## MIHEPANOTIYHUN ЖУРНАЛ MINERALOGICAL JOURNAL (UKRAINE)

УДК 550.424.4

## Л.В. Кононенко, И.Л. Колябина, В.И. Маничев, Т.И. Коромысличенко КИНЕТИКА СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ-137 И СТРОНЦИЯ-90 ГЛИНАМИ

Проведены экспериментальные модельные исследования обменного и необменного поглощения <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr природными глинами (бентонитом, палыгорскитовой глиной, каолином и глиной смешанного состава). Выявлен эффект ремобилизации радионуклидов, находившихся в фиксированной форме. Определены величины констант скорости процессов ионообменной сорбции и десорбции <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr, а также констант скорости необменной сорбции (фиксации) и ремобилизации этих радионуклидов на реакционных центрах разных типов для глин различного минерального состава.

E-mail: kononenko ludmila@mail.ru

Введение. Глины, известные высокой сорбционной способностью по отношению к ряду радионуклидов, рассматриваются в качестве наиболее вероятных материалов для создания системы инженерных барьеров хранилищ радиоактивных отходов (PAO) [2—4]. Сорбционная способность глин определяется как термодинамическими характеристиками образуемых ими соединений с радионуклидами, так и кинетическими параметрами взаимодействия радионуклидов с глинами.

Объекты исследования и методика эксперимента. Для оценки сорбционных характеристик глин относительно <sup>137</sup>Сs и <sup>90</sup>Sr проведены экспериментальные модельные исследования обменного и необменного поглощения радионуклидов природными глинами. Для эксперимента были выбраны разные по минеральному составу глины — монтмориллонитовая (бентонит) и палыгорскитовая глина Дашуковского месторождения (Черкасская обл.), каолин Глуховецкого месторождения (Винницкая обл.) и полиминеральная глина из карьера с. Лозовое (АР Крым).

Исследован химический состав глин (табл. 1), определено содержание микроэлементов, органического и неорганического углерода, выполнен рентгеноструктурный анализ.

© Л.В. Кононенко, И.Л. Колябина, В.И. Маничев, Т.И. Коромысличенко, 2010

Бентонит и палыгорскитовая глина Дашуковского месторождения (сарматский ярус неогена) — это продукты выветривания пород кристаллического фундамента. Образцы бентонита из второго слоя Дашуковского карьера имеют слабо-зеленоватую окраску, они плотные и пластические, в основном однородные по составу, характеризуются высокой степенью дисперсности. В их минеральном составе отмечены примеси кварца и полевого шпата, сцементированные агрегатами глинистого минерала, главным образом монтмориллонита. Среди примесных минералов тяжелой фракции следует отметить ильменит, циркон, рутил, дистен, ставролит.

Образцы палыгорскитовой глины из третьего слоя Дашуковского карьера имеют светлосерую окраску, слабопористые, тонкодисперсные. Глина однородного состава, представлена палыгорскитом. Среди примесей минералов легкой фракции отмечены кварц, полевой шпат и в незначительном количестве — кальцит. Подавляющая часть глины сложена частицами <0,001 мм. Примеси минералов тяжелой фракции — ильменит, циркон, апатит, гранат.

Для каолина Глуховецкого месторождения характерной особенностью служит разная степень выветривания материнских кристаллических пород. Глина белая со слабо-желтым оттенком, тонкодисперсная, достаточно одно-

родная, представленная каолинитом, содержание которого достигает 80—85 %. Примесь кварца и полевого шпата составляет 10—15 %. Полевой шпат характеризуется значительной степенью выветривания. В составе тяжелой фракции отмечена незначительная примесь зерен циркона, монацита, турмалина, апатита.

Образцы *глины полиминерального состава из карьера с. Лозовое* характеризуются наличием каолинита, монтмориллонита, гидрослюды и хлорита. Глина светло-серой окраски с зеленоватым оттенком, плотная. Имеется незначительная примесь зерен кварца и кальцита.

При оценке сорбционной способности глин как потенциального материала системы инженерных барьеров хранилищ РАО важно учитывать наличие двух основных механизмов сорбции радионуклидов — ионообменной сорбции, когда поглощенные радионуклиды находятся в состоянии динамического равновесия с водорастворимыми формами радионуклидов, и необменной сорбции, в результате которой радионуклиды прочно фиксируются природным сорбентом.

Методика длительных модельных экспериментов по установлению параметров ионо- и необменного поглощения <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr глинами разного минерального состава была разработана и опробована при исследовании ионо- и необменного поглощения <sup>137</sup>Cs почвой [1]. Серию навесок глины заливали раствором радионуклида (соответственно,  $^{137}$ Cs или  $^{90}$ Sr), перемешивали и оставляли в контакте на разные интервалы времени (1, 5, 10, 30, ... 120 сут и т. д.). По окончании соответствующего срока почву отделяли от раствора. В фильтрате определяли содержание радионуклида и по разнице значений активности в исходном растворе и в фильтрате определяли долю радионуклида, поглощенного глиной. Отделенную от раствора глину тут же заливали 1 М раствором ацетата аммония и выдерживали в контакте на протяжении суток при периодическом перемешивании. При этом в раствор переходит ионообменная форма радионуклида, содержание которой определяли в фильтрате. Остаток радионуклида, поглощенного почвой, считали принадлежащим к необменносорбированной (фиксированной) форме.

Содержание  $^{137}$ Cs определяли по его  $\gamma$ -активности, содержание  $^{90}$ Sr — по  $\beta$ -активности его дочернего радионуклида  $^{90}$ Y.

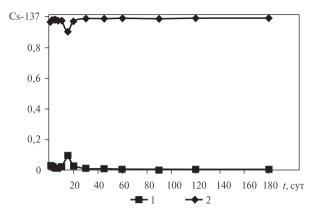
Результаты эксперимента и их обсуждение. Экспериментальные исследования показали, что 99,6—99,8 % <sup>137</sup>Сs глины поглощают на протяжении первых суток, при этом вклад ионо- и необменной сорбции варьирует в зависимости от минерального состава глин. Так, доля обменно-сорбированого цезия за первые сутки составляла, %: на бентоните — 2,8, на палыгорскитовой глине — 5,6, на каолине — 5,8, на полиминеральной глине — 14.

Далее соотношение обменно- и необменносорбированного цезия изменялось со временем: сначала на протяжении двух-трех суток происходило возрастание доли необменносорбированного цезия за счет расходования ионообменной формы, потом наблюдался инверсионный переход необменно-сорбированной формы цезия в ионообменную, пребывающую в состоянии динамического равновесия с водорастворимым <sup>137</sup>Cs (рис. 1—4).

Максимальный вклад ионообменной сорбции цезия на глинах достигается на 15—20-е сутки контакта глины с раствором <sup>137</sup>Сs (свыше 9 % для бентонита и 7,65 — для палыгорскитовой глины). Далее происходит постепенное снижение доли ионообменной сорбции <sup>137</sup>Сs и возрастание вклада необменной

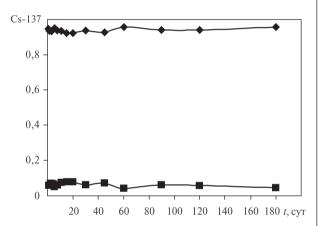
Таблица 1. Химический состав глин, % Table 1. Chemical composition of clays, %

	Глина				
Компонент	бентонит	онит палыгор- скитовая каолин		полимине- ральная	
SiO <sub>2</sub>	54,44	56,28	45,26	46,38	
TiO <sub>2</sub>	0,84	0,19	0,70	0,51	
$Al_2O_3$	16,34	9,88	36,28	15,49	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,78	6,48	2,31	2,77	
FeO	0,28	0,28	0,29	2,72	
MnO	0,02	0,14	<0,01	0,04	
MgO	1,72	7,27	1,13	1,68	
CaO	1,25	0,38	<0,05	11,38	
Na <sub>2</sub> O	0,05	0,15	0,16	0,45	
K <sub>2</sub> O	0,05	1,50	1,00	2,35	
$P_2O_5$	0,03	0,11	0,16	0,03	
H <sub>2</sub> O	8,10	6,13	0,16	1,17	
П. п. п.	9,03	4,38	12,16	14,67	
S <sub>общ</sub>	0,03	_	_	0,01	
Σ	99,96	99,67	99,61	99,59	
pН	6,80	6,78	6,75	7,85	
$C_{\scriptscriptstyle  m BAJ}$	0,10	0,17	0,24	2,42	
Снекарбонатн	_	_	0,09	0,54	



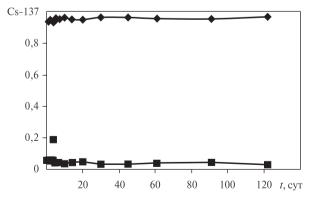
*Рис.* 1. Динамика ионо- (1) и необменной (2) сорбции  $^{137}$ Сs бентонитом. *Усл. обозначения* (тут и на рис. 2—4): 1-Cs(E), 2-Cs(fix)

Fig. 1. Dynamics of ion-exchange (1) and unexchange (2) sorption of  $^{137}$ Cs by bentonite. Legend for Fig. 1—4: 1 — Cs(E), 2 — Cs(fix)



 $Puc.\ 2.\ Динамика ионо-\ (1)$  и необменной (2) сорбции  $^{137}\mathrm{Cs}$  палыгорскитовой глиной

Fig. 2. Dynamics of ion-exchange (1) and unexchange (2) sorption of  $^{137}$ Cs by palygorskite clay



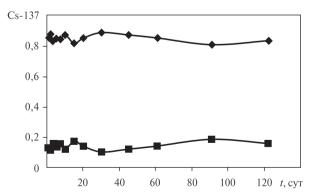
*Puc. 3.* Динамика ионо- (1) и необменной (2) сорбщии  $^{137}$ Сs каолином

Fig. 3. Dynamics of ion-exchange (1) and unexchange (2) sorption of  $^{137}$ Cs by kaolin

сорбции. При этом необменная сорбция <sup>137</sup>Сs более эффективно происходит на бентоните, достигая после 30-дневного контакта 99,0—99,4 % (рис. 1).

В случае с палыгорскитовой глиной отмечается достаточно значительный вклад ионообменной сорбции  $^{137}$ Cs, доля которой не становится меньше 4-6 % даже после двухшести месяцев контакта глины с раствором  $^{137}$ Cs (рис. 2). Еще больший вклад ионообменной сорбции  $^{137}$ Cs отмечается для глины смешанного состава — ее доля после трех-четырех месяцев контакта глины с раствором  $^{137}$ Cs достигает 16-18 % (рис. 4).

Модельные эксперименты по изучению динамики ионо- и необменного поглощения глинами <sup>90</sup>Sr показали, что на протяжении первых суток глины поглощают свыше 95 % его, причем часть ионообменной сорбции составляет 29,8 % в случае бентонита и 32,4 палыгорскитовой глины. Доли необменной сорбции составляли, соответственно, 70 и 62,5 %. Далее продолжался процесс постепенной фиксации <sup>90</sup>Sr с возрастанием доли необменно-сорбированной формы <sup>90</sup>Sr до 77 %. После 20 сут контакта глин с раствором <sup>90</sup>Sr начался быстрый процесс ремобилизации <sup>90</sup>Sr, т. е. переход необменно-сорбированной формы в мобильную ионообменно-сорбированную. Через 30 сут контакта раствора <sup>90</sup>Sr с глинами в ионообменной форме находилось свыше 82 % радионуклида в случае бентонита и 68 — палыгорскитовой глины. Затем на бентоните началось постепенное уменьшение доли обменно-сорбированной формы до 65— 70 %, а на палыгорскитовой глине соотношения обменной и необменной форм практи-



*Рис.* 4. Динамика ионо- (1) и необменной (2) сорбции  $^{137}$ Сs полиминеральной глиной

Fig. 4. Dynamics of ion-exchange (1) and unexchange (2) sorption of  $^{137}$ Cs by polymineral clay

чески стабилизировалось на уровне (65-68%): (25-28%) (рис. 5, 6).

Определение кинетических параметров ионообменной и необменной сорбции <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr глинами разного минерального состава. Данные, полученные нами в результате модельных экспериментов, были обработаны с помощью метода математического моделирования кинетики обменной и необменной сорбции с применением многоместной модели поглошения.

Установлено, что ионо- и необменное поглощение <sup>137</sup>Сѕ глинами происходит на реакционных центрах трех типов. На каждом типе центров протекает два противоположно направленных процесса — сорбция (фиксация) цезия и его десорбция (ремобилизация). Результирующее распределение <sup>137</sup>Сѕ между фиксированной и ионообменной формами на центрах разных типов определяется конкуренцией процессов сорбции и десорбции.

Ионообменная сорбция  $^{90}$ Sr происходит на реакционных центрах четырех, а необменная — трех типов.

Поглощение радионуклидов на каждом типе центров можно описать такими уравнениями.

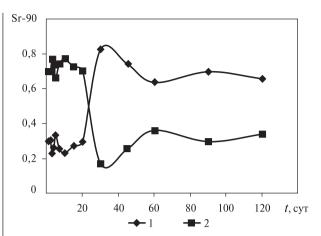
Для ионообменной сорбции:

$$C_{ex}^{i} = a \cdot e^{-k_{sorb}^{i}} - a \cdot e^{-k_{dsorb}^{i}}$$

Для необменной сорбции:

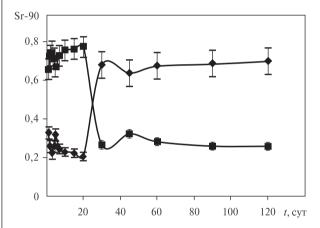
$$C_{fix}^{i} = a \cdot e^{-k_{fix}^{i}} - a \cdot e^{-k_{r}^{i}}$$

где:  $C_{ex}^i$  — концентрация радионуклида, поглощенного на i-том типе ионообменных центров в момент времени t;  $C_{fix}^i$  — концентра-



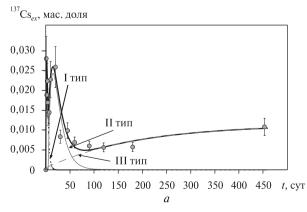
*Puc.* 5. Динамика ионо- (1) и необменной (2) сорбции  $^{90}$ Sr бентонитом. *Усл. обозначения* (тут и на рис. 6): 1 - Sr(E), 2 - Sr(fix)

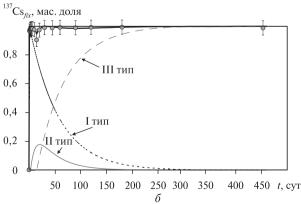
Fig. 5. Dynamics of ion-exchange (1) and unexchange (2) sorption of  $^{90}$ Sr by bentonite. Legend for Fig. 5, 6: 1 - Cs(E), 2 - Cs(fix)



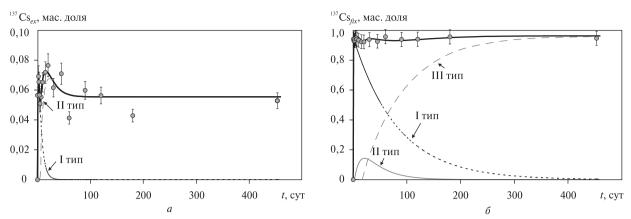
*Рис. 6.* Динамика ионо- (1) и необменной (2) сорбции  $^{90}$ Sr палыгорскитовой глиной

Fig. 6. Dynamics of ion-exchange (1) and unexchange (2) sorption of  $^{90}$ Sr by palygorskite clay

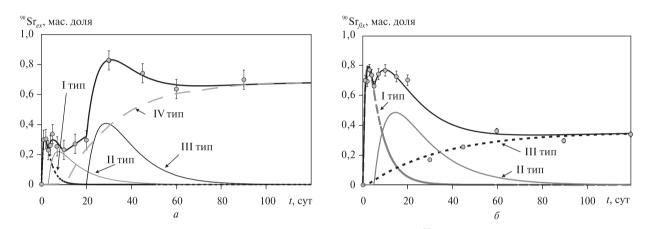




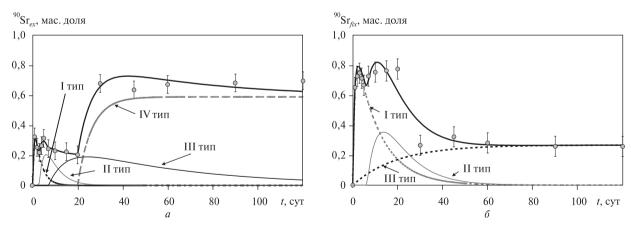
*Puc.* 7. Расчетные кривые динамики ионо- (*a*) и необменной (*б*) сорбции  $^{137}$ Cs на бентоните *Fig.* 7. Estimated curves of dynamics of ion-exchange (*a*) and unexchange (*б*) sorption of  $^{137}$ Cs by bentonite



*Puc. 8.* Расчетные кривые динамики ионо- (*a*) и необменной ( $\delta$ ) сорбции <sup>137</sup>Cs на палыгорскитовой глине *Fig. 8.* Estimated curves of dynamics of ion-exchange (*a*) and unexchange ( $\delta$ ) sorption of <sup>137</sup>Cs by palygorskite clay



*Puc. 9.* Расчетные кривые динамики ионо- (a) и необменной ( $\delta$ ) сорбции  $^{90}$ Sr на бентоните *Fig. 9.* Estimated curves of dynamics of ion-exchange (a) and unexchange ( $\delta$ ) sorption of  $^{90}$ Sr by bentonite



*Puc. 10.* Расчетные кривые динамики ионо- (*a*) и необменной (*б*) сорбции  $^{90}$ Sr на палыгорскитовой глине *Fig. 10.* Estimated curves of dynamics of ion-exchange (*a*) and unexchange (*б*) sorption of  $^{90}$ Sr by palygorskite clay

ция радионуклида, поглощенного на i-том типе необменных центров в момент времени t; a — коэффициент, отвечающий максимально возможному поглощению радионуклида на

i-том типе реакционных центров;  $k_{sorb}^i$ ,  $k_{dsorb}^i$  — константы, соответственно, ионообменной сорбции и десорбции на i-том типе ионообменных центров;  $k_{fix}^i$ ,  $k_r^i$  — константы, соот-

<i>Таблица 2.</i> Кинетические параметры ионообменной и необменной сорбции <sup>137</sup> Cs глинами
<i>Table 2.</i> Kinetic parameters of ion-exchange and unexchange sorption of <sup>137</sup> Cs by clays

Константа скорости, сут-1	Тип реакционного центра	Глина				
		бентонит	палыгорскитовая	каолин	полиминеральная	
Ионообменная сорбция						
Сорбция	$I\left(k_{sorp}^{ I}\right)$	0,847	1,022	27,8	0,522	
	$II\left(k_{sorp}^{II}\right)$	0,145	0,146	0,0877	0,134	
	III $(k_{sorp}^{\text{III}})$	0,0054	_	0,0896	0,0501	
Десорбция	$I\left(k_{dsorp}^{I}\right)$	0,384	0,1665	0,0527	0,228	
	$\mathrm{II}\left(k_{dsorp}^{\mathrm{II}}\right)$	0,066	0,0725	0,0336	0,0588	
	$\mathrm{III}\left(k_{dsorp}^{\mathrm{III}}\right)$	_	_	_	_	
Необменная сорбция						
Сорбция	$I\left(k_{fix}^{ I}\right)$	3,535	40,45	2,494	2,494	
	$\mathrm{II}\left(k_{\mathit{fix}}^{\mathrm{II}}\right)$	0,106	0,091	0,0649	0,0867	
	$\mathrm{III}\left(k_{\mathit{fix}}^{\mathrm{III}}\right)$	0,0178	0,0128	0,0147	0,0248	
Десорбция	$I\left(k_r^{\ I}\right)$	0,0176	0,0121	0,0134	0,0578	
	$\mathrm{II}\left(k_{r}^{\mathrm{II}}\right)$	0,0253	0,028	0,0397	0,0239	
	$\mathrm{III}\left(k_r^{\mathrm{III}}\right)$	_	_	_	_	

ветственно, необменной сорбции и ремобилизации радионуклида на i-том типе необменных центров.

Величины констант скорости процессов ионообменной сорбции и десорбции <sup>137</sup>Сs и <sup>90</sup>Sr, а также констант скорости необменной сорбции (фиксации) и ремобилизации <sup>137</sup>Сs и <sup>90</sup>Sr на реакционных центрах разных типов для глин разного минерального состава, определенные по уравнениям (1) и (2), приведены в табл. 2, 3.

На рис. 7, 8 приведены расчетные кривые сорбции-десорбции <sup>137</sup>Cs на реакционных центрах разных типов для бентонита и палыгорскитовой глины, а также результирующие кривые сорбции наряду с экспериментальными точками, полученными при исследовании динамики сорбции <sup>137</sup>Cs глинами. На рис. 9, 10 показаны аналогичные расчетные кривые сорбции-десорбции <sup>90</sup>Sr вместе с данными, полученными в ходе модельных экспериментов по динамике сорбции <sup>90</sup>Sr бентонитом и палыгорскитовой глиной. Экспериментальные точки на всех рисунках обозначены кружочками.

На реакционных центрах первого типа происходит быстрая фиксация <sup>137</sup>Cs, она осуществляется в течение первых двух-пяти дней,

Таблица 3. Кинетические параметры ионообменной и необменной сорбции <sup>90</sup>Sr глинами

Table 3. Kinetic parameters of ion-exchange and unexchange sorption of <sup>90</sup>Sr by clays

Константа	Тип реакционного	Глина					
скорости, сут	центра	бентонит	палыгор- скитовая				
Ионообменная сорбция							
Сорбция	$I\left(k_{sorp}^{I}\right)$	1,232	1,996				
	$II(k_{sorp}^{II})$	0,456	0,479				
	III $(k_{sorp}^{III})$	0,148	0,131				
	$IV\left(k_{sorp}^{IV}\right)$	0,0425	0,159				
Десорбция	$I\left(k_{dsorp}^{I}\right)$	0,358	0,339				
	$II\left(k_{dsorp}^{II}\right)$	0,0893	0,200				
	$III\left(k_{dsorp}^{III}\right)$	0,0860	0,0190				
	$IV\left(k_{dsorp}^{IV}\right)$	_	_				
Необменная сорбция							
Сорбция	$I\left(k_{fix}^{I}\right)$	0,860	1,227				
	$\mathrm{II}\left(k_{fix}^{\mathrm{II}}\right)$	0,168	0,192				
	$\text{III}\left(k_{\textit{fix}}^{\text{III}}\right)$	0,0298	0,0511				
Десорбция	$I\left(k_r^{\ I}\right)$	0,163	0,0887				
	$\mathrm{II}\left(k_{r}^{\mathrm{II}}\right)$	0,0593	0,0923				
	III $(k_r^{\text{III}})$	_	_				

но и ремобилизация <sup>137</sup>Cs с этих центров происходит достаточно быстро. Константы скорости ремобилизации (десорбции) <sup>137</sup>Cs с реакционных центров I и II типов соизмеримы с константами скорости его фиксации на реакционных центрах III типа. Быстрее всего достигается равновесие между сорбцией и десорбцией на центрах I и II типов на бентоните, который характеризуется наиболее высокими значениями констант скорости необменной сорбции <sup>137</sup>Cs на реакционных центрах І типа и низкими — константы скорости десорбции (ремобилизации) с центров II типа. Благодаря этому бентонит быстрее всего поглощает <sup>137</sup>Cs из раствора и наиболее прочно удерживает его в необменно-сорбированной форме.

В случае сорбции <sup>90</sup>Sr как ионо-, так и необменное поглощение с большей скоростью протекает на палыгорскитовой глине. Однако для сорбции <sup>90</sup>Sr на глинах установлен факт перехода радионуклида со временем из необменной формы в ионообменную, которая находится в динамическом равновесии с водорастворимой и, следовательно, способна к водной миграции.

**Выводы.** 1. Исследования динамики сорбции <sup>137</sup>Сs глинами разного минерального состава показали, что 99,6—99,8 % <sup>137</sup>Сs поглощается глинами на протяжении первых суток, при этом относительные доли ионо- и необменной сорбции варьируют в зависимости от минерального состава глин. По способности к необменной сорбции <sup>137</sup>Сs глины составляют такой ряд: полиминеральная глина < палыгорскитовая < каолин < бентонит.

2. Выявлен эффект ремобилизации радионуклидов, находившихся в фиксированной форме, т. е. обратный переход радионуклидов из фиксированной формы в ионообменную, потенциально способную к водной миграции. Особенно мощно он проявляется в случае

сорбции глинами <sup>90</sup>Sr. Достаточно заметно проявляется ремобилизация <sup>137</sup>Cs, необменно-сорбированного полиминеральной и палыгорскитовой глинами. Сорбция цезия этими глинами характеризуется значительным вкладом ионообменной сорбции на протяжении длительного времени. Процессы временной ремобилизации характерны даже для динамики сорбции <sup>137</sup>Cs бентонитом на фоне мощной сорбционной способности последнего относительно этого радионуклида.

- 3. Установлено, что ионо- и необменное поглощение <sup>137</sup>Cs глинами происходит на реакционных центрах трех типов. На каждом типе центров протекают два противоположно направленных процесса сорбция (фиксация) цезия и его десорбция (ремобилизация). Результирующее распределение <sup>137</sup>Cs между фиксированной и ионообменной формами на центрах разных типов определяется конкуренцией процессов сорбции и десорбции.
- 4. Ионообменная сорбция  $^{90}$ Sr происходит на реакционных центрах четырех типов, а необменная на реакционных центрах трех типов.
- 5. Определены величины констант скорости процессов ионообменной сорбции и десорбции  $^{137}$ Cs и  $^{90}$ Sr, а также констант скорости необменной сорбции (фиксации) и ремобилизации  $^{137}$ Cs и  $^{90}$ Sr на реакционных центрах разных типов для глин разного минерального состава.
- 6. Применение методики исследования сорбционной способности глин относительно радионуклидов в динамике, с учетом фактора времени, в комплексе с традиционными статическими исследованиями позволяет более надежно оценивать эффективность защитного глинистого слоя. Эти новые оригинальные результаты дадут возможность углубленного познания механизма сорбции радионуклидов глинами разного минерального состава.

Ин-т геохимии окруж. среды НАН и МЧС Украины, Киев

Поступила 25.06.2010

<sup>1.</sup> *Кононенко Л.В., Колябина И.Л., Коромысличенко Т.И.* Кинетика обменного и необменного поглощения цезия-137 дерново-подзолистой почвой // 36. наук. пр. IГНС. — 2007. — Вип. 14. — С. 48—55.

<sup>2.</sup> Лаверов Н.П., Омельченко Б.И., Юдинцев С.В. Изоляционные свойства бентонитового буфера в условиях подземного хранилища высокоактивных отходов // Геология руд. месторождений. — 2004. — 46, № 1. — С. 27—42.

<sup>3.</sup> Data report for the safety assessment SR-Can // Techn. Rep. TR-06-25. Stockholm. — 2006. — P. 243.

<sup>4.</sup> *Luukkonen A.* Modeling approach for geochemical changes in the prototype repository engineered barrier system // Work. Rep. 2004-31. Olkiluoto, Finland. — 2004. — P. 41.

PESIOME. Проведено експериментальні модельні дослідження обмінного та необмінного поглинання  $^{137}$ Cs і  $^{90}$ Sr природними глинами (бентонітом, палигорськітовою глиною, каоліном та глиною змішаного складу). Виявлено ефект ремобілізації радіонуклідів, що перебували у фіксованій формі. Визначено величини констант швидкості іонообмінної сорбції та десорбції  $^{137}$ Cs і  $^{90}$ Sr, а також константи швидкості необмінної сорбції (фіксації) та ремобілізації  $^{137}$ Cs і  $^{90}$ Sr на реакційних центрах різних типів для глин різного мінерального складу.

SUMMARY. Experimental model studies of ion-exchange and unexchange sorption of  $^{137}$ Cs and  $^{90}$ Sr by natural clays of different mineral composition were carried out. Study of dynamics of radionuclide sorption by clays showed, that 99.6—99.8 % of  $^{137}$ Cs is absorbed by clays during the first day, the relative parts of ion-exchange and unexchange sorption vary depending on mineral composition of clays. In accordance with a  $^{137}$ Cs unexchange sorption power the clays may be arranged in a row: multimineral clay < palygorskite < kaolin < bentonite.

The effect of radionuclide remobilization was found, in other words a reverse conversion of radionuclide fixed species to ion-exchange one, potentially able to water migration. This effect is especially evident in the case of <sup>90</sup>Sr sorption by clays. A remobilization of the <sup>137</sup>Cs, absorbed by multimineral and palygorskite clays, is rather noticeable too. <sup>137</sup>Cs absorption by these clays is characterized by the significant contribution of ion-exchange sorption over a long time. Although bentonite has a great <sup>137</sup>Cs absorption power, the process of temporal remobilization takes place even in dynamics of <sup>137</sup>Cs sorption by that kind of clay.

The data obtained from our model experiments were processed by mathematical modeling of kinetics of radionuclide ion-exchange and unexchange sorption with the use of multi-position absorption model. It is established that both ion-exchange and unexchange <sup>137</sup>Cs sorption by clays takes place on the reaction centers of three types. The processes of two opposite directions — sorption (fixing) of <sup>137</sup>Cs and its desorption (remobilization) — proceed on the centers of each type. The resulting distribution of <sup>137</sup>Cs between fixed and ion-exchangeable species on the centers of different types is determined by competition of sorption processes. Ion-exchange sorption of <sup>90</sup>Sr by clays takes place on the reaction centers of four types, unexchange one — on the reactionary centers of three types.

The values of rate constants of the processes of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr ion-exchange sorption and desorption of <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr, as well as rate constants of their unexchange sorption (fixing) and remobilization on the reaction centers of different types were estimated for investigated clays.

Study of radionuclide sorption power of clays in dynamics, taking into account the time factor, combined with traditional static researches, allows more reliable estimation of clay efficiency as a protective layer for radioactive waste repository.