

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ НЕПТУНИЯ (V) НА КАОЛИНИТЕ ИЗ РАСТВОРОВ NaCl РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Мироненко М.В., Маликов Д.А., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф. (ГЕОХИ РАН)

Эксперимент выполнен в рамках проекта по экспериментальному исследованию сорбции нептуния (V) на глинистых минералах из растворов NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ различных концентраций с целью получения констант для моделирования сорбционного распределения нептуния в системах «полиминеральный грунт – многокомпонентный водный раствор».

Для эксперимента методом седиментационного анализа была отобрана фракция <0.001 мм каолинита из района г. Глуховец, Украина. Были сделаны силикатный и рентгеновский анализы образца. Концентрации NaCl в эксперименте варьировали в пределах 0.002 ÷ 0.3 М, исходные концентрации нептуния в растворах - 3.5×10⁻⁷ ÷ 1.7×10⁻⁵ М. pH растворов равнялся примерно 7. Термодинамические расчеты показали, что в этих условиях доминирующей формой нептуния в растворе является ион NpO₂⁺.

В пластиковых пробирках готовились суспензии каолинита в Np-содержащих растворах NaCl. Навески каолинита (*M*) составляли 0.1 и 0.2 г, объем раствора (*V*) – 10 мл. Пробирки постоянно встряхивались на шейкере. Коэффициенты распределения нептуния

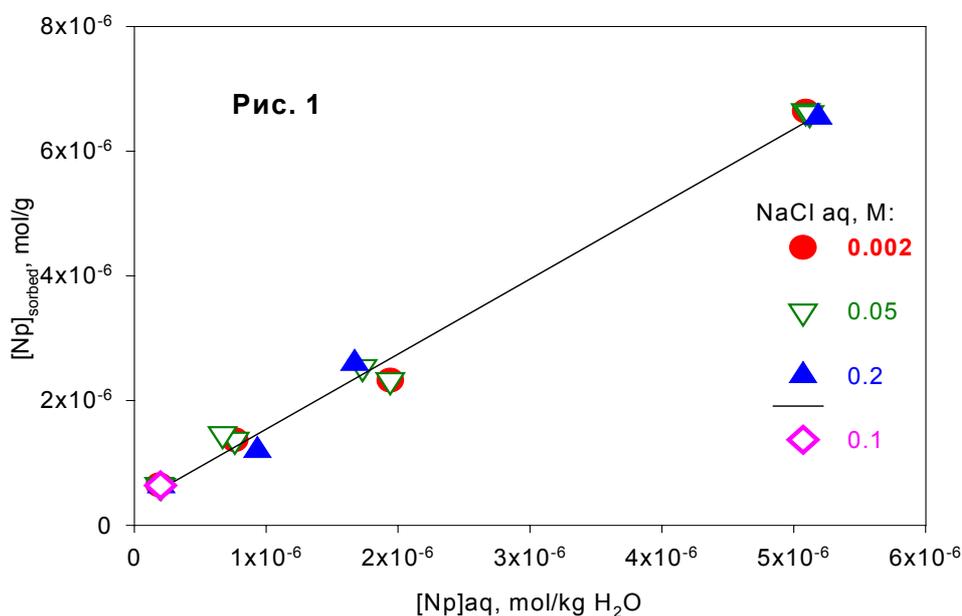
$$K_d = \frac{(m_{init} - m_{equil})V}{m_{equil}M}$$

вычислялись по убыли концентрации нептуния в растворе.

Для этого суспензии центрифугировались, из аликвоты раствора готовились сухие мишени для радиометрического определения нептуния. Экспериментально были определены поправочные коэффициенты, учитывающие альфа-поглощение солевыми слоями. Для того чтобы быть уверенным, что в растворе нет коллоидных форм плутония, дополнительно проводилась контрольная ультрамикрофильтрация растворов.

Изучена кинетика сорбции и десорбции. Показано, что при прямой сорбции равновесия надежно достигаются в течение двух недель. Сорбция обратима.

Эксперименты проводились как с предварительным насыщением сорбционной емкости каолинита ионами Na⁺ по методике [1], так и без насыщения. На Na-насыщенном каолините нептуний сорбируется значительно лучше, величина K_d нептуния составляет около 10³, однако коэффициенты распределения нептуния не зависят от концентрации натрия в растворе (рис.1). Поэтому дальнейшие эксперименты проводились без предварительного насыщения.

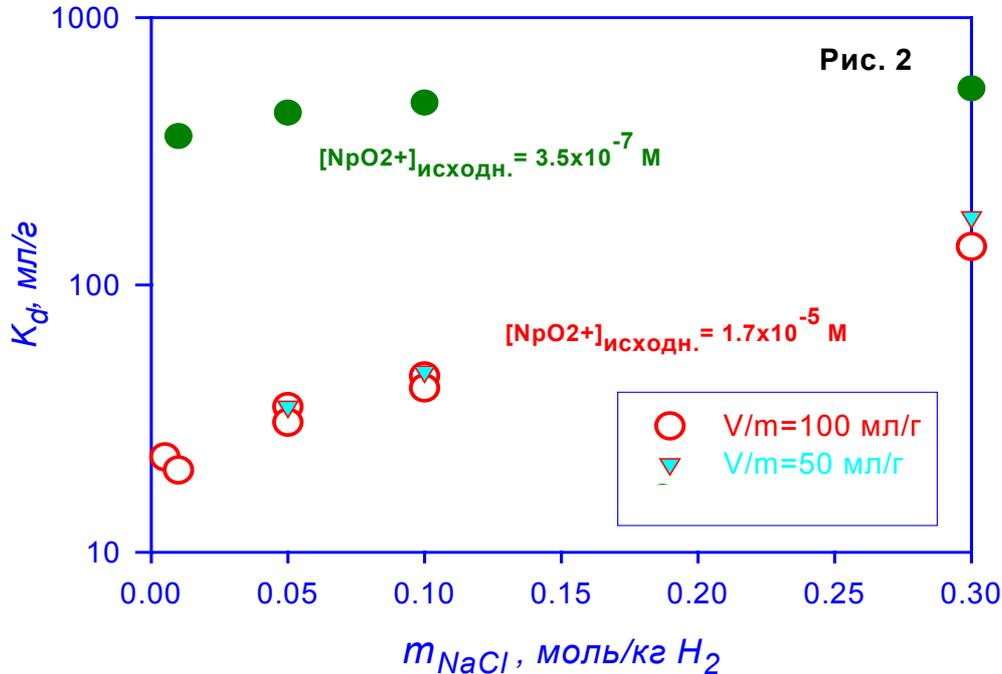


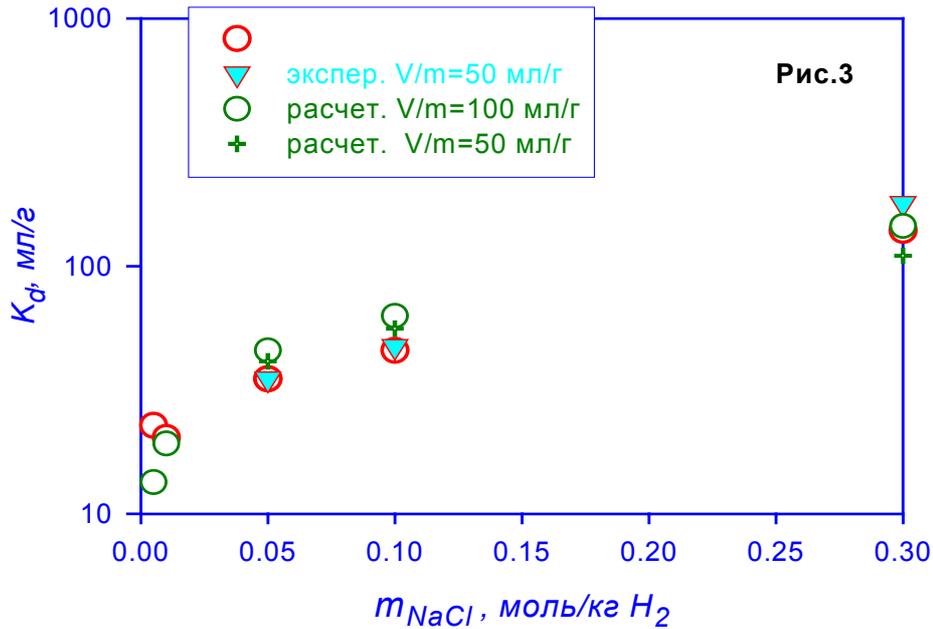
Результаты сорбции нептуния из растворов хлорида натрия различных концентраций на Ненасыщенном каолините показаны на рис. 2. Из рисунка видно, что 1) коэффициенты распределения нептуния значительно уменьшаются с увеличением его исходной концентрации в растворе, что можно объяснить исчерпанием сорбционной емкости; 2) сорбция нептуния увеличивается с увеличением концентрации NaCl, что прямо противоречит модели конкурирующего ионного обмена $NpO_2^+ - Na^+$.

Формально выявленные закономерности можно описать следующей ионообменной химической реакцией: $NpO_2^+ + nNa^+ + (1+n)M^+_{сорб.} = (NpO_2^+ nNa^+)_{сорб.} + (1+n)M^+$, где M^+ - некий гипотетический ион, вытесняемый с позиций сорбционной емкости, введенный нами для сохранения электронейтральности. По сути предполагается, что при сорбции на поверхности каолинита образуется комплекс $(NpO_2^+ nNa^+)_{сорб.}$. Константа равновесия этой реакции для ограниченной сорбционной емкости может быть записана в виде:

$$K = \frac{[(NpO_2^+ nNa^+)_{сорб.}] \cdot a_{M^+}^{(1+n)}}{m_{NpO_2^+} \cdot \gamma_{NpO_2^+} \cdot a_{Na^+}^n \cdot [M^+_{сорб.}]^{(1+n)}}; K^* = \frac{K_d}{\gamma_{NpO_2^+} \cdot a_{Na^+}^n \cdot \left[1 - \frac{(1+n)(NpO_2^+ nNa^+)_{сорб.}}{C}\right]^{(1+n)}} \quad (1)$$

где C - сорбционная емкость, г-экв./кг, m , a и γ - моляльности, активности и коэффициенты активности соответствующих ионов. Коэффициенты активности для NpO_2^+ рассчитывались по модели S.I.T. (параметр взаимодействия $\varepsilon(NpO_2^+, Cl) = 0.09$ согласно [2]), для Na^+ - по модели Питцера.





Аппроксимация экспериментальных данных уравнением (1) позволила оценить параметры этой модели для вышеприведенной химической реакции: $K^*=377$; $n=0.58$; $C=5.1 \times 10^{-3}$ г-экв./кг. $\sigma=1.52$. Сопоставление экспериментальных и рассчитанных по этой модели величин K_d показано на рис. 3. Авторы понимают, что модель достаточно формальна. Однако она не лишена физического смысла, отражает основные закономерности сорбции и достаточно адекватно описывает экспериментальные результаты.

Выводы

1. Экспериментальное изучение сорбции нептуния (V) на каолините из растворов NaCl показало, что коэффициенты распределения нептуния возрастают с увеличением концентрации NaCl в растворе, что прямо противоречит модели конкурирующего ионного обмена $NpO_2^+ - Na^+$.
2. Для описания экспериментальных результатов предложена формальная модель сорбции комплекса ($NpO_2^+ nNa^+$) на ограниченной сорбционной емкости. Определены параметры модели.

Грант РФФИ № 03-05-64284, US DOE-RAS Project RG0-20100 RW40

Литература

1. Wahlberg J.S. and Fishman M.J. Absorption of cesium on clay minerals // Geological Survey Bulletin 1140-A. Washington DC, 1962.
2. Chemical thermodynamics of neptunium and plutonium. R. J. Lemire (Chaiman) // Nuclear Energy Agency. Elsevier, 2001.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004
 Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)
 URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dggms/1-2004/informbul-1/geocol-9.pdf
 Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна