

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН ПО ОТНОШЕНИЮ К НЕКОТОРЫМ РАДИОНУКЛИДАМ

Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра радиохимии
maria_sab@rambler.ru; тел. (095) 939-32-20

Ключевые слова: бентонит, сорбция, образование комплексов на поверхности, коллоидные частицы

Введение

Бентонит относится к глинистым природным минералам, обладающим высокой сорбционной способностью по отношению к катионам металлов, что может быть использовано для создания изолирующих барьеров в местах захоронения токсичных, в том числе радиоактивных отходов. Ключевым параметром, определяющим возможность использовать бентонит в качестве геохимического барьера, является максимальная концентрация радионуклидов в поровой воде и диффузионные свойства бентонита. Она зависит как от растворимости соединений радионуклидов, так и от сорбционных свойств бентонита. Литературные данные о механизмах сорбции катионов, роли различных центров связывания, константах равновесия соответствующих реакций, весьма противоречивы. Цель данной работы заключалась в изучении сорбции некоторых радионуклидов - ^{137}Cs , изотопов Pu (IV) и Np (V) бентонитом на молекулярном уровне.

Методы и материалы:

Характеристика препарата бентонита

В экспериментах использовали бентонит Хакасского месторождения в Na-форме, основной минеральный состав которого определен методом РФА. Было установлено, что основой минерального состава препарата является монтмориллонит - глинистый минерал слоистой структуры. Для диагностики препарата использовали сканирующую электронную микроскопию ("Comscan S - 2", Япония), потенциометрическое титрование. По адсорбции азота при -195°C и с использованием уравнения БЭТ были определены свободная поверхность и пористость препарата.

Сорбционный эксперимент

Все сорбционные эксперименты проводили в пластмассовых емкостях для предотвращения сорбции радионуклидов на стенках сосудов, в атмосфере азота. Для изучения сорбции ^{137}Cs , ^{237}Np (V) и ^{238}Pu (IV) были приготовлены 20% суспензии в бидистиллированной воде, предварительно очищенной от растворенного диоксида углерода пропусканием через нее азота в течение суток. Перед проведением сорбционного эксперимента препараты оставляли в водном растворе на три дня при периодическом перемешивании для набухания. После добавления радионуклидов и установления значения pH, образцы оставляли при постоянном перемешивании для достижения сорбционного равновесия. Для отделения маточного раствора от бентонита использовали методы центрифугирования, микро- и ультрафильтрации. Непосредственно перед разделением измеряли значение pH.

Изучение коллоидообразования в системе вода/бентонит

Для изучения связывания актинидов с коллоидными частицами различной природы (коллоиды бентонита или истинные коллоиды радионуклидов) сорбционный эксперимент проводили при различных соотношениях воды и бентонита. Для отделения маточного раствора использовали методы центрифугирования (6,000 об. мин.), микрофильтрации (0,45 мкм) и ультрафильтрации (10 кД). Эксперимент проводили при pH около 8 и концентрациях Pu и Np, равных $2,69 \times 10^{-9}$ моль/л и $5,997 \times 10^{-10}$ моль/л, соответственно.

Результаты и их обсуждение

Сорбция катионов бентонитом может происходить как по механизму ионного обмена (обмен с катионами, находящимися в межпакетных пространствах монтмориллонита), так и путем образования комплексных соединений с поверхностными алюмоиольными и силаноиольными группами. В зависимости от механизма связывания катионов, как кинетика сорбции, так и ее зависимость от pH и ионной силы должны значительно отличаться.

Изучение кинетики сорбции ^{137}Cs , показало, что процесс происходит относительно быстро и равновесие устанавливается примерно за 1,5 часа. Для Np (V), как и для Pu (IV) кинетическая

кривая свидетельствует о сложном процессе сорбции, происходящим по нескольким механизмам. Установлено, что сорбционное равновесие в кислой среде достигается быстрее, по сравнению с щелочной - для значений $pH = 3,25, 5,45$ и $8,45$ эти значения составляют 5 дней 7-8 дней. Аналогичная закономерность наблюдалась и для $Pu(IV)$ - равновесие в кислой области ($pH = 2,95$) устанавливалось быстрее (за 7 дней), в то время как для значений pH равных $5,95$ и $8,65$ равновесие достигалось за 10 дней. Установлено, что кинетика взаимодействия определяется быстрой сорбцией и относительно медленной диффузией в двойном электрическом слое сорбента. По-видимому, кинетика ионного обмена должна быть более быстрой, чем кинетика образования комплексных соединений на поверхности.

На рис. 1 приведены зависимости доли сорбированного ^{137}Cs , $Np(V)$ и $Pu(IV)$ от pH . Сорбция ^{137}Cs , в отличие от $Np(V)$ и $Pu(IV)$, незначительно изменяется при увеличении pH , что указывает на преимущественно ионообменный механизм взаимодействия ионов цезия с поверхностью минерала. Уменьшение сорбции происходит только при значениях меньших $pH_{т.н.з.} = 1,7$ (определялась методом потенциометрического титрования). Максимальное значение доли сорбированного $^{237}Np(V)$ наблюдается при pH около $8,5$ ($K_d = 1,4 \times 10^4$ мл/г), при $pH > 9$ происходит снижение сорбции, связанное с образованием карбонатных комплексов. Несмотря на то, что эксперимент проводили в атмосфере азота, содержание карбонатов в самом бентоните (прежде всего в виде кальцита) было значительным. Доля сорбированного $^{238}Pu(IV)$ увеличивается с ростом pH , достигает максимума при pH около 7 , затем снижается, что также можно объяснить образованием карбонатных комплексов в растворе.

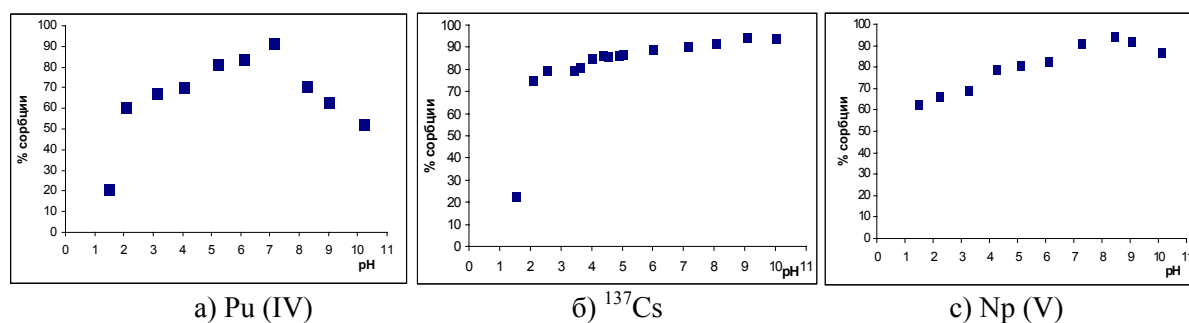
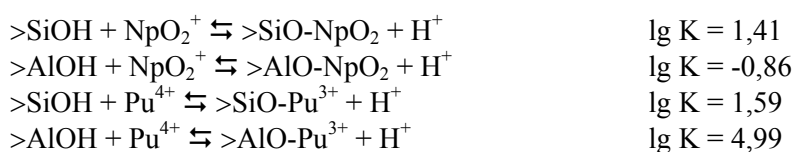


Рис. 1. Зависимость сорбции радионуклидов от pH .

Образование истинных коллоидов актинидов, должно привести к отсутствию линейной зависимости коэффициента распределения от соотношения раствор/сорбент. При использовании в качестве методов отделения центрифугирования и микрофильтрации наблюдается линейная зависимость коэффициента распределения от V/m . По-видимому, происходит сорбция исследуемых радионуклидов на коллоидных частицах, присутствующих в самом бентоните и образование собственных коллоидных форм плутония и нептуния не наблюдается.

Расчет констант устойчивости комплексных соединений радионуклидов с поверхностными группами бентонита проводили с помощью программы FITEQL, используя модель диффузионного слоя. Исходными данными служили константы равновесий реакций, происходящих в растворе и зависимость доли сорбированного радионуклида от pH . Учитывалась возможность связывания радионуклидов как с алюмоиольными, так и силаноиольными группами. Ниже приведены полученные константы устойчивости соответствующих комплексов:

Расчетные реакции:



Выводы

1. Установлено, что ^{137}Cs взаимодействует с бентонитом по механизму ионного обмена, тогда как Np(V) и Pu(IV) предпочтительно образуют комплексные соединения с поверхностными алюминольными и силанольными группами.
 2. Значительную роль в связывании Np(V) и Pu(IV) играют коллоидные частицы бентонита нанометрового размера.
 3. В связывании ионов актинидов доминирующую роль играют алюминольные группы, а не силанольные.
-

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_dgggms/1-2004/informbul-1/geoecol-10.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