

## АДСОРБЦИЯ ИОНОВ U(VI) И Pu(IV, V) НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ Fe(III)

Гаськова О.Л. (ИМП СО РАН, просп. Акад. Коптюга, 630090 Новосибирск),

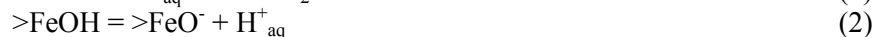
Варварюк И.А. (факультет естественных наук, НГУ)

*gaskova@uiggm.nsc.ru факс: (3832) 33-27-92 тел: (3832)33-30-26*

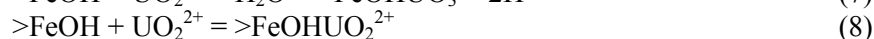
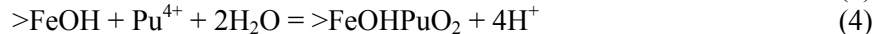
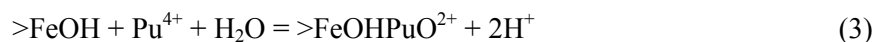
Концентрации природных и “антропогенных” актинидов в естественной окружающей среде обычно очень низки, но даже в этих количествах они могут быть губительны для биосферы в силу химического или радиационного воздействия. Поэтому в системах, где эти элементы являются микрокомпонентами (не образуют собственных фаз), надежное количественное предсказание их миграции невозможно без рассмотрения сорбции на распространенных минералах, типа ферригидрита  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{am})}$ , гетита  $\alpha\text{-FeOOH}$  и гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Цель данной работы состояла в том, чтобы оценить возможность моделирования сорбции микрокомпонентов на поверхности оксидов с помощью аппарата термодинамики, используя программу минимизации свободной энергии системы.

В работе использован очень доступный способ и простейшая модель описания адсорбции ионов урана и плутония на минералах железа. Реакции протонирования-депротонирования поверхности, определяющие ее кислотно-основные свойства, могут быть записаны следующим образом:



Знак (>) здесь и далее означает, что поверхностная позиция примыкает ко всему прилежащему объему минерала. На основании данных [1, 2, 3, 4, 5] сорбция радионуклидов может быть описана следующими реакциями:



Далее, для расчетов с помощью программного комплекса “HCh” [6] были сделаны следующие допущения:

1. В предположении условной “нерастворимости” минералов железа (III) при 25°C в близейтральных растворах, “запрещено” протекание этих реакций, т.е. попросту все твердые фазы были изъяты из системы, кроме позиций, присутствующих на поверхности и обозначенных (>). Свободной энергии группы  $>\text{FeOH}$  присвоена нулевая величина, а значения свободной энергии всех остальных вычислялись по уравнениям (1 – 8) и имеющимся константам (табл. 1).

3. В рамках неэлектростатической модели принимается, что заряд на поверхности минералов не влияет на интенсивность адсорбции ионов, образующих внутрисферные комплексы. Следовательно, адсорбция определяется только как функция концентрации имеющихся адсорбционных позиций ( $>\text{FeOH}$ ) и химии растворов.

4. Концентрация адсорбционных позиций вычислялась по формуле:

$$N_{\text{tot}} = N_s \cdot A \cdot C_s \cdot 1/N_A \cdot 10^{18}, \quad (9)$$

где  $N_s$  (шт/нм<sup>2</sup>) - плотность адсорбционных позиций,  $A$  - специфическая площадь поверхности минерала (м<sup>2</sup>/г),  $C_s$  - концентрация его в водной суспензии (г/л),  $N_A$  - число Авогадро ( $6,02252 \cdot 10^{23}$ ), множитель  $10^{18}$  используется для преобразования нм<sup>2</sup> в м<sup>2</sup>.

Свободные энергии образования комплексов урана и плутония в растворе взяты из [7, 8], соответственно.

В результате проведенных расчетов было достигнуто неплохое соответствие расчетных и экспериментальных данных (рис. 1, 2). В дальнейшем предполагается выполнить систематические расчеты в системах, где варьируют концентрации микрокомпонентов, основных ионов

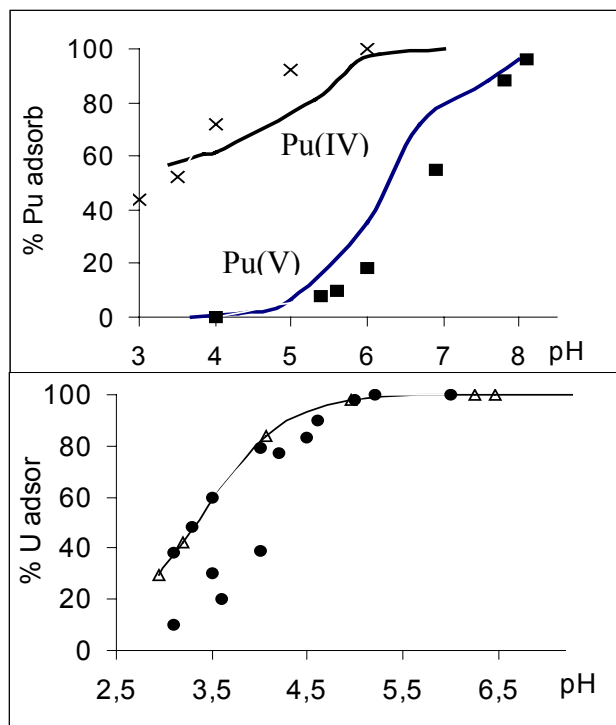
электролита и возможность образования карбонатных комплексов урана и плутония в растворах.

Таблица 1

Константы реакций поверхностного комплексообразования для минералов Fe(III)  
по данным [1, 9]

№ р-ции	1	2	3	4	5	6	7	8
logK	7.29	-8.93	9.25*	-1.29	4.79	-10.66	-3.05	6.63

\* значение выбрано методом приближений для более точного описания экспериментов [2] вместо 6.93.



**Рис. 1.** Расчетные адсорбционные кривые для Pu из раствора с исходной концентрацией  $10^{-11}$  моль/л на гетите (0,5 г/л суспензии) в зависимости от pH в сравнении с экспериментальными данными [2].

**Рис.2.** Расчетная адсорбция для шестивалентного урана (треугольники) при его исходных концентрациях  $10^{-5}$  моль/л на  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{am})}$  (1 г/л суспензии) в зависимости от pH в сравнении с экспериментальными данными (точки) из работы [4].

Предварительно можно сказать, что адсорбция на гидроксидах железа вносит основной вклад в удаление U(VI) из растворов уже при  $\text{pH} = 4$ . В то же время, при этом значении pH только 2%  $\text{PuO}_2^+$  (основная валентная форма нахождения плутония в поверхностных растворах) связано с поверхностью гидратированного оксида Fe(III). Плутонил-ион только при pH 7 - 8 практически полностью покидает раствор. Если допустить верность того факта, что во время/до адсорбции происходит восстановление Pu(VI) и Pu(V) до четырехвалентного состояния [2], то в этих условиях возможно ожидать удаления уже 60-70% плутония.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ проектов 02-05-64623 и 03-05-64548)*

#### Литература

1. Zavarin M., Bruton C.J. 1999. Preprint UCRL-JC-133474.
2. Sanchez A.L., Murray J.W., Sibley T.H. 1985. Geochim. Cosm. Acta, v. 49, p. 2297-2307.
3. Duff M.C., Amrhein C. 1996. Soil Sci. Soc. Am. J., v. 743, p. 1393-1400.
4. Hsi C.-K.D., Langmuir D. 1985. Geochim. Cosm. Acta, V. 49, P. 1931-1941.
5. Waite T.D., Davis J.A., et al. 1994. Geochim. Cosm. Acta, v. 58, N 24, p. 5465 - 5478.
6. Шваров Ю.В. 1999. Геохимия, №6. С. 646-652.
7. Grenthe I., Fuger J., Konings R.J.M., et al. 1992. Chemical thermodynamics of Uranium; Elsevier Science Publ., North-Holland, Amsterdam.

8. *Runde W., Conradson S.D. et al. 2002. Appl. Geochem, v. 17, P. 837-853.*
9. *Dzombak D.A., Morel F.M., 1990. Surface complexation modeling: Hydrous ferric oxide. John Wiley&Sons, Inc: New York, 393 p.*

---

*Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003*

*Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)*

*URL: [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-16.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-16.pdf)*

*Опубликовано 15 июля 2003 г.*

*© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003*

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