

**В.М. Федорова, С.А. Кобец, Г.Н. Пшинко,
В.Я. Демченко, В.В. Гончарук**

**ДЕСОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ПОВЕРХНОСТИ
МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ
МОНТМОРИЛЛОНИТ–ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ И
МОНТМОРИЛЛОНИТ–ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев
valentina19_fedorova@ukr.net

Исследовано влияние природы и концентрации десорбирующих реагентов – NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ и FeCl_3 на вымывание ионов цезия из модельных глинистых систем монтмориллонит – гуминовые кислоты и монтмориллонит – гидроксид железа (III). По своей десорбирующей способности 0,1 М растворы аммонийных солей располагаются в ряд: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. Достаточно эффективны также 0,01 М растворы FeCl_3 , в которых наряду с автодесорбцией ионами Fe^{3+} , FeOH^{2+} и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ в процессе десорбции принимают участие и ионы H^+ (рН 2,3).

Ключевые слова: гидроксид железа(III), гуминовые кислоты, десорбирующие реагенты, десорбция, монтмориллонит, цезий.

Введение. Периодически происходящие техногенные катастрофы, приводящие к выбросу радиоактивных элементов в окружающую среду, подтверждают важность исследований не только поведения долгоживущих радионуклидов в различных природных объектах, но и их подвижность при осуществлении процессов дезактивации. Как известно, почвы по отношению к загрязняющим веществам, в том числе и радионуклидам, являются аккумулятором и депонентом с очень слабой самоочищающейся способностью.

В большинстве работ [1 – 5] долю мобильных форм радиоэлементов, а также их разновидностей, ассоциированных с компонентами почв, оценивают путем определения таких фракций: водорастворимой, обменной, легкорастворимой, кислоторастворимой, а также свя-

© В.М. Федорова, С.А. Кобец, Г.Н. Пшинко, В.Я. Демченко, В.В. Гончарук, 2015

занной с органическим веществом, аморфными полуторными окислами железа и алюминия и др. При этом выбор эффективных и в то же время щадящих способов дезактивации почв (несмотря на многообразие схем и типов десорбирующих реагентов [6]) все еще остается достаточно актуальным.

В настоящей работе рассмотрены процессы десорбции цезия солями аммония (хлорида, оксалата, одно- и двухзамещенного цитрата) и хлорида железа (III) из монтмориллонитовых образцов, на поверхности которых предварительно были осаждены гуминовые кислоты (ГК) и гидроксиды железа. Выбор систем монтмориллонит – гуминовые кислоты и монтмориллонит – гидроксид железа обусловлен тем, что подобные композиции типичны для многих почв.

Методика эксперимента. Исследование десорбции Cs^+ проводили с использованием природного монтмориллонита Черкасского месторождения (М) и образцов монтмориллонита с осажденными на его поверхности ГК (М-ГК) и гидроксидами железа(III) (М-Fe) с массовой долей 5%, т.е. 50 мг ГК или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (по металлу) на 1 г образца. Получение образцов и их рентгенографические характеристики описаны в работе [7]. Указанные образцы насыщали ("загрязняли") Cs^+ , содержание которого составляло 21 мг на 1 г сорбента.

В качестве десорбирующих реагентов применяли растворы FeCl_3 , NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. Десорбцию Cs^+ проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 50 см³, навеска минерала – 0,100 г). Водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин), и определяли в ней равновесную концентрацию цезия атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре С-115-М1 при длине волны $\lambda=852,1$ нм. Остаточное содержание цезия (a/a_0 , %) и степень его десорбции (СД, %) из образцов рассчитывали следующим образом:

$$a/a_0 = (1 - C_p \cdot V / m \cdot a_0) \cdot 100, \quad \text{СД} = 100 - a/a_0,$$

где a_0 – исходная концентрация цезия в образце (21 мг/г); a – концентрация цезия в образце после десорбции, мг/г; C_p – равновесная концентрации цезия, мг/дм³; V – объем водной фазы, дм³; m – навеска минерала, г.

Результаты и их обсуждение. *Десорбция цезия водой.* На рис. 1 показано влияние рН водного раствора ($I_{\text{NaCl}} = 0,01$) на десорбцию Cs^+ . Видно,

что остаточное содержание цезия на образцах М, М-ГК в широкой области рН практически одинаково и составляет $\approx 70\%$. Для М высокое значение a/a_0 объясняется сорбцией в основном на активных центрах базальных граней, проявляющих наибольшее сродство к Cs^+ . Значительные величины a/a_0 для М-ГК свидетельствуют о связывании Cs^+ с ГК, осажденными на поверхности монтмориллонита, с образованием комплексов типа $[\text{R}-\text{COOCs}]$ [5]. В то же время Cs^+ , связанный с ферринольными группами М-Fe, легче десорбируется за счет растворения гидроксидов железа из поверхности монтмориллонита (на основании данных о повышении концентрации железа в растворах после десорбции), при этом наблюдаются более низкие значения a/a_0 .

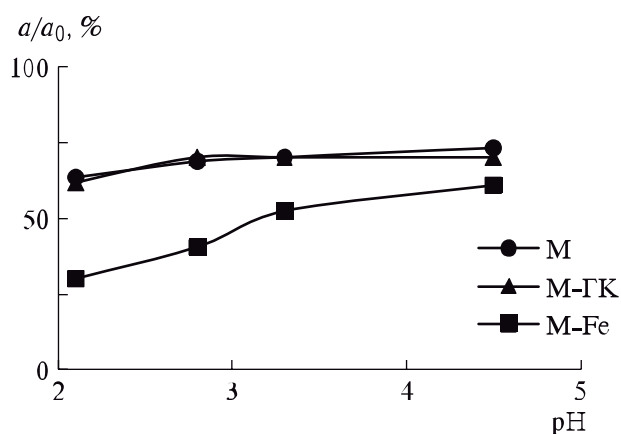


Рис.1. Влияние рН водного раствора на десорбцию цезия из монтмориллонитовых образцов, $I_{\text{NaCl}} = 0,01$.

Десорбция цезия солями аммония. На рис. 2 показана зависимость остаточного содержания Cs^+ от концентрации десорбирующих реагентов (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$) в растворе. Выбор аммонийных солей обусловлен заметной способностью иона NH_4^+ вытеснять обменные катионы (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) из почв [8], а выбор анионов – комплексообразующими свойствами оксалатов и цитратов. Из рис. 2 видно, что выбранные реагенты по способности десорбировать Cs^+ можно расположить в ряд: $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. Более высокая десорбционная способность $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$, чем $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$, обусловлена ионным обменом не только с NH_4^+ , но и, частично, с ионами H^+ , образующимися в результате диссоциации

НСит²⁻. Кроме того, эффективность десорбции Cs⁺ раствором (NH₄)₂Ox снижается, по-видимому, и за счет частичного связывания оксалатионов в нерастворимые соединения с ионами Ca²⁺, присутствующими в качестве обменных катионов монтмориллонита [9]. Из рис. 2, б, г видно, что (NH₄)₂НСит эффективнее, чем NH₄H₂Сит, выщелачивает Cs⁺. Это свидетельствует о прямой зависимости десорбирующей способности цитратных солей от степени их замещения ионами NH₄⁺. Следует отметить, что растворы 0,1 М (NH₄)₂Ox и 0,1 М (NH₄)₂НСит полностью выщелачивают Cs⁺ из М-ГК и М-Fe, в то время как из М – соответственно лишь на 77 и 86%. Неполное удаление Cs⁺, связанного М, можно объяснить его более прочным связыванием высокоселективными центрами межслоевого пространства минерала, чем активными центрами боковой поверхности [10]. Для М-ГК и М-Fe такие центры (дигригональные лунки, соразмерные с ионами железа) блокированы гидроксидами железа и ГК [11].

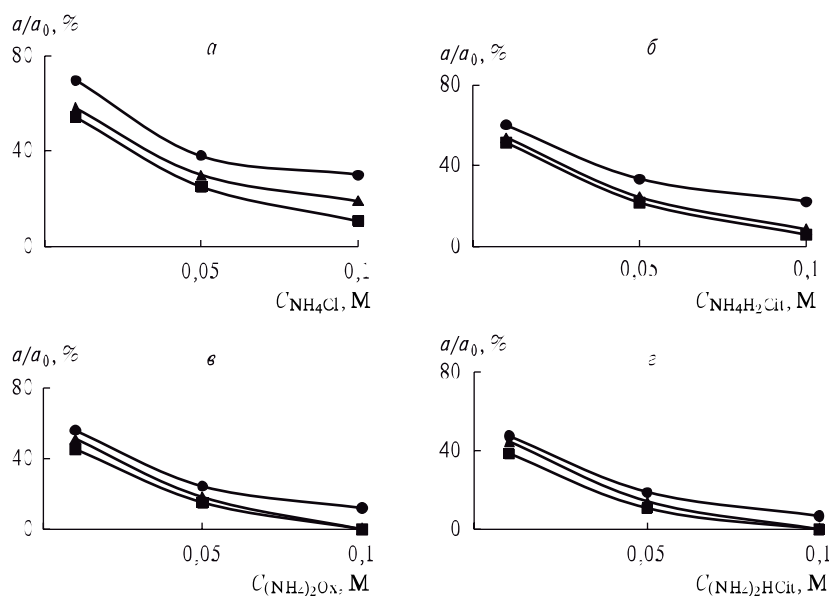


Рис. 2. Десорбция цезия NH_4Cl (а), NH_4H_2Cit (б), $(NH_4)_2Ox$ (в), $(NH_4)_2HCit$ (г) с поверхностей М (●), М-ГК (▲), М-Fe (■).

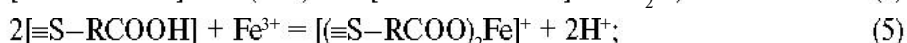
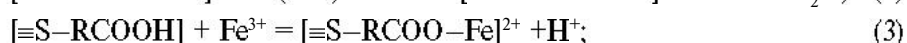
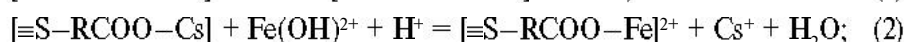
Десорбция цезия $FeCl_3$. Как следует из данных табл. 1, Cs⁺ десорбируется из М-Fe более эффективно, чем из М и М-ГК, что обусловлено переходом гидроксидов железа в растворенное состояние, а заодно и

ионов Cs^+ , связанных с ферринольными группами поверхности. Повышение концентрации FeCl_3 и одновременно pH исходных растворов приводит к снижению остаточного содержания Cs^+ . В [5] показано, что при десорбции Cs^+ в кислой области pH участвуют не только катионы Fe^{3+} , но и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, образующиеся в результате гидролиза исходного раствора FeCl_3 . Можно предположить, что наряду с автодесорбцией высокозарядными ионами $\text{Fe}(\text{III})$ в процессах десорбции принимают участие также ионы H^+ . Для образца М-ГК при десорбции разрушаются прочные комплексы Cs^+ с ГК, осажденными на поверхности монтмориллонита, под действием катионных форм $\text{Fe}(\text{III})$ [4].

Таблица 1. Эффективность десорбции цезия из глинистых образцов растворами FeCl_3 с различными концентрациями и pH

Образец	C_{FeCl_3} , М / СД, %			
	0,001 (pH 3,2)	0,002 (pH 2,8)	0,01 (pH 2,3)	0,05 (pH 1,8)
М	55,0	73,3	77,4	77,6
М-ГК	59,5	77,2	83,3	83,2
М-Fe	73,3	86,9	91,7	92,1

При этом взаимодействие $\text{Fe}(\text{III})$, как сильного комплексообразователя, с поверхностью данного образца можно представить в виде схематических реакций:



где $[\equiv\text{S}]$ – поверхность монтмориллонита; $[\equiv\text{S}-\text{RCOOH}]$ – поверхность монтмориллонита с осажденными ГК; $[\equiv\text{S}-\text{RCOO}-\text{Cs}]$ – поверхность монтмориллонита с осажденными ГК, загрязненная цезием; квадратные скобки относятся к поверхностным комплексам.

Реакция (1) определяет десорбцию комплексообразователем цезия, связанного с ГК, и его переход в свободную катионную форму – Cs^+ ;

реакция (2) описывает обмен цезия с гидроксокационами железа. На основании рассчитанных в работе [5] констант обмена для реакций (1) и (2) обмен Cs^+ на Fe^{3+} и $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ протекает самопроизвольно как термодинамически выгодный процесс, причем превалирует реакция (1). С реакциями обмена железа с цезием конкурируют другие обменные реакции в кислой среде: в первую очередь процесс связывания ГК поверхности образца катионов Fe^{3+} в соответствии с реакцией (3) и гидроксокационов $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ – в соответствии с (4). Наряду с образованием поверхностного комплекса $[\equiv\text{S}-\text{RCOO}-\text{Fe}]^{2+}$, возможно связывание железа с ГК в виде комплекса $[(\equiv\text{S}-\text{RCOO})_2\text{Fe}]^+$ в соответствии с (5). Реакция (6) характеризует обмен цезия с ионами H^+ , которые образуются в результате реакций (3) и (5), оказывая конкурирующее влияние на процессы десорбции ионами железа.

В [4] показано, что для предотвращения повторной сорбции Cs^+ глинистыми образцами после их обработки раствором FeCl_3 (0,1 М) были использованы растворы NH_4Cl (0,02 М). При этом авторами отмечено, что десорбирующая способность NH_4^+ по отношению к Cs^+ невелика. Для повышения эффективности десорбции Cs^+ из монтмориллонитовых образцов был также использован раствор, содержащий в своем составе одновременно FeCl_3 и NH_4Cl с концентрациями соответственно 0,002 и 0,05 М (табл. 2). Видно, что при десорбции Cs^+ таким раствором наблюдаются повышенные значения СД для всех образцов по сравнению с использованием при данных концентрациях отдельных компонентов.

Таблица 2. Эффективность десорбции цезия из глинистых образцов растворами NH_4Cl (0,05 М) и FeCl_3 (0,002 М)

Образцы	СД, %		
	NH_4Cl	FeCl_3	NH_4Cl и FeCl_3
М	61,9	73,3	79,0
М-ГК	70,0	77,2	84,0
М-Fe	75,0	86,9	93,0

Кроме того, при использовании смеси десорбирующих реагентов достигается более высокая степень выщелачивания Cs^+ с концентрацией ионов железа в 25, а солей аммония в 2 раза меньшей, чем при

использовании этих компонентов в отдельности (при концентрации соответственно 0,05 и 0,1 М). Достигнутая степень десорбции Cs⁺ из образцов М, М-ГК и М-Fe составляет соответственно для 0,1 М раствора NH₄Cl 70,0; 80,9 и 89,3, а для 0,05 М FeCl₃ – 77,6; 83,2 и 92,1%.

Выводы. Таким образом, исследована десорбция цезия из модельных образцов на основе монтмориллонита – одного из типичных глинистых компонентов почв, на поверхности которого осаждены ГК и гидроксиды Fe(III). Установлено влияние природы и концентрации десорбирующих реагентов, усиливающих подвижность цезия в исследованных объектах. Среди изученных в этой работе реагентов для извлечения Cs⁺ из всех глинистых образцов наиболее целесообразно применение 0,1 М растворов (NH₄)₂HCit, которые эффективны в нейтральной области рН, что является одним из главных условий сохранения качества почв.

Резюме. Досліджено вплив природи та концентрації десорбуючих реагентів – NH₄Cl, (NH₄)₂Ox, NH₄H₂Cit, (NH₄)₂HCit і FeCl₃ на вимивання іонів цезію з модельних глинистих систем монтморилоніт–гумінові кислоти і монтморилоніт–гидроксид заліза(III). За своєю десорбуючою здатністю 0,1 М розчини амонійних солей розташовуються в ряд: NH₄Cl < NH₄H₂Cit < (NH₄)₂Ox < (NH₄)₂HCit. Досить ефективними є також 0,01 М розчини FeCl₃, у яких разом з автодесорбцією іонами Fe³⁺, FeOH²⁺ і Fe(OH)₂⁺ у процесі приймають участь іони H⁺ (рН 2,3).

V.M. Fedorova, S.A. Kobets, G.N. Pshinko, V.Ya. Demchenko, V.V. Goncharuk

CESIUM DESORPTION FROM THE SURFACE OF THE MODEL SYSTEMS MONTMORILLONITE–HUMIC ACIDS AND MONTMORILLONITE–IRON HYDROXIDE

Summary

The influence of the nature and concentration of leaching reagents – NH₄Cl, (NH₄)₂Ox, NH₄H₂Cit, (NH₄)₂HCit and FeCl₃, on desorption of cesium ions from model clay systems montmorillonite–humic acids and montmorillonite–iron hydroxide(III) is investigated. It is shown that 0,1 M solutions of ammonium salts under their desorption ability can be arranged

as following $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. 0,01 M FeCl_3 solutions also are effective because of the autodesorption of Fe^{3+} , FeOH^{2+} and $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ along with the H^+ ions (pH 2,3).

Список использованной литературы

- [1] *Moulin V., Moulin C.* // *Radiochim. Acta.* – 2001. – **89**. – P. 773–778.
- [2] *Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Шатило Н.Н. и др.* // *Радиохимия.* – 2002. – **44**, № 3. – С. 285–288.
- [3] *Одинцов А.А., Саженок А.Д., Сацюк В.А.* // Там же. – 2004. – **46**, № 1. – С. 87–92.
- [4] *Ивашкевич Л.С., Бондарь Ю.И.* // Там же. – 2008. – **50**, № 1. – С. 87–90.
- [5] *Чиркст Д.Э., Чаляян К.Н., Чаляян А.Г.* // Там же. – 1994. – **36**, № 5. – С. 459–461.
- [6] *Генералова В.А., Оношко М.И.* // Там же. – 2006. – **48**, № 1. – С. 92–96.
- [7] *Pshinko G.N., Bogolepov A.A., Kobets S.A. et al.* // *Radiochem.* – 2009. – **51**, N 2. – P. 211–215.
- [8] *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв. – М.: МГУ, 1970. – 488 с.
- [9] *Wolff-Boenisch D., Traina S.J.* // *Chem. Geol.* – 2007. – **243**. – P. 357–368.
- [10] *Liu C., Zachara J.M., Smith S.C. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2003. – **67**, N 16. – P. 2893–2912.
- [11] *Kobets S.A., Fedorova V.M., Pshinko G.N. et al.* // *Radiochem.* – 2014. – **56**, N3. – P. 325–331.

Поступила в редакцию 16.06.2014 г.