

УДК 66.081:[546.36+546.42]

Г. Н. Пшинко, С. А. Кобец, В. М. Федорова

Институт коллоидной химии и химии воды им. А. В. Думанского НАН Украины, г. Киев

СОРБЦИЯ-ДЕСОРБЦИЯ ^{137}Cs И ^{90}Sr В ПРОЦЕССАХ МИГРАЦИИ И ДЕЗАКТИВАЦИИ

Исследованы процессы сорбции-десорбции в системах “радионуклид (^{137}Cs , ^{90}Sr)—природные глинистые минералы” и “радионуклид (^{137}Cs , ^{90}Sr)—модифицированные формы природных глинистых минералов с осажденными гумусовыми кислотами и гидроксидами железа”. Установлено, что наличие на поверхности глинистых минералов гуминовых кислот и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ приводит к увеличению сорбции радионуклидов в широкой области pH (4...9). Ионы Na^+ , Ca^{2+} с повышением их концентрации в водном растворе, наоборот, снижают фиксацию ^{137}Cs , ^{90}Sr и способствуют их миграции в окружающей среде. Показано, что аммонийные соли являются эффективными выщелачивающими реагентами по отношению к ионам цезия и по десорбирующей способности их можно расположить в ряд $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$.

Ключевые слова: радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr , сорбция-десорбция, природные и модифицированные глинистые минералы, выщелачивающие реагенты.

На современном этапе развития ядерная энергетика все еще остается потенциально опасной отраслью индустрии в мире, о чем свидетельствуют две самые крупные аварии на АЭС Украины и Японии. Из большого количества радионуклидов техногенного происхождения наиболее опасны в биотическом цикле ^{137}Cs и ^{90}Sr , которые являются одними из основных дозообразующих радионуклидов загрязненных почв и водных сред [1—3]. Известно, что почвы являются аккумулятором загрязняющих веществ, в т. ч. радионуклидов, причем их способность самоочищения слабо выражена, в отличие от других компонентов окружающей среды (воздух, вода). Поэтому вопросы дезактивации почв все еще остаются важными практически для всех развитых стран, использующих ядерную энергетiku, поскольку с каждым годом роль АЭС, как источника электроэнергии, возрастает. Целый ряд катастроф техногенного и антропогенного характера с выбросом радиоактивных веществ из хранилищ радиоактивных отходов, при аварийных и штатных ситуациях на АЭС, атомных подводных лодках подтверждает актуальность исследований поведения долгоживущих радионуклидов как в различных объектах окружающей среды, так и при дезактивации.

Исследованиям уровня загрязнения почв ^{137}Cs , ^{90}Sr и другими радионуклидами техногенного происхождения как в 30-км зоне ЧАЭС, так и за ее пределами (в Центральной лесостепи Украины [4], в типичных склоновых и горных экосистемах [5]), уделено много внимания. Проведен анализ перераспределения техногенных радионуклидов в абиотических компонентах осушаемых ландшафтов зоны отчуждения ЧАЭС [2]. Экспериментально определены уровни загрязнения разных территорий Украины и разработаны модели для оценки долгосрочного влияния радиоактивных загрязнений

на локальные экосистемы, в частности, объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС [6]. Такие данные позволяют оценить влияние ландшафтных факторов на поведение радионуклидов и, в какой-то степени, прогнозировать радиоэкологическую ситуацию в данном регионе. Однако такой подход не дает возможность оценить влияние различных факторов на подвижность радионуклидов в окружающей среде, а именно: величины ионной силы водного раствора, заряда катионов, концентрации гумусовых веществ (ГВ) в растворе и осажденных на поверхности минералов, природы твердой фазы и содержания в ней глинистых компонентов и др. Поэтому важно оценить вклад в этот процесс каждой составляющей как водных сред, так и грунтов.

На сегодняшний день хорошо изучена сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr различными минералами, в частности природными алюмосиликатами, оксидами и гидроксидами металлов (Fe, Al, Mn) [7]. Достаточно полно в литературе представлено взаимодействие радионуклидов с растворимыми ГВ. В [8] показано, что связывание ^{90}Sr наблюдается в большей степени именно с ними, обуславливая тем самым высокую его подвижность в почвах. Для радионуклидов цезия характерно образование прочных комплексов с природными алюмосиликатами — типичными минеральными компонентами почв, а присутствие растворимых ГВ — фульвокислот (ФК) — в водных растворах способствует снижению сорбции ^{137}Cs глинистыми минералами [9]. Работ относительно влияния осажденных на поверхности алюмосиликатов как ГВ, так и, особенно, гидроксидов железа на процессы сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr нами не обнаружено, хотя их роль в связывании токсиантов может быть весьма существенной.

Большое количество работ посвящено исследованиям геохимических форм нахождения ^{137}Cs и ^{90}Sr в объектах окружающей среды [10—12].

При этом, используя природные образцы почв и донных отложений, авторы указанных работ определяют содержание водорастворимой, обменной и кислоторастворимой фракций, а также потенциально подвижных форм радионуклидов, связанных в комплексы с органическими, органоминеральными составляющими почв и аморфными оксидами железа и алюминия. Проведение таких исследований позволяет оценить прочность иммобилизации радионуклидов в почвах в зависимости от их агрохимических свойств, а также выбрать наиболее эффективные и в то же время щадящие методы их дезактивации. Выбор способов ремедиации почв, не наносящих существенного вреда окружающей среде, несмотря на многообразие методов и природы выщелачивающих реагентов (комплексобразующих, растворяющих и/или выщелачивающих по механизму автодесорбции) все еще остается весьма актуальным [8]. Некоторые авторы, исследуя возможность реабилитации радиоактивно-загрязненных почв, рассматривают влияние на подвижность радионуклидов ГВ, где до сих пор нет единого мнения о таком “неспецифическом” взаимодействии [12, 13]. В работе [12] показана взаимосвязь основных химических характеристик почв, содержащих аморфные оксиды алюминия и железа, с прочностью иммобилизации радионуклидов. Авторы [12, 13] определяют растворимые формы радионуклидов в разных условиях, выбор которых не обосновывается (не приводятся зависимости влияния рН, концентрации выщелачивающих реагентов, а также состава раствора при совместном использовании нескольких реагентов на долю той или иной формы радионуклидов).

Цель данной работы — оценить влияние гуминовых кислот (ГК) и гидроксидов железа, осажденных на поверхности глинистых минералов с различной обменной емкостью, на закономерности процессов сорбции-десорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr в модельных почвенно-водных системах.

Методика эксперимента. Исследование процессов сорбции-десорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr проводили на очищенных образцах природных алюмосиликатов — монтмориллоните (М) Черкасского и каолините (К) Глуховецкого месторождений, а также на образцах этих же глинистых минералов с осажденными на их поверхности ГК (М-ГК, К-ГК) и гидроксидами Fe(III) (М-Fe, К-Fe) с массовой долей 5 % (50 мг ГК или Fe(III)/г глинистого минерала). Полная обменная емкость природных монтмориллонита и каолинита составляла 0,72 мг-экв/г и 0,013 мг-экв/г, соответственно. Методика получения глинистых минералов, модифицированных ГК и гидроксидами железа, и их рентгенографические характеристики описаны в работе [14].

Процессы десорбции изучали на вышеуказанных образцах, загрязненных ионами цезия, адсорбция

которого глинистыми компонентами почв является высокоспецифичной [3]. Для исследования десорбции готовили глинистую суспензию с $\text{pH} \approx 6$ — область рН наиболее высокой сорбции. Концентрацию ионов цезия в исходном растворе задавали расчетом навески монтмориллонита и количества раствора цезия, введенного в суспензию глинистого минерала. Содержание Cs^+ в образцах контролировали путем выщелачивания загрязненного образца (навеска 1 г) 6 М раствором азотной кислоты (50 см^3) с многократной промывкой дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывных вод. Количество вымытого цезия в растворе определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре “С-115-М1” при длине волны $\lambda=852,1 \text{ нм}$. Установлено, что полученные образцы содержали 21 мг Cs^+ /г сорбента.

Исследования сорбции-десорбции проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы — 50 см^3 , навеска образцов глинистых материалов — 0,1 г). После сорбции водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней активность ^{137}Cs и ^{90}Sr на бета-радиометре КРК-1-01А (в качестве стандарта использовали образцовые радиоактивные растворы (ОРР): средняя энергия β -излучения для ^{137}Cs — $1,87 \cdot 10^{-1} \text{ МэВ/Бк}\cdot\text{с}$, для ^{90}Sr — $1,96 \cdot 10^{-1} \text{ МэВ/Бк}\cdot\text{с}$) по сухому остатку аликвоты, одинаковой для всех исследуемых растворов [15]. В экспериментах по десорбции после установления равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней рН, а также равновесную концентрацию цезия атомно-абсорбционным методом.

При исследовании процессов сорбции удельная активность исходных растворов, приготовленных с добавлением радиоактивных меток из ОРР ^{137}Cs и ^{90}Sr , составляла $5 \cdot 10^4 \text{ Бк/дм}^3$, что позволяло надежно проводить ее измерение. В качестве носителей использовали растворы стабильных изотопов цезия (CsCl) и стронция (SrCl_2) с исходной концентрацией $5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$. Эксперименты проводили с модельными и природными образцами вод с разным солевым составом с добавлением радиоактивных меток, которые выдерживали в течение одних суток для достижения изотопного обмена в системе.

Для десорбции ионов цезия использовали растворы хлорида железа (III), солей аммония — хлорида, оксалата, одно- и двухзамещенного цитрата, лимонной и щавелевой кислот, исходные растворы которых готовили из навесок соответствующих реагентов квалификации “хч”. Также использовали в качестве десорбирующих реагентов водорастворимые органические комплексообразующие вещества природного происхождения — ФК — практически беззольные препараты (зольность $<0,1 \%$), выделенные из донных отложений Святошинских озер, г. Киев.

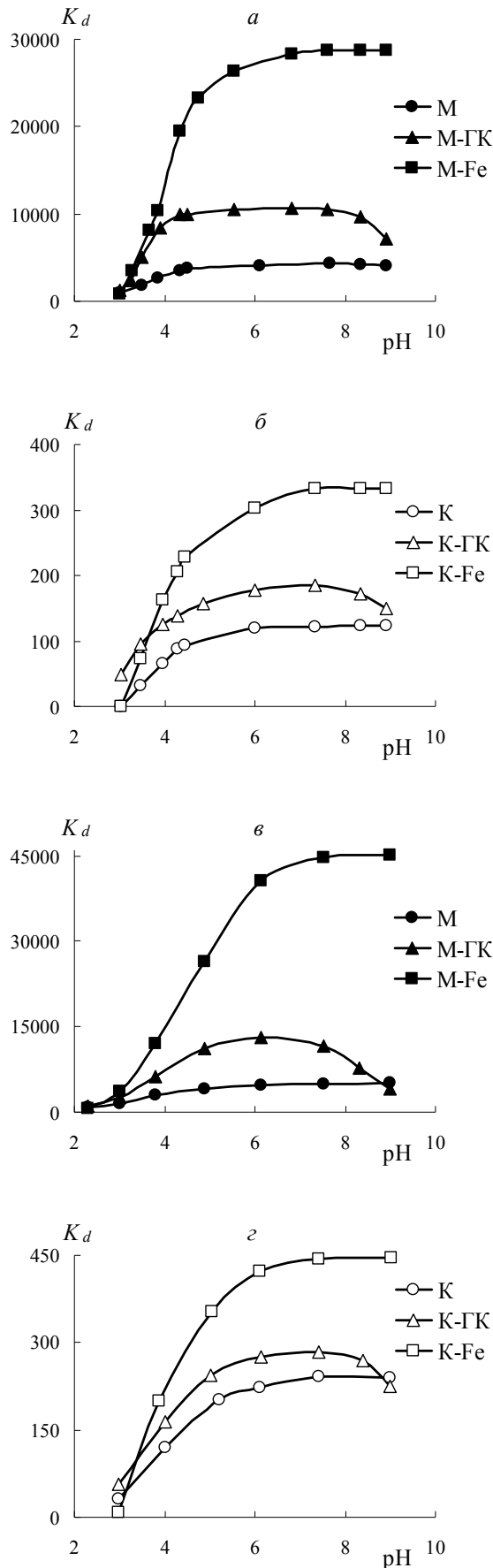


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ^{137}Cs (а, б) и ^{90}Sr (в, г) от pH водной среды на монтмориллонитовых (а, в) и каолинитовых (б, г) образцах

Долю сорбированных ионов цезия и стронция (α , %), величину сорбции (a_s , мкмоль/г), коэффициент распределения (K_d , см³/г), остаточное содержание цезия (a/a_0 , %) и степень десорбции (СД, %) в образцах рассчитывали следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100;$$

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m};$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_p}{C_p} \cdot \frac{V}{m};$$

$$\frac{a}{a_0} = \left(1 - C_p \cdot \frac{V}{m \cdot a_0} \right) \cdot 100;$$

$$\text{СД} = 100 - \frac{a}{a_0}$$

где C_0 , C_p — исходные и равновесные концентрации ионов цезия и стронция, мкмоль/дм³; V — объем водной фазы (при расчете a и a_s — в дм³, K_d — в см³); m — навеска глинистого образца, г; $a_0=21$ — исходное содержание цезия в образце, мг/г; a — содержание цезия в образце после десорбции, мг/г.

Сорбция радионуклидов в зависимости от pH водного раствора. На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr на образцах М, М-ГК, М-Fe и К, К-ГК, К-Fe от pH исходного водного раствора. Как видно, для обоих природных минералов сорбция радионуклидов максимальна при pH > 4, однако природа исследованных минералов влияет на величины коэффициентов распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr : для М они значительно выше, чем для К, что обусловлено особенностями кристаллохимии глинистых минералов. В отличие от К, сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr на М происходит не только по механизму ионного обмена на активных центрах базальных граней частиц, обусловленного изоморфными замещениями в структуре минералов, но и за счет диссоциированных поверхностных гидроксильных групп на боковых гранях [9, 16].

Для минералов, модифицированных ГК и Fe(OH)₃, максимальные значения K_d наблюдаются в области pH 4...8, что свидетельствует об участии ГК и ферринольных групп гидроксида железа (III) в связывании радионуклидов. При этом в широкой области pH для железосодержащих образцов K_d выше, чем для гумусосодержащих, и значительно выше, чем для природных форм глинистых минералов. Однако в кислой области pH большей сорбционной способностью обладают образцы минералов, модифицированные ГК, например К-ГК (рис. 1, б, г) (лучше видно на примере каолинитовых образцов), что обусловлено более прочным связыванием ГК с поверхностью матрицы минерала,

но при $pH > 8$ часть ГК, а также ионов цезия (стронция), связанных с ГК, переходят в раствор. Для минералов, модифицированных гидроксидами железа наиболее низкие значения K_d наблюдаются в области $pH < 3$ из-за частичного растворения гидроксидов железа, осажденных на поверхности матрицы минералов, и конкуренции с ионами H^+ .

Сорбция радионуклидов в присутствии ионов Na^+ и Ca^{2+} . Известно, что в природных водных средах, даже с относительно высоким уровнем радиоактивности, концентрации ^{137}Cs и ^{90}Sr значительно ниже, чем макрокомпонентов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+), характерных для природных вод. Поэтому было исследовано влияние ионов натрия и кальция на сорбцию радионуклидов минеральными и органоминеральными образцами (рис. 2).

Как видно из рис. 2, повышение концентраций катионов Na^+ и Ca^{2+} , характерных для природных водных сред, приводит к снижению сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr , что обусловлено конкурентным влиянием этих катионов. Показано (рис. 2, а, б), что катионы Na^+ оказывают большее влияние на сорбцию ^{137}Cs , чем ^{90}Sr . При концентрации 0,1 М Na^+ доля сорбированного ^{137}Cs исследованными образцами составляет 5...15 %, а ^{90}Sr — 15...30 %. В присутствии Ca^{2+} сорбция ^{137}Cs (рис. 2, в) во всем исследуемом диапазоне концентраций выше, чем ^{90}Sr (рис. 2, з), а при концентрации Ca^{2+} 400 мг/дм³ практически весь ^{90}Sr остается в растворе, в отличие от ^{137}Cs , значительная сорбция которого наблюдается даже при концентрации Ca^{2+} 1200 мг/дм³.

Влияние конкурирующих ионов на перераспределение радиоизотопов в присутствии минеральных и органоминеральных взвешенных веществ было изучено на образцах подземных вод с различным химическим составом и морской воде, отобранной в районе Феодосии (табл. 1). В образце № 1 (подземная скважина, пос. Новый Свет, Крым) преобладают ионы Na^+ , в образце № 2 (подземная скважина, г. Киев) — ионы Ca^{2+} , а морская вода (образец № 3) характеризуется высоким содержанием и высокой концентрацией ионов натрия по сравнению с ионами кальция.

Таблица 1. Химический состав образцов природных вод

Показатель	Образцы воды		
	подземные скважины		морская
	№ 1	№ 2	
pH	7,92	7,41	7,94
Сухой остаток, мг/дм ³	1200	670	21800
Жесткость, мг-экв/дм ³	0,5	9,9	13,5
Щелочность, мг-экв/дм ³	13,7	7,0	3,2
Железо (общ.), мг/дм ³	0,18	0,34	0,026
Ca^{2+} , мг/дм ³	6	142	230
Mg^{2+} , мг/дм ³	2,4	33,6	24,0
Na^+ , мг/дм ³	450	12	6500
K^+ , мг/дм ³	1,6	1	200

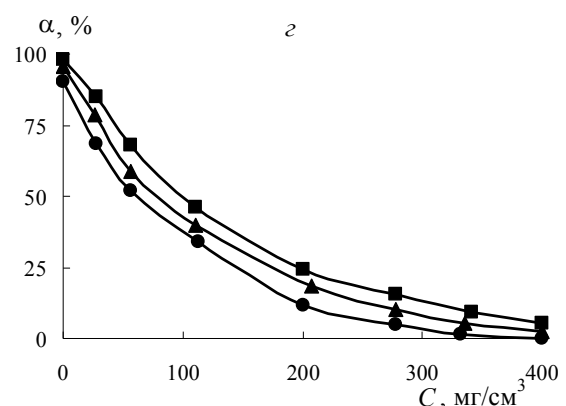
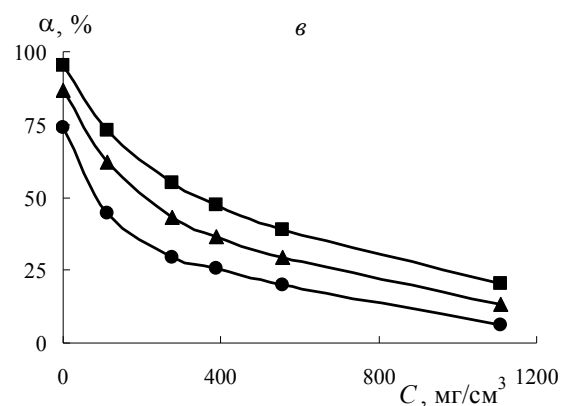
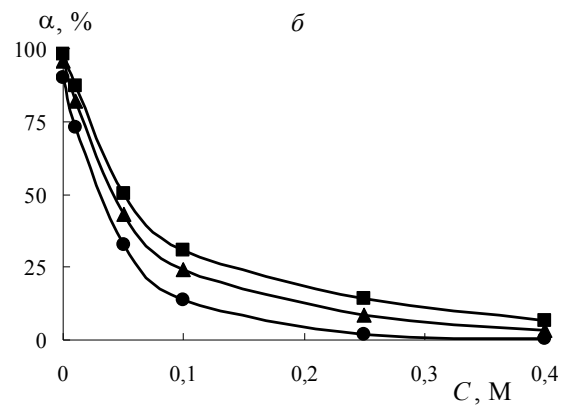
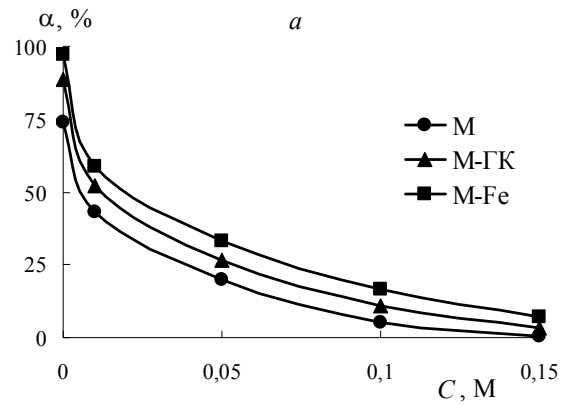


Рис. 2. Влияние концентрации катионов Na^+ (а, б) и Ca^{2+} (в, з) на сорбцию ^{137}Cs (а, в) и ^{90}Sr (б, з) монтмориллонитовыми образцами, pH 6,5

Установлено (табл. 2), що катиони природної води знижують величини сорбції радіонуклідів. Як і для модельних вод, підвищене вміщення Na^+ в образці води № 1 приводить до більшого зниження K_d для ^{137}Cs , ніж для ^{90}Sr , і навпаки — при підвищеному вміщенні Ca^{2+} в воді (образець № 2) величини K_d більш високі для ^{137}Cs , ніж для ^{90}Sr .

Дані табл. 2 підтверджують той факт, що подвижність ^{90}Sr зростає при підвищеному вміщенні в воді Ca^{2+} (^{90}Sr в геохімічних процесах — аналог макроелемента кальція: $r_{\text{Sr}}=1,2 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}}=1,04 \text{ \AA}$). Почти повне подавлення сорбції як ^{137}Cs , так і ^{90}Sr спостерігається в морській воді з високим солесодержанням і високими концентраціями іонів кальція і натрія (образець № 3), незалежно від форми монтмориллоніта. По тому при “очистці” таких вод від радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr сорбційними методами не вдається досягти задовільного результату дезактивації, незалежно від природи сорбентів і механізму їх дії. Така ситуація спостерігалась після аварії на АЕС в г. Фукусіма, де значительна частка радіонуклідів потрапила в море. Захорою від накоплення цих радіонуклідів живими організмами морської середовища може в якій-то мірі служити високе вміщення конкуруючих іонів натрія і других макрокатіонів, характерних для морської води.

Вліяння рН водних розчинів на десорбцію цезія. На рис. 3 показано вплив рН водного розчину ($I_{\text{NaCl}}=0,01$) на десорбцію цезія з усіх досліджуваних образців — М, М-ГК, М-Fe. Як видно, залишкове вміщення цезія на образцях М, М-ГК в широкій області рН практично однаково і становить $\approx 70\%$. Для образця М високе значення a/a_0 пояснюється процесами сорбції в основному на активних центрах базальних граней, які проявляють більше спорідненість до іонам цезія порівняно з центрами бокових граней поверхності монтмориллоніта. Значительне залишкове вміщення цезія для М-ГК дозволяє зробити висновок про зв'язування його з ГК, осажденими на поверхності монтмориллоніта з утворенням комплексів типу $[\text{R}-\text{COOCs}]$. В той же час, цезій, зв'язаний з ферринольними групами М-Fe, легше десорбується в досліджуваній області рН за рахунок

Таблиця 2. Коefфіцієнти розподілення ^{137}Cs і ^{90}Sr в системі “природна вода—монтмориллоніт”

Образець мінерала	Радіонукліди	K_d радіонуклідів для різних образців природних вод		
		№ 1	№ 2	№ 3
М	^{137}Cs	550	400	30
М-Fe		1370	1270	45
М	^{90}Sr	840	140	10
М-Fe		1790	855	15

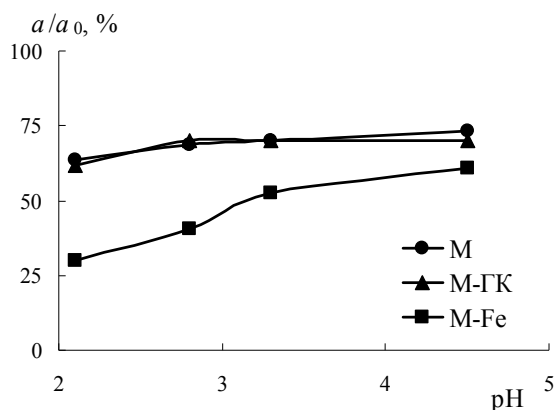


Рис. 3. Вліяння рН водного розчину на десорбцію цезія з монтмориллонітових образців, $I_{\text{NaCl}}=0,01$

розчинення аморфних гідроксидів заліза з поверхності монтмориллоніта (на основі даних про підвищену концентрацію заліза в розчині після десорбції), по тому спостерігаються більш низькі значення a/a_0 (при $\text{pH}>3,3$ становить $\approx 52\%$). Cs^+ в області $\text{pH}\approx 2$ вимивається в значительній ступені — $a/a_0 \approx 30\%$.

Вліяння концентрації фульвокислот на десорбцію цезія. Вліяння комплексуючих реагентів природного походження на десорбцію цезія з монтмориллонітових образців досліджено на прикладі ФК — характерних органічних компонентів поверхневих вод. В табл. 3 приведені значення a/a_0 цезія в досліджуваних образцях в залежності від концентрації ФК в розчині.

В широкій діапазоні концентрацій ФК спостерігається незначительне вищелачивання цезія з досліджуваних образців, що обумовлено, по-видимому, слабким зв'язуванням ФК з іонами цезія, сорбованими поверхністю мінерала. Для образця М-Fe менші значення залишкового вміщення цезія в присутності ФК також підтверджують утворення менш прочних комплексів Cs^+ з $\text{Fe}(\text{OH})_3$, ніж з ГК, осажденими на поверхності монтмориллоніта.

Вліяння хімічної природи і концентрації солей амонія на десорбцію цезія. На рис. 4 показана ефективність десорбції цезія з поверхності досліджуваних образців від концентрації вищелачиваючих реагентів NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$,

Таблиця 3. Вліяння концентрації ФК на залишкове вміщення цезія в монтмориллонітових образцях ($a/a_0, \%$)

Образець мінерала	$C_{\text{ФК}}, \text{ мг/дм}^3$ (рН)			
	25 (рН 5,3)	50 (рН 5,4)	75 (рН 5,5)	100 (рН 5,7)
М	70,2	68,8	65,7	65,7
М-ГК	68,1	66,4	65,0	65,7
М-Fe	62,9	63,6	62,9	61,4

$\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$, $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ в розстворі. Вибір аммонійних солей обумовлен високою здатністю NH_4^+ витіснити обмінні катіони Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ із ґрунту, а оксалат- та цитрат-аніони, представлені в природних об'єктах в основному як продукти життєдіяльності мікроорганізмів, проявляють достатньо високі комплексоутворюючі властивості. Як видно з рис. 4, десорбуючі реагенти за здатності вичелачувати цезій із досліджуваних зразків можна розташувати в ряд $\text{NH}_4\text{Cl} < \text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit} < (\text{NH}_4)_2\text{Ox} < (\text{NH}_4)_2\text{HCit}$. Більш висока десорбуюча здатність $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ порівняно з $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ обумовлена іонним обміном катіонів цезія не тільки з NH_4^+ , але й, можливо, з іонами H^+ , утворюючись в результаті диссоціації HCit^{2-} . Авторами [17] відзначено, що можливо також зв'язування оксалат-іонів в нерозчинні сполуки з іонами кальцію, присутніми в системах "радіонуклід—природні глинисті мінерали" та "радіонуклід—модифіковані форми природних глинистих мінералів з осажденими гумусовими кислотами та гідроксидами заліза" в якості обмінних іонів монтмориллоніта, що знижує ефективність його використання для дезактивації. З рис. 4, б, в видно, що двозаміщений цитрат аммонія $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ більш ефективно вичелачує цезій з поверхні всіх досліджуваних зразків порівняно з однозаміщеним $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$. Це свідчить про пряму залежність десорбуючої здатності цитратних солей по відношенню до цезію від ступеня заміщення іонів H^+ на NH_4^+ . Слід також відзначити, що 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ та 0,1 М $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ повністю вичелачують цезій із зразків М-ГК та М-Fe, в той час як із М цезій вимивається вище зазначеними реагентами на 77 % та 86 %, відповідно.

Неповне вичелачування цезія для М можна пояснити тим, що сорбований цезій більш надійно зв'язаний високоселективними центрами міжшарового простору природної форми мінерала, ніж активними центрами бокової поверхні [18]. Для модифікованих зразків такі центри (дигригональні лунки, сорозмірні з іонами заліза) заблоковані гідроксидами заліза та гуминовими кислотами [14].

Для оцінки впливу оксалат- та цитрат-іонів на десорбцію цезія досліджено вичелачувальну здатність розстворів шавелевої та лимонної кислот при рН 2,5, де поряд з комплексоутворюючими аніонами має місце десорбція іонами H^+ (табл. 4). В якості розствору порівняння використовували дистильовану воду при тому ж значенні рН.

Величини десорбції a/a_0 цезія в зразках М, М-ГК після десорбції H_2O , H_2Ox , H_3Cit відрізняються незначально, що вказує на домінуюче

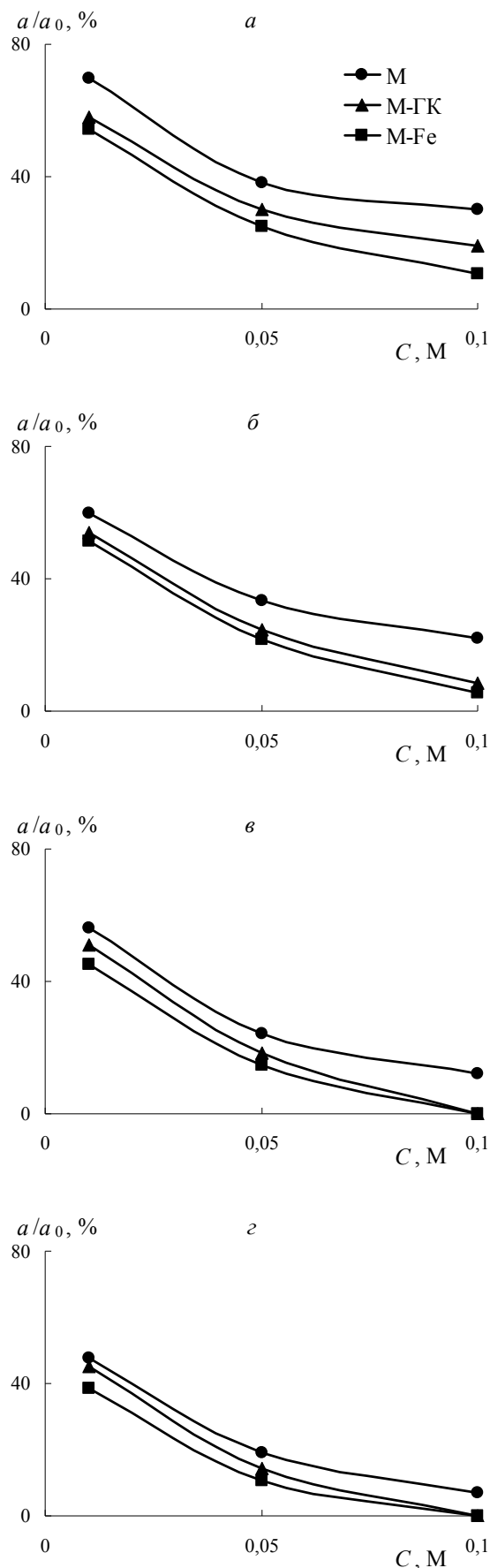


Рис. 4. Десорбція цезія NH_4Cl (а), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{Cit}$ (б), $(\text{NH}_4)_2\text{Ox}$ (в), $(\text{NH}_4)_2\text{HCit}$ (г) з поверхні монтмориллонітових зразків

Таблиця 4. Ефективність десорбції цезія (a/a_0 , %) растворами H_2Ox , H_3Cit і подкисленної дистиллированою водою

Образец минерала	0,01М H_2Ox	0,01М H_3Cit	$H_2O_{дист.}$, рН 2,5
М	67,1	68,8	70,2
М-ГК	64,3	70,5	70,2
М-Fe	71,4	66,7	32,4

влияние ионов H^+ на десорбцию цезия из исследуемых образцов. Из образца М-Fe водой вымывается цезия значительно больше, чем растворами H_2Ox и H_3Cit . При использовании дистиллированной воды, подкисленной до рН 2,5, гидроксид железа растворяется на поверхности монтмориллонита, и вместе с этим наблюдается значительная десорбция ионов Cs^+ , связанного с ферриольными группами М-Fe (гидроксиды железа практически полностью блокируют поверхность минерала [14]). В случае использования в качестве десорбирующего раствора H_2Ox происходит полное растворение гидроксидов железа на поверхности М-Fe (измеряли концентрацию железа в растворе после десорбции), однако значение a/a_0 остается достаточно высоким. Это обусловлено, по-видимому, тем, что растворенный Cs^+ повторно сорбируется активными центрами монтмориллонита. Можно предположить, что такая же картина наблюдается и при десорбции цезия раствором H_3Cit , несмотря на неполное вымывание железа с поверхности М-Fe. В [19], где приведено аналогичное полученное нами распределение Fe(III) в водном растворе для образца М-Fe, показано, что в области рН 2,5 наблюдается образование катионных форм цитрата железа, которые могут сорбироваться наряду с ионами Cs^+ отрицательно заряженной поверхностью минерала. В области рН 4...8, где образуются растворимые анионные формы железа $FeOHcit^-$, $Fe_2(OH)_2Cit_2^{2-}$, наблюдается максимальная десорбирующая способность лимонной кислоты из образцов М-Fe.

Выводы

1. В результате проведенных исследований показано, что как природные, так и модифицированные гидроксидами железа и ГК минералы играют роль “депо” ^{137}Cs и ^{90}Sr , в котором радионуклиды длительное время могут быть иммобилизованы, а степень их закрепления в значительной мере зависит как от природы матрицы глинистых компонентов грунтов, так и от содержания осажденных на их поверхности ГК и гидроксидов железа.

2. Показано, что присутствие в водных растворах ионов Na^+ и Ca^{2+} существенно снижает K_d и адсорбцию радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr исследованными глинистыми образцами. Однако влияние макрокомпонентов для разных образцов неодинаково и зависит от заряда и радиуса конкурирующего иона: на сорбцию ^{90}Sr большее влияние оказывают ионы Ca^{2+} , чем Na^+ , в то время как на сорбцию ^{137}Cs — ионы Na^+ .

3. Установлено влияние химической природы и концентрации выщелачивающих реагентов на десорбцию ^{137}Cs и ^{90}Sr из модельных систем “радионуклид—природные глинистые минералы” и “радионуклид—модифицированные формы природных глинистых минералов с осажденными гумусовыми кислотами и гидроксидами железа”. Среди изученных реагентов для десорбции цезия из глинистых образцов наиболее целесообразно использование 0,1 М растворов двухзамещенных цитратных солей аммония, которые эффективны в нейтральной области рН, что является одним из главных условий сохранения качества почвы. Достаточно высокая эффективность выщелачивания ионов цезия из глинистых образцов, на поверхности которых осажжены ГК и гидроксиды железа, достигнута и при использовании 0,1 М раствора оксалата аммония.

Список использованной литературы

1. Гудков И. Н. Современные задачи и проблемы радиэкологии / И. Н. Гудков // Экологический вестник. — 2010. — Т. 13, № 3. — С. 48—52.
2. Закономірності міграції техногенних радіонуклідів на меліоративних системах чорнобильської зони відчуження за результатами досліджень 1986–2004 рр. / О. Л. Шевченко, О. М. Козицький, І. Ю. Наседкін та ін. — Херсон: Олді-плюс, 2011. — 416 с.
3. Соботович Э. В. Радиохимия в зоне влияния ЧАЭС / Э. В. Соботович, Г. Н. Бондаренко, Ю. А. Ольховик. — К.: Наукова думка, 1992. — 148 с.
4. Герасименко В. Ю. Стан орних угідь забруднених територій Білоцерківського району Київської області за активністю ^{137}Cs і ^{90}Sr / В. Ю. Герасименко, О. І. Розпунтній // Аграрні вісті. — 2009. — № 1. — С. 16–18.
5. Петрусенко В. П. Оцінка і прогноз розподілу радіонуклідів у типовій екосистемі схилів для ландшафтів України / В. П. Петрусенко, Ю. О. Кутлахмедов // Вісник НАУ. — 2006. — № 2. — С. 134—136.
6. Порівняння радіоекологічних процесів на прикладі сіл, забруднених Cs-137 та Sr-90 оцінених за методом камерних моделей / І. В. Матвеева, Ю. О. Кутлахмедов, В. М. Ісаєнко та ін. // Ядерна фізика та енергетика. — 2006. — № 2. — С. 93—98.
7. Кузнецов В. А. Исследование сорбционных свойств гидроксидов железа, марганца, титана, алюминия и кремния по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs / В. А. Кузнецов // Радиохимия. — 2000. — Т. 42, № 2. — С. 154–157.
8. Генералова В. А. Роль гумусовых кислот в миграции радиостронция и радиоцезия в отложениях долины

- р. Сож / В. А. Генералова, М. П. Оношко // Радиохимия. — 2006. — Т. 48, № 1. — С. 92—96.
9. *Корнилович Б. Ю.* Влияние гуминовых веществ на сорбцию цезия-137 минеральными компонентами почв / Б. Ю. Корнилович, Г. Н. Пшинко, Л. Н. Спасенова // Радиохимия. — 2000. — Т. 42, № 1. — С. 92—96.
10. *Гончарук В. В.* Роль хімічних форм радіонуклідів в прогнозуванні їх поведінки в доквіллі / В. В. Гончарук, Г. Н. Пшинко // Вісн. НАН України. — 2011. — № 10. — С. 3—17.
11. *Одинцов А. А.* Распределение ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и ^{244}Cm по компонентам природных органических веществ почв ближней зоны отчуждения АЭС / А. А. Одинцов, Э. М. Пазухин, А. Д. Саженюк // Радиохимия. — 2005. — Т. 47, № 1. — С. 91—96.
12. *Ивашкевич Л. С.* Влияние основных химических свойств на закрепление радионуклидов в почве / Л. С. Ивашкевич, Ю. И. Бондарь // Радиохимия. — 2008. — Т. 50, № 1. — С. 87—90.
13. О влиянии гумуса и аморфных оксидов алюминия и железа на подвижность цезия-137 в почвах / В. П. Медведев, Г. Н. Романов, В. В. Базылев и др. // Радиохимия. — 1990. — Т. 32, № 6. — С. 113—118.
14. Effect of aluminum and iron hydroxides deposited on the montmorillonite surface on the U(VI) sorption / G. N. Pshinko, A. A. Bogolepov, S. A. Kobets, A. A. Kosorukov // Radiochemistry. — 2009. — V. 51, N 2. — P. 211—215.
15. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества / В. А. Баженов, Л. А. Булдаков, И. Я. Василенко и др.; под общ. ред. В.А. Филова и др. — Л.: Химия, 1990. — 464 с.
16. *Тарасевич Ю. И.* Обращенный ряд избирательности сорбции катионов щелочных металлов на боковых гранях кристаллов слоистых алюмосиликатов / Ю. И. Тарасевич // Теорет. и эксперим. химия. — 1998. — Т. 34, № 1. — С. 32—35.
17. *Wolff-Boenisch D.* The effect of desferrioxamine B, enterobactin, oxalic acid, and Na-alginate on the dissolution of uranyl-treated goethite at pH 6 and 25 °C / D. Wolff-Boenisch, S. J. Traina // Chem. Geol. — 2007. — V. 243. — P. 357—368.
18. *Liu C.* Desorption kinetics of radiocesium from subsurface sediments at Hanford Site, USA / C. Liu, J. M. Zachara, S. C. Smith // Geochim. Cosmochim. Acta. — 2003. — V. 67, N 16. — P. 2893—2912.
19. *Кобец С. А.* Сорбция U(VI) на монтмориллоните с осажденными на его поверхности гидроксидами Al(III) и Fe(III) в присутствии лимонной и щавелевой кислот / С. А. Кобец, Г. Н. Пшинко, А. А. Боголепов // Радиохимия. — 2009. — Т. 51, № 4. — С. 332—336.

Получено 28.10.2014