов в условиях контролируемых селективной сорбцией, удерживать катионы $^{137}Cs^+$ в присутствии конкурирующего катиона K^+ :

$$RIP(K) = K_c(Cs^+/K^+)[FES] = K_d[C_K]. \quad (3)$$

Значение RIP(K) используется для сравнения способности различных материалов сорбировать ^{137}Cs из растворов [24].

Заключение

В результате исследований установлена высокая сорбционная способность КШ Уральского алюминиевого завода в отношении естественных радионуклидов (урана, радия, тория). Показано, что в течение 30 мин взаимодействия из раствора извлекается более 95 и 97 % урана и радия соответственно. Коэффициент распределения по радия составил более 4040 мл/г. Сорбция тория протекает медленнее: через 1 ч извлекается около 20 %, через 24 ч — более 60 %.

Изучение характеристик десорбции показало, что КШ обладает высокой прочностью поглощения (или низкой суммарной десорбцией). При взаимодействии с водой и ацетатом аммония десорбция радионуклидов составила менее 1 %, при кислотной обработке наиболее прочно удерживаются радий и уран (десорбция составила 6.3 и 11.6 % соответственно), наименее прочно — радий (до 48.4 % десорбируется в раствор).

Сочетание высокой сорбционной активности со способностью прочно удерживать загрязняющие вещества является важной характеристикой сорбционного материала с точки зрения его практического использования, поскольку позволяет избежать вторичного (обратного) загрязнения рабочей среды радионуклидами.

В отношении глинисто-солевых шламов ОАО «Беларускалий» установлено, что размер частиц в

н.о. образца ГСШ-1 варьирует в пределах от 0.25 до 25 мкм, а содержание основной фракции размером 0.25–1.5 мкм составляет 59 мас. %. Показано, что разрушение карбонатов в н.о. ГСШ-1 является одним из возможных способов его модификации, позволяющим повысить дисперсность данного образца в 1.6 раза. Методом СЭМ установлено, что структура частиц слоистая и состоит из плотноупакованных пластинчатых элементов, что определяет высокую сорбционную способность ГСШ-1 по отношению к ^{137}Cs . Удельная поверхность ГСШ-1 составляет (42.8 ± 4.7) м²/г. Установлено, что степень сорбции ^{137}Cs образцом ГСШ-1 из водопроводной воды при концентрации K^+ 15.2 мэкв/л достигает (96.4 ± 2.1) % в течение 1 ч. Значение K_d ^{137}Cs для ГСШ-2 составляет $6.6 \cdot 10^4$ л/кг. Образец ГСШ-1 обладает высокой селективностью по отношению к Cs^+ при его концентрации в водопроводной воде от 10^{-6} до 10^{-3} г/л.

Учитывая наличие в Российской Федерации больших запасов красных шламов (более 200 млн т [21]) и глинисто-солевых шламов в Республике Беларусь (более 110.5 млн т [20]), хорошие сорбционные показатели данных промышленных отходов в отношении ряда радионуклидов, возможность и сравнительную простоту технологического процесса их переработки, данные материалы можно рассматривать в качестве вторичного минерального ресурса для получения сорбентов радионуклидов различного состава и назначения.

Работа выполнена при частичной поддержке программы Уральского отделения РАН (проект «Развитие инновационных технологий эффективного и комплексного использования минерального сырья и получение новых материалов на минеральной основе», № 15-11-5-33).

Авторы благодарят к. б. н. И. И. Шуктому и к. б. н. Г. Н. Рачкову за помощь в аналитических исследованиях радионуклидов.

Литература

1. Баранов С. В., Баторшин Г. Ш., Мокров Ю. Г., Глинский М. Г., Дрожко Е. Г., Линге И. И., Уткин С. С. Теченский каскад водоемов ФГУП «ПО «Маяк»: текущее состояние и перспективы // Вопросы радиационной безопасности. 2011. № 2. С. 5—14.
2. Блинова М. О., Воронина А. В., Семенишев В. С. Разработка метода реабилитации радиоактивно загрязненных почв // Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии: Материалы II Междунар. науч.-технич. конф. Екатеринбург. 2014. С. 194—199.
3. Глины. Минеральные ресурсы // Горная энциклопедия. URL: <http://www.mining-enc.ru/g/gliny/> (дата обращения: 09.02.2016).
4. Добролюбовская Т. С. Люминесцентный метод // Аналитическая химия урана. М., 1962. С. 143—165.
5. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь: утвержден постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 8 ноября 2007 г. № 85 URL: http://www.minpriroda.gov.by/uploads/folderForLinks/000116_964480.docx (дата обращения: 10.02.2016).
6. Крышев А. И., Рябов И. Н. Модель расчета загрязнения рыб ^{137}Cs и ее применение для озера Кожановского (Брянская область) // Радиационная биология. Радиоэкология. 2005. № 3. С. 338—345.

7. Кузнецов В. И., Саввин В. Б. Чувствительное фотометрическое определение тория с реагентом арсеназо III // Радиохимия. 1961. Т. 3. № 1. С. 79—86.
8. Леонтьева Т. Г., Москальчук Л. Н., Баклай А. А. Перспективы использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» для очистки водных сред и экосистем от радиоцезия // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 74—80.
9. Москальчук Л. Н. Научное обоснование использования твердых отходов горных предприятий путем разработки технологии получения и применения органоминеральных сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами: дис. ... д-ра техн. наук. Минск, 2015. 366 с.
10. Москальчук Л. Н. Сорбционные свойства основных типов почв, природного сырья и промышленных отходов. Минск: Беларус. наука, 2008. 231 с.
11. Мясоедов Б. Ф., Новиков А. П., Павлоцкая Ф. И. Комплексные геохимические исследования поведения радионуклидов в водных и наземных экосистемах ближней зоны воздействия ПО «Маяк». Методология, объекты и методы исследования // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 5. С. 447—452.
12. Мясоедова Г. В., Никашина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. ж. (ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 5. С. 55—63.
13. Никифоров А. Ф., Свиридов А. В. Концентрирование радионуклидов из природных вод тонкодисперсными алюмосиликатными сорбентами // Актуальные проблемы радиохимии и радиоэкологии: Материалы II Междунауч.-технич. конф. Екатеринбург, 2014. С. 211—217.
14. Паршаков Н. С., Лаубенбах А. И., Славягина И. И., Скосырева Л. Н. Особенности распределения радиоактивных элементов в бокситоносных отложениях // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. 1977. № 6. С. 25—36.
15. Пивоваров Ю. П., Михалев В. П. Радиационная экология. М.: Академия, 2004. 240 с.
16. Смирнов А. Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
17. Старик И. Е. Основы радиохимии. Л., 1969. 247 с.
18. Титаева Н. А. Ядерная геохимия. М.: Изд-во МГУ, 1992. 272 с.
19. Харитонов Г. В., Манучаров А. С., Черноморченко Н. И., Коновалова Н. С. Глинистые минералы почв — природные наносистемы // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути к инновациям: Тез. докл. I Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием. М., 2008. С. 127—128.
20. Экологический бюллетень за 2015 год. Гл. 11. Отходы / Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь. URL: <http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/glava-11-otxody.docx> (дата обращения: 27.03.2017).
21. Яценко С. П., Пягай И. Н., Пасечник Л. А., Суриков В. Т., Анашкин В. С., Климентенко Г. Н. Комплексная переработка и обезвреживание отхода глиноземного производства — красных шламов // Цветные металлы — 2011: Третий Междунауч. конгресс. Красноярск, 2011. С. 123—126.
22. Blisset R. S., Rowson N. A. A review of multi-component utilization of coal fly ash // Fuel. 2012. Vol. 97 P.1—23.
23. Cremers A. A., Elsen A., De Preter P., Maes A. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils // Nature. 1988. Vol. 335. № 6187. P. 247—249.
24. De Preter P. Radiocaesium retention in the aquatic, terrestrial and urban environment: a quantitative and unifying analysis // Thesis, Faculty of Agronomy, Katholieke University. 1990. 93 p.
25. Kotova O. B., Shabalin I. L., Shushkov D. A., Ponaryadov A. V. Sorbents based on mineral and industrial materials for radioactive wastes immobilization // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2015. № 2. С. 32—34.
26. Paramguru R. K., Rath P. C., Misra V. N. Trends in red mud utilization — a review // Mineral processing and extractive metallurgy review: an international journal. 2005. V. 26. Pp. 1—29.
27. Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the application of coal fly ash // Earth-Science Reviews. 2015. № 141 P. 105—121.

References

1. Baranov S. V., Batorshin G. Sh., Mokrov Yu. G., Glin-skii M. G., Drozhko E. G., Linge I. I., Utkin S. S. *Techenskiy kaskad vodoemov FGUP "PO "Mayak": tekushee sostoyanie i perspektivy* (Techensky cascade of Mayak reservoirs: current condition and future). *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti*, 2011, No. 2, pp. 5—14.
2. Blinova M. O., Voronina A. V., Semenichev V. S. *Razrabotka metoda reabilitatsii radioaktivno zagryaznennykh pochv* (Method of rehabilitation of radioactive pollution of soil). *Proceedings of conference*. Ekaterinburg, 2014, pp. 194—199.
3. Gliny. *Mineralnye resursy* (Clays. Mineral resources). Mining encyclopedia [Digital resources]. 2016, Access: <http://www.mining-enc.ru/g/gliny/>.
4. Dobrolyubskaya T. S. *Lyuminescentnyi metod* (Luminescence method). *Analiticheskaya himiya urana* (Analytical chemistry of uranium). Moscow, 1962, pp. 143—165.
5. *Klassifikator othodov, obrazuyuschihsya v Respublike Belarus: utverzhden postanovleniem Ministerstva prirodnih resursov i ohrany okruzhayushei sredy Resp. Belarus ot 8 noyabrya 2007 g. № 85* (Waste classificatory in Belarus: decree of Ministry of natural resources and environment of Belarus 8th November 2007 No. 85) [Digital resource]. 2016. Access: http://www.minpriroda.gov.by/uploads/folderForLinks/000116_964480.docx.
6. Kryshev A. I., Ryabov I. N. *Model rascheta zagryazneniya ryb ¹³⁷Cs i ee primeneniye dlya ozera Kozhanovskogo (Bryanskaya oblast')* (Model of estimation of ¹³⁷Cs fish pollution for Kozhanovskoe lake (Bryansk region). *Radiatsionnaya biologiya. Radioekologiya*. 2005, No. 3, pp. 338—345.
7. Kuznetsov V. I., Savvin V. B. *Chuvstvitelnoe fotometricheskoe opredelenie toriya s reagentom arsenazo III* (Sensitive photometric determination of thorium with arsenazo III). *Radiohimiya*, 1961, V. 3, No. 1, pp. 79—86.
8. Leonteva T. G., Moskalchuk L. N., Baklai A. A. *Perspektivy ispolzovaniya glinisto-solevykh shlamov OAO "Belaruskaliy" dlya ochistki vodnykh sred i ekosistem ot radiotseziya* (Prospects of use of clay-salty slags from Belarukali for purification of water environments and ecosystems from radiocesium). *Trudy BGTU*, 2016, No. 3: *Himiya i tehnologiya neorgan. v-v.*, pp. 74—80.
9. Moskalchuk L. N. *Nauchnoe obosnovanie ispolzovaniya tverdykh othodov gornykh predpriyatii putem razrabotki tehnologii polucheniya i primeneniya organomineralnykh sorbentov dlya reabilitatsii pochv, zagryaznennykh radionuklidami* (Scientific ground for use of solid wastes from mines by development of technology of production and application of organic mineral sorbents to rehabilitate radionuclide-polluted soil). PhD dissertation. Minsk, 2015, 366 pp.

10. Moskalchuk L. N. *Sorbtsionnye svoistva osnovnykh tipov pochv, prirodnogo syrya i promyshlennykh othodov* (Sorption features of basic types of soils, natural raw and industrial wastes). Minsk: Belarus. nauka, 2008, 231 pp.
11. Myasoedov B. F., Novikov A. P., Pavlotskaya F. I. *Kompleksnye geokhimicheskie issledovaniya povedeniya radionuklidov v vodnykh i nazemnykh ekosistemakh blizhnei zony vozdeistviya PO "Mayak" Metodologiya, obekty i metody issledovaniya* (Complex geochemical researches of behavior of radionuclides in water and terrestrial ecosystems of near affected zone of Mayak plant. Objects and methods of research). *Radiohimiya*. 1998, V. 40, No. 5, pp. 447–452.
12. Myasoedova G. V., Nikashina V. A. *Sorbtsionnye materialy dlya izvlecheniya radionuklidov iz vodnykh sred* (Sorption materials for recovery of radionuclides from water environment). *Ros. him. zh. (Zh. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva)*. 2006, V. L, No. 5, pp. 55–63.
13. Nikiforov A. F., Sviridov A. V. *Kontsentririrovanie radionuklidov iz prirodnnykh vod tonkodispersnymi alyumosilikatnymi sorbentami* (Concentration of radionuclides from natural waters by fine aluminum silicate sorbents). *Proceedings of conference. Ekaterinburg*, 2014, pp. 211–217.
14. Parshakov N. S., Laubenbah A. I., Slavyagina I. I., Skosyreva L. N. *Osobennosti raspredeleniya radioaktivnykh elementov v boksitonosnykh otlozheniyakh* (Specific distribution of radioactive elements in bauxites). *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Geologiya i razvedka*. 1977, No.6, pp. 25–36
15. Pivovarov Yu. P., Mihalev V. P. *Radiatsionnaya ekologiya* (Radiation ecology). Moscow: Akademiya, 2004, 240 pp.
16. Smirnov A. D. *Sorbtsionnaya ochestka vody* (Sorption purification of water). Leningrad: Himiya, 1982, 168 pp.
17. Starik I. E. *Osnovy radiohimii* (Basics of radiochemistry). Leningrad, 1969, 247 pp.
18. Titaeva N. A. *Yadernaya geokhimiya* (Nuclear geochemistry). Moscow: Moscow State University, 1992, 272 pp.
19. Haritonova G. V., Manucharov A. S., Chernomorchenko N. I., Kononova N. S. *Glinistye mineraly pochv — prirodnye nanosistemy* (Clay minerals of soil — natural nanosystems). *Proceedings of conference Fundamentalnye dostizheniya v pochvovedenii, ekologii, selskom khozyaistve na puti k innovatsiyam* (Fundamental achievements in soil science, ecology, agriculture on the way to innovations). Moscow, 2008, pp. 127–128.
20. *Ekologicheskii byulleten za 2015 god. Glava 11. Othody* (Ecological bulletin, 2015. Chapter 11. Wastes.). Ministry of natural resources and environment of Belarus. [Digital resource]. 2017, Access: <http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/glava—11-otxody.docx>.
21. Yatsenko S. P., Pyagai I. N., Pasechnik L. A., Surikov V. T., Anashkin V. S., Klimentenok G. N. *Kompleksnaya pererabotka i obezvrezhivanie othoda glinozemnogo proizvodstva — krasnykh shlamov* (Complex processing and deactivation of alumina wastes — red mud). 3rd congress Tsvetnye metally — 2011 (Solid metals—2011). Krasnoyarsk, 2011, pp. 123–126.
22. Blisset R. S., Rowson N. A. A review of multi-component utilization of coal fly ash. *Fuel*. 2012. Vol. 97, pp. 1–23.
23. Cremers A. A., Elsen A., De Preter P., Maes A. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils. *Nature*. 1988. Vol. 335, No. 6187, pp. 247–249.
24. De Preter P. Radiocaesium retention in the aquatic, terrestrial and urban environment: a quantitative and unifying analysis. Thesis, Faculty of Agronomy, Katholieke University, 1990, 93 pp.
25. Kotova O. B., Shabalin I. L., Shushkov D. A., Ponaryadov A. V. Sorbents based on mineral and industrial materials for radioactive wastes immobilization, *Vestnik of Institute of Geology Komi SC UB RAS*, 2015, No. 2, pp. 32–34.
26. Paramguru R. K., Rath P. C., Misra V. N. Trends in red mud utilization — a review. *Mineral processing and extractive metallurgy review: an international journal*. 2005, V. 26, pp. 1–29.
27. Yao Z. T., Ji X. S., Sarker P. K., Tang J. H., Ge L. Q., Xia M. S., Xi Y. Q. A comprehensive review on the application of coal fly ash. *Earth-Science Reviews*, 2015, No. 141, pp. 105–121.