

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СВЯЗЫВАНИЯ И УДЕРЖАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ НА ГЕОХИМИЧЕСКИХ БАРЬЕРАХ

Л.И. Разворотнева, А.Е. Богуславский, Л.Г. Гилинская, Т.Н. Григорьева

Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, Новосибирск, пр-т. Коптюга, 3, Россия

Изучены физико-химические особенности сорбции радионуклидов: стронция, цезия и урана на природных минеральных сорбентах, включающих монтмориллониты, каолиниты, а также торф. Установлено, что основными причинами связывания и удержания радионуклидов являются ионообменные процессы и образование комплексных соединений на поверхности минерала. Изучено влияние pH, солевого состава растворов, удельной поверхности, соотношение твердой и жидкой фаз на эффективность мобилизации радионуклидов. Для усиления поглощающих свойств проведено модифицирование изучаемых природных сорбентов

геохимические барьеры, моделирование сорбционных процессов, накопление радионуклидов, модификация глиняных сорбентов, надежность удержания радионуклидов

PHYSICOCHEMICAL MODELING OF BINDING AND RETENTION OF RADIONUCLIDES PROCESSES ON GEOCHEMICAL BARRIERS

L.I. Razvorotneva, A.E. Boguslavskiy, L.G. Gilinskaya, T.N. Grigorieva

Physicochemical features of radionuclide sorption (strontium, cesium and uranium on the natural mineral sorbents including montmorillonites, kaolinites, and peat) are studied in this work. It has been found that the main reasons for binding and retention of radionuclides are ion-exchange processes and the formation of complex compounds on a mineral surface. The influence of pH, salt composition of solutions, a specific surface, solid-liquid phase ratio on radionuclide mobilization efficiency is studied. We modified natural sorbents to strengthen their absorbing properties.

geochemical barriers, modelling of sorption processes, accumulation of radionuclides, modification of clay sorbents, reliability of radionuclide retention

К одной из важнейших задач современной радиоэкологии и геохимии следует отнести изучение физико-химических особенностей поведения радионуклидов в условиях техногенных загрязнений. С целью защиты окружающей среды от неконтролируемой миграции радионуклидов в последние годы все активнее используются природные геохимические барьеры. Искусственно создаваемые аккумуляции радионуклидов на этих барьерах принципиально не отличаются от природных проявлений урановой минерализации в зонах гипергенеза [1]. В качестве материалов для создания барьеров используются глинистые минералы (монтмориллониты, каолиниты, иллиты и т.д.) и торфа. Среди параметров влияющих на сорбционную ёмкость, интенсивность и прочность связи влияют факторы различной природы, контролируя которые можно формировать органо-минеральные барьеры с оптимальными параметрами иммобилизующих характеристик. Целью работы является изучение основных контролирующих факторов и определение диапазонов их воздействия.

Определение Sr и Cs проводилось атомно-абсорбционным методом на спектрометре фирмы Perkin Elmer, концентрация U определена на лазерном спектрометре «Ангара». Термический анализ образцов глин проводился на дериватографе «Paulik-J», фазовый состав контролировался рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3. ЭПР-исследования выполнены на радиоспектрометре «Kadiopan», $f_{\text{мод.}}=100$ кГц, $T=293$ °С. Съемка ИК-спектров проводилась на двухлучевом спектрометре Specord 75 IR в области $400-4000$ см^{-1} с таблеткой чистого KBr в канале сравнения. Измерения площади поверхности и размеров пор проводились на приборе ASAP-2400 («Майкромеритикс», США) по адсорбции азота при 77 °К.

К физико-химическим факторам, влияющим на поглощающую и удерживающую способность геохимических барьеров в отношении радионуклидов, следует отнести: кислотность среды, ионную силу растворов, роль молекул воды в формировании поверхностных гидроксокомплексов, гидродинамический режим, показатели удельной поверхности и порового пространства (микро-, мезо- и макропоры), дефекты структуры минералов. Общепринято, что одним из главных процессов сорбции радионуклидов глинистыми минералами является ионный обмен между катионами обменного комплекса алюмосиликатной матрицы и растворимыми формами радионуклидов водной фазы. Нами было установлено, что глины сохраняют способность к катионному обмену в достаточно широком диапазоне рН от 4 до 9, что охватывает подавляющее большинство кислотности природных вод. Эксперименты по сорбции радионуклидов на примере азотнокислых солей Sr^{+2} , Cs^+ , UO_2^{+2} были выполнены на образцах монтмориллонитов, каолинитов, иллитов Сибирских месторождений. Сорбционную емкость определяли по изменению концентрации катионов стронция, цезия и урана в жидкой фазе после перемешивания на магнитных мешалках в течение 2-х часов. В результате установлено, что значения сорбционной емкости варьируют от 45 до 320 мг-экв/100г. Наилучшими показателями отличается монтмориллонит за счет внедрения сорбируемого катиона в межслоевое пространство структуры (табл. 1). Подтверждением этому является увеличение межплоскостных расстояний (до 20 %), на дифрактограммах, полученных рентгеноструктурным методом.

На примере каолинита и монтмориллонита показано, что количество радионуклидов, удерживаемых на сорбционных глинистых барьерах, зависит от величины удельной поверхности и степени дефектности приповерхностного слоя. Установлено, что высокая сорбционная способность каолинитов отдельных месторождений обусловлена структурными нарушениями различных типов, способствующих увеличению сорбционных возможностей глин за счет увеличения числа гидроксильных групп алюмосиликатного каркаса (табл. 2).

Таблица 1. Содержание радионуклидов (ионов UO_2^{+2} , Sr^{+2} , Cs^{+}) в растворе после прохождения через глинистые сорбционные барьеры (г/л)

МИНЕРАЛ (месторождение)	U		Sr		Cs	
	C_0	C_x	C_0	C_x	C_0	C_x
Щелочной монтмориллонит (Таганское)	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$
Щелочноземельный монтмориллонит (Таганское)	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Щелочноземельный монтмориллонит (Камалинское)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$
Щелочноземельный монтмориллонит (Трошковское)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Каолинит (Трошковское)	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$	$7,3 \cdot 10^{-2}$	$6,4 \cdot 10^{-3}$

Примечание: C_0 – исходная концентрация, C_x – концентрация после сорбции. Время сорбции 30 мин.

Таблица 2. Физико-химические свойства механохимически активированных глинистых минералов

Минерал	Время активации, мин.	$I_{отн}$	$S_{уд}, м^2/г$	Обменные катионы, мкг-экв/г	Гидроксильные группы, мкг-экв/г	
					$\equiv Si-OH$	$\equiv Al-OH$
Каолинит	-	1	15,8	21	20	14
	10	0,53	41,3	12	350	240
	20	0,28	54,9	12	450	320
	45	0	47,2	0	700	450
Монтмориллонит	-	1	64,3	680	100	80
	10	0,39	81,4	650	370	400
	20	0,13	88,2	386	640	500
	45	0	47,8	0	1250	930

При механохимическом воздействии кванты энергии, взаимодействующие с веществом, соизмеримы с прочностью химических связей или превышают её. Поэтому одним из путей сосредоточения упругой энергии является образование структурных дефектов кристаллической структуры. Для этого использовался метод механической активации в центробежных планетарных мельницах ЭИ 2*150 в течение 5, 10, 20 и 30 минут. Судя по характеру изменений параметров тонкой структуры (уменьшение величины размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и микродеформаций) в течение 10 минут механической активации образуются мезо- и микродефекты (табл. 3), что приводит к увеличению захвата внедряемых ионов (UO_2^{2+} , Sr^{2+} , Cs^{+}).

Таблица 3. Характеристики разупорядочения структуры каолинита, подвергнутого механоактивации

Время активации, мин	ОКР, Å	$\sqrt{\varepsilon^2}$
Исходный образец	580	0,07
Активация на воздухе 1 мин	210	0,40
Активация в воде, 1 мин	510	0,08

Примечание: $\sqrt{\varepsilon^2}$ – абсолютные среднеквадратичные микроискажения.

Вследствие того, что число нарушений в структуре глинистых минералов увеличивается с уменьшением размеров частиц, возникают некомпенсированные парамагнитные состояния, фиксируемые методом ЭПР. В изученных образцах глин регистрируются ионы Fe^{+3} в октаэдрических позициях, а также центры типа O^- , O_2^{3-} , OH^0 , Si-O^- . Кроме структурных центров в образцах монтмориллонитов зарегистрирован спектр ЭПР примесной микрофазы ионов Fe^{+2} , который представляет собой широкую (около 130 мТл) линию с $g = 2,05$. В природных образцах глинистых минералов микрофазы Fe^{+3} присутствуют практически всегда, их спектры ЭПР представлены широкими линиями (150 мТл и более) в большой области значений g -факторов. Эксперименты по сорбции уранила доказали эффективность участия этих фаз железа.

Обращают на себя внимание следующие экспериментальные факты:

а) после сорбции уранил-иона интенсивность ЭПР-центров уменьшается приблизительно в 2 раза, а в некоторых образцах они исчезают полностью;

б) в монтмориллонитах с сорбированным UO_2^{2+} в спектре ЭПР появляется широкая (80–120 мТл) симметричная линия комплексов Fe^{+3} в области $g = 2,00$, что свидетельствует об окислительно-восстановительном взаимодействии U(VI) с примесным Fe^{+2} , входящим в структуру глинистого минерала;

в) При отжиге парамагнитных центров, проведенном в интервале температур 100 – 650 °С, сорбционная емкость глин падает на 30–50 %, что свидетельствует о том, что поглощающая активность глин связана не только с обменными ионными процессами, но и с ненасыщенными валентными состояниями на поверхности.

С середины прошлого века установлена связь урановой минерализации с органическими веществами в месторождениях. В развитии этих ассоциаций важное значение имеют гуминовые и фульвокислоты [3, 4]. Кроме того, гуминовые вещества могут использоваться при фиксации радионуклидов из отходов ядерной промышленности. В проведенных нами экспериментах показано, что фиксация радионуклидов происходит преимущественно за счет катионообменных процессов (табл. 4). Независимо от типа сорбентов эти реакции для природных условий являются быстропотекающими процессами, основной объем стронция выводится в течении 30 минут (табл. 5).

Таблица 4. Максимальная емкость катионного обмена (ЕКО) мг-экв/100г у торфов разного генезиса в отношении растворов UO_2^{+2} , Sr^{+2}

Сорбент	ЕКО, мг-экв/100г	
	UO_2^{+2}	Sr^{+2}
Торф верховой	2432	540
Торф низинный	1542	630

Спектроскопия в инфракрасной области показала, что уран в твердофазных гуминовых кислотах находится в виде комплекса UO_2^{+2} с карбоксильными группами, являющимися по своей природе бидентантными лигандами [2].

Таблица 5. Изменение концентрации стронция в растворе в процессе сорбции разными типами торфов (г/л). Исходная концентрация урана $1,0 \cdot 10^{-3}$ г/л

Образец	Время сорбции, мин				
	5	10	20	30	50
Торф верховой	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Торф переходный	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-5}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
Торф низинный	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$

С целью увеличения поглощающей емкости глинистых сорбентов применялся метод модифицирования. В качестве добавок использованы как органические соединения (гуминовыми кислотами, выделенными из торфа), так и неорганическими ($Fe(OH)_3$). Из торфов несколькими способами выделялись гуминовые кислоты (ГК): а) декальцификацией торфа соляной кислотой, щелочной экстракцией при разных температурах (40-70 °С), осаждением концентрированной соляной и серной кислотами. По методу Драгуновой было определено содержание кислотных функциональных групп (от 0,67 до 1,00 мг-экв на 1 г ГК). По данным ЯМР¹³С были установлены соотношения между различными функциональными группами в ГК. Так, карбоксильные группы (110–200 мД) давали соотношение 10,1–12,7, ароматические (110-160 мД) находились в диапазоне 35,3–43,8 и т.д. Для получения органомодифицированных глин проводили ряд операций, связанных с подготовкой образцов к модифицированию: набухание в воде, в ряде случаев переводение в натриевую форму, изменение рН среды, предварительная обработка буферными растворами. В качестве матрицы использовался Са- монтмориллонит Камалинского месторождения (Красноярский край), а также каолинит Трошковского месторождения (Иркутская область). Об эффективности процесса модификации судили по результатам рентгеноструктурных исследований. Из полученных дифрактограмм следует, что первый дифракционный максимум монтмориллонита по сравнению с естественной глиной смещен в сторону меньших углов, т.е. отвечает большему межплоскостному расстоянию. Разность между межплоскостными расстояниями d_{001} модифицированных (17–28 Å) и исходного (12,8 Å) образцов является количественным показателем изменений кристаллической структуры

минерала и свидетельствует о внедрении органических катионов в межпакетное пространство глины. При внедрении органических молекул в структуру каолинита величина первого межплоскостного базального расстояния увеличивается от 7,12 до 10,8–14 Å в зависимости от размера внедренных молекул. Количество адсорбированных глинами органических веществ в процессе создания модифицированного органо-минерального сорбента определяли из дериватограмм исходного и модифицированного образцов по кривым ТГ и ДТГ. Проведенные расчеты показали, что количество органических соединений, внедренных в структуры глинистых минералов, составляет 75–80 мг-экв/100 г. Из неорганических соединений наиболее обещающим является введение $Fe^0_{мет}$ которое при взаимодействии с природными водами будет переходить в гидроксид, одновременно снижая Eh и увеличивая сорбционную ёмкость.

Опыты по динамической сорбции радионуклидов (с использованием хроматографических колонок) на органо-минеральных сорбентах из модельных и реальных (техногенных) растворов подтвердили результаты статических экспериментов и показали, что все типы сорбентов хорошо извлекают уран и цезий из водных растворов, но несколько хуже Sr (рис. 1).

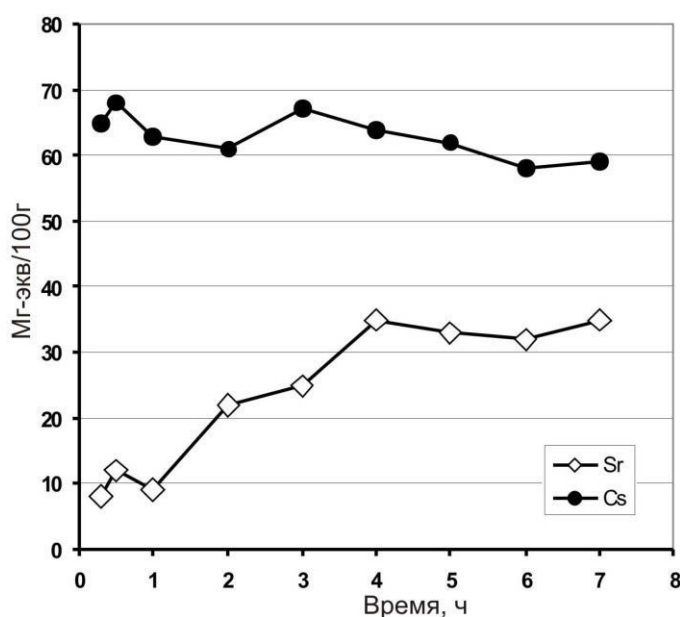


Рис. 1. Изменение показателей емкости катионного обмена мг-экв/100г для Cs и Sr в модифицированном каолините.

Неодинаковый вид кривых сорбционного поглощения Cs и Sr свидетельствует о различии в их механизмах сорбции. Кривые насыщения Sr свидетельствуют о том, что при условии оптимальных показателей pH, наряду с поверхностной адсорбцией, параллельно осуществляется хемосорбционный процесс с образованием поверхностных соединений (например, $\equiv SiOSr^+$ или $R-Sr(OH)^+$ и т.д.), а также ионный обмен с функциональными группами сорбента. Для всех радионуклидов при линейной скорости фильтрации 2,5 мл/(мин/см²) достигнуты высокие показатели очистки: содержание уранила из технических растворов снижалось до уровня $5 \cdot 10^{-5}$ г/л уже в первых фракциях элюируемого раствора, достигая далее степени очистки $6 \cdot 10^{-7}$ г/л.

Качество сорбентов оценивалось по значениям показателей емкости катионного обмена (ЕКО), которое рассчитывалось по результатам полученных в эксперименте изотерм сорбции. Так, значения ЕКО для модифицированных гуминовыми компонентами образцов составило 3156 мг-экв UO_2^{2+} или 15,6 мг-экв Sr^{2+} или 78,9 мг-экв Cs^+ на 100 г сухого вещества сорбента.

Проведенные эксперименты позволяют заключить, что основными причинами связывания радионуклидов, кроме обменных процессов, является образование поверхностных комплексов, которому способствуют различные нарушения химических связей на поверхностях частиц. В местах разрывов связей освобождаются валентности краевых ионов кислорода, а иногда и ионов металлов и возникают некомпенсированные парамагнитные центры с повышенной энергетикой, обеспечивая устойчивое связывание молекул радионуклидов. Приведенные данные позволяют наметить пути модифицирования материалов геохимических барьеров в зависимости от нужд конкретных производств. Использование механоактивации, ввод в состав органических и неорганических модификаторов позволяет в широких пределах изменять характеристики материалов, изначально программируя необходимые свойства.

Работа поддержана грантами президиума СО РАН № 110 и РФФИ № 13-05-00032.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковалев В.П., Мельгунов С.В., Пузанков и др. Предотвращение неуправляемого распространения радионуклидов в окружающую среду (геохимические барьеры на смектитовой основе). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 1996. 162 с.
2. Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Ковалев В.П. и др. Сорбция урана на геохимических барьерах на основе торфов разного генезиса/ // Экология промышленного производства, 2007. № 3. С. 33–37.
3. Idiz E.F., Carlisle D., Kaplan I. R. Interaction between organic matter and trace metals in a uranium rich bog, Kern Country, California, U.S.A. // Appl. Geochem., 1986. V. 1. P. 573–590.
4. Rao L., Choppin G. R., Clark S. B. A study of metal-humate interactions using cation exchange // Radiochim. Acta, 1994. V. 66/67. P. 141.