

УДК 66.081: 546.42

**ВЛИЯНИЕ ОСАЖДЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ МОНТМОРИЛЛОНИТА
ГИДРОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА НА СОРБЦИЮ ^{90}Sr**

*С.А. Кобец, В.Я. Демченко, Г.Н. Пешинко
(Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев)*

Исследована сорбция ^{90}Sr на монтмориллоните Черкасского месторождения, покрытого гидроксидами железа (III), для оценки миграции долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr в окружающей среде. Установлено, что наличие гидроксидов железа увеличивает иммобилизацию стронция глинистыми компонентами почв, модифицированных в природных условиях. Изучено влияние на процесс сорбции ^{90}Sr комплексобразующих лигандов природного происхождения – фульвокислот и ионов кальция – как аналога ^{90}Sr в геохимических процессах, а также кислотности дисперсионной среды.

Наиболее распространёнными долгоживущими радионуклидами, попавшими в значительных количествах в окружающую среду после аварии на Чернобыльской АЭС, являются ^{90}Sr и ^{137}Cs . Специфическая особенность ^{90}Sr – малая сорбируемость и, вследствие этого, высокая подвижность в природных экосистемах, в отличие от радионуклидов ^{137}Cs , сорбция которого глинистыми компонентами почв является высокоспецифичной [1,2]. Поэтому и в поверхностных, и в близких к поверхности грунтовых водах миграции этих радионуклидов препятствуют процессы сорбции на минеральных и органических компонентах почв.

В литературе широко изучена сорбция ^{137}Cs на природных минералах, в частности, на алюмосиликатах [1-4], которые являются основными минеральными компонентами почв, способными в значительной мере влиять на миграцию радионуклидов. Вопросам взаимодействия ^{90}Sr с природными органическими веществами (гуминовыми и фульвокислотами) также уделено значительное внимание [5-12], их влияние на степень иммобилизации радионуклидов глинистыми составляющими почв [8]. Достаточно много работ посвящено сорбции ^{90}Sr микроорганизмами [13,14].

Однако, важным является тот факт, что в природных условиях сорбционные свойства глинистых минералов могут существенно меняться в результате модифицирования их поверхности гумусовыми веществами (ГВ), а также оксидами и гидроксидами железа, алюминия и т. п., образующимися в результате разрушения природных минералов. Поэтому для прогнозирования поведения радионуклидов в объектах окружающей среды необходимо оценить влияние таких модифицирующих покрытий. Следует отметить, что разграничивание механизма сорбции ионов металлов почвами за счет вклада «гуминовой» или, например, «глинистой» составляющей существенно упрощает реальную картину.

Ранее нами было показано влияние осажденных на поверхности монтмориллонита ГВ, гидроксидов алюминия (III) и железа (III) на сорбцию урана (VI) [15]. Для ^{90}Sr такие данные единичны [16], несмотря на значительную роль модифицирования глинистых компонентов почв в природных условиях: установлено, что осажденные оксиды алюминия незначительно повышают сорбцию ионов стронция, в то время как оксиды железа или ГВ практически не влияют на эти процессы.

В связи с этим целью данной работы было исследование влияния осажденных гидроксидов железа на поверхности монтмориллонита – типичного глинистого компонента почв, на сорбцию ^{90}Sr .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование сорбции ^{90}Sr проводилось на образцах монтмориллонита с осажденными на его поверхности гидроксидами железа (MFe-5) с массовой долей 5% (50 мг Fe(III)/г монтмориллонита) и для сравнения на природном монтмориллоните Черкасского месторождения (M-0). Методика получения образцов и их рентгенографические характеристики описаны в работе [15].

Растворы Sr(II) были приготовлены из соли SrSO_4 , ^{90}Sr – из образцовых радиоактивных растворов (ОРР). Исходные растворы $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ готовили из навески соответствующего реагента. Фульвокислоты были выделены из донных отложений Святошинских озер (г. Киев). Содержание в них кислотно-основных групп определено методом потенциометрического титрования согласно [17], которое составило 12,0 ммоль/г. Ионную силу (0,01) устанавливали с помощью NaClO_4 . Сорбцию Sr(II) (^{90}Sr) проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании на протяжении 1 ч (объем водной фазы 50 см³, навеска порошкообразного минерала 0,100 г, в сорбционных экспериментах растворы стабильного изотопа стронция использовали с концентрацией $4,6 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, а радиоактивную метку ^{90}Sr из ОРР вводили до установления удельной активности $5 \cdot 10^3$ Бк/дм³. При исследовании сорбции ионов стронция после установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней равновесную концентрацию Sr(II) атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «С-115-М1» при $\lambda = 460,7$ нм, а при использовании метки ^{90}Sr – радиометрическим. Для этого аликвоту равновесного раствора (2 мл) помещали в чашку стандартной геометрии, высушивали и измеряли суммарную β -активность на бета-радиометре КРК1-01А через 18 сут, что соответствовало практически полному установлению равновесия $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$.

Величину сорбции (a_s), мкмоль/г, коэффициент распределения (K_p), см³/г, и степень очистки (СО), %, рассчитывали по формулам:

$$a_s = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad \text{CO} = \frac{(C_0 - C_p)}{C_0} \cdot 100.$$

где C_0 , C_p – исходная и равновесная концентрации стронция, мкмоль/дм³ (Бк/дм³);
 V – объем водной фазы, дм³;
 m – навеска минерала, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Известно, что сорбция ионов металлов природными минералами в зависимости от рН раствора происходит за счет ионного обмена на центрах базальной поверхности минерала с образованием внешнесферных комплексов и комплексообразования на боковой поверхности минерала с образованием внутрисферных комплексов, в котором принимают участие амфотерные алюминоильные (силанольные) группы, и которое не зависит от ионной силы раствора [18]. Как видно из рис.1, сорбция ^{90}Sr на исследованных образцах монтмориллонита в области рН 3,0 – 6,0 проходит преимущественно по механизму ионного обмена в межслоевом пространстве. Это хорошо видно из кривых сорбции, полученных при более высокой ионной силе: с увеличением ионной силы раствора величины сорбции, обусловленные этим механизмом, в широкой области рН снижаются по сравнению с

аналогичными величинами сорбции при более низкой ионной силе. При $pH > 6,5$ величины сорбции для природной формы монтмориллонита не изменяются. Плато на кривой сорбции отвечает полному заполнению поверхности минерала ионами стронция.

Наличие гидроксидов железа на поверхности монтмориллонита приводит к повышению величин сорбции ^{90}Sr во всей области pH , что свидетельствует об участии ферринольных групп в связывании ионов металла. Высокая селективность железосодержащих минералов по отношению к стронцию показана в работе [4].

Следует отметить, что при высокой ионной силе ($I = 0,1$) в области $pH > 6,0$ наблюдается увеличение величин сорбции ^{90}Sr на модифицированном монтмориллоните по сравнению с природной формой минерала (рис.1), что обусловлено связыванием части радионуклидов стронция с ферринольными группами осажденного гидроксида железа.

Получены изотермы сорбции Sr(II) на исследованных сорбентах при $pH = 6,0$ и проведена их обработка с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра, коэффициенты которых приведены в табл.1. Как видно из рис.2, эмпирическое уравнение Фрейндлиха хорошо описывает экспериментальные данные только в начальной области изотермы, в то время как уравнение Ленгмюра – во всем диапазоне исследованных концентраций ионов стронция. Для монтмориллонита с осажденными гидроксидами железа максимальная величина сорбции стронция выше, чем на исходном минерале.

Как известно [19], поведение ^{90}Sr в окружающей среде в значительной степени определяется содержанием в почвах обменного кальция. В данной работе изучено влияние концентрации катионов кальция, как макроэлементного аналога радионуклида ^{90}Sr в геохимических процессах ($r_{\text{Sr}}=1,2 \text{ \AA}$, $r_{\text{Ca}}=1,04 \text{ \AA}$) и pH водного раствора на иммобилизацию радионуклидов стронция модифицированным гидроксидами железа монтмориллонитом. Как видно из рис.3 наблюдается резкое снижение величин сорбции Sr(II) с повышением концентрации Ca^{2+} до его концентрации в растворе 100 мг/дм^3 (рис.3), а полное подавление сорбции ионов стронция – при концентрации Ca^{2+} 300 мг/дм^3 на обоих образцах, что обусловлено конкурентной сорбцией Ca^{2+} на центрах базальной поверхности.

В природных условиях, в т.ч. в почвах и поверхностных водах, гумусовые вещества (для водных сред преимущественно растворимые ФК) могут находиться в разных концентрациях и влиять на процессы сорбции металлов минеральными взвесями и донными осадками. Поэтому нами исследовано влияние ФК на процесс сорбции ионов ^{90}Sr природным монтмориллонитом и монтмориллонитом с осажденными на его поверхности гидроксидами железа. Как видно из рис.4, наличие в растворе ФК при концентрации 100 мг/дм^3 , редко встречающихся в таком количестве даже в грунтовых водах, не существенно влияет на величины сорбции радионуклидов стронция, что обусловлено неспецифичностью взаимодействия ионов стронция с природными органическими веществами [8,10].

Кроме влияния Ca^{2+} и ФК на сорбционное извлечение радионуклидов стронция исследованными образцами монтмориллонита нами исследована сорбция ^{90}Sr разными дозами сорбентов из реальной шахтной воды Восточного горно-обогатительного комбината, состав которой приведен в работе [20] (^{90}Sr вводили дополнительно $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, что позволило надежно определять его концентрацию радиометрическим методом в очищенной воде).

Как видно из рис.5, при использовании природной формы монтмориллонита эффективность очистки воды от ^{90}Sr довольно низкая, что согласуется с литературными данными [8,9]. В тоже время модифицирование его поверхности

гидроксидами железа повышает степень очистки воды от ^{90}Sr – при дозе минерала 10 г/дм^3 степени очистки составляет 80 %. Такое увеличение эффективности сорбционного извлечения ^{90}Sr можно объяснить связыванием его с ферринольными группами минерала.

Таким образом, в работе показано, что наличие осажденных гидроксидов железа (III) на поверхности глинистых минералов может существенно снижать миграцию радионуклидов ^{90}Sr в окружающей среде, а соответственно и, повышая его иммобилизацию в почвах, в то время как ионы кальция препятствуют этому процессу. Кроме того, железосодержащие минералы могут быть использованы как сорбенты для радионуклидов, в т.ч. и для ^{90}Sr .

Таблица 1. Коэффициенты уравнений сорбции стронция (II) на природной форме монтмориллонита и монтмориллоните с осажденными на его поверхности гидроксидами железа ($I = 0,01$) при $pH_0 = 5,0$

Минерал	По Фрейндлиху $a_s = b \cdot C_p^{1/n}$		По Ленгмюру $a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$	
	b	n	k	a_∞ , МКМОЛЬ/Г
М-0	2,35	1,28	0,004	82,64
МFe-5	4,37	1,37	0,002	86,96

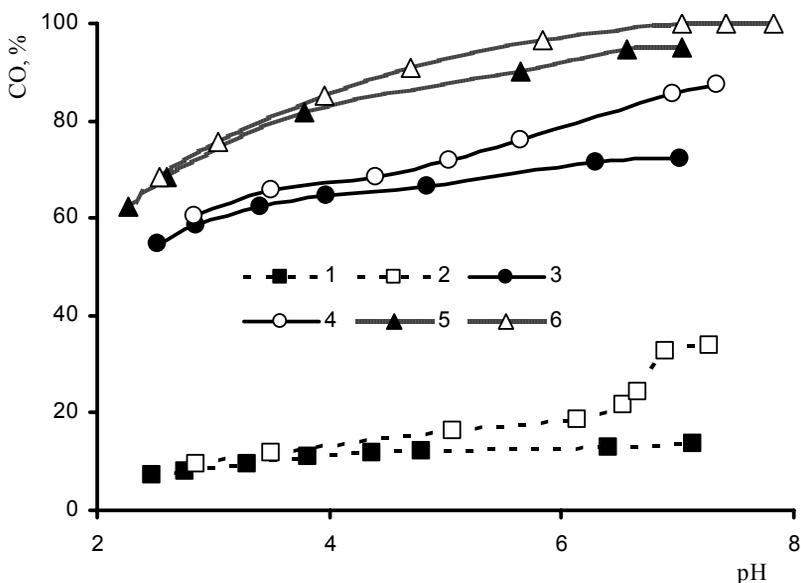


Рис.1. Влияние pH и ионной силы раствора на сорбцию ^{90}Sr монтмориллонитом природным (1,3,5) и модифицированным гидроксидами железа (2,4,6).
 $I = 0$ (5,6), $I = 0,01$ (3,4), $I = 0,1$ (1,2), $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$, $V_{\text{раствора}} = 50 \text{ мл}$,
 $m_{\text{сорбента}} = 0,1 \text{ г}$

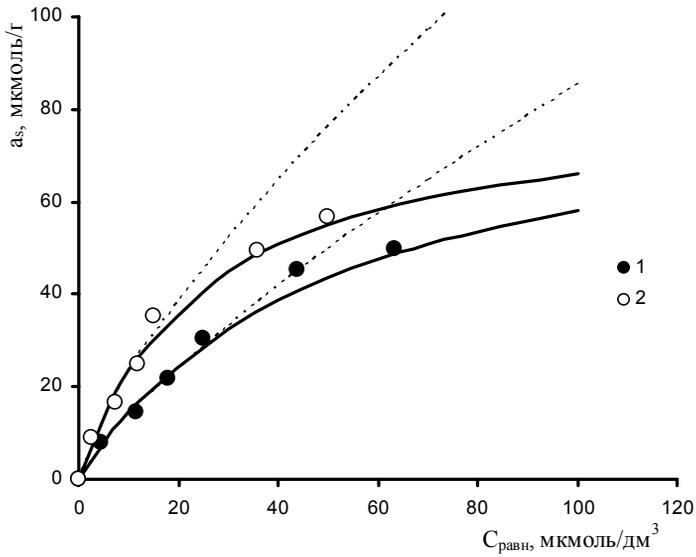


Рис.2. Изотермы сорбции Sr(II) на монтмориллоните природном (1) и модифицированном гидроксидами железа (2) (пунктир – изотермы рассчитанные по уравнению Фрейндлиха, сплошные линии – по уравнению Ленгмюра, точки – экспериментальные данные). $pH_0 = 5,0$; $I = 0,01$; $V_{\text{раствора}} = 50$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г

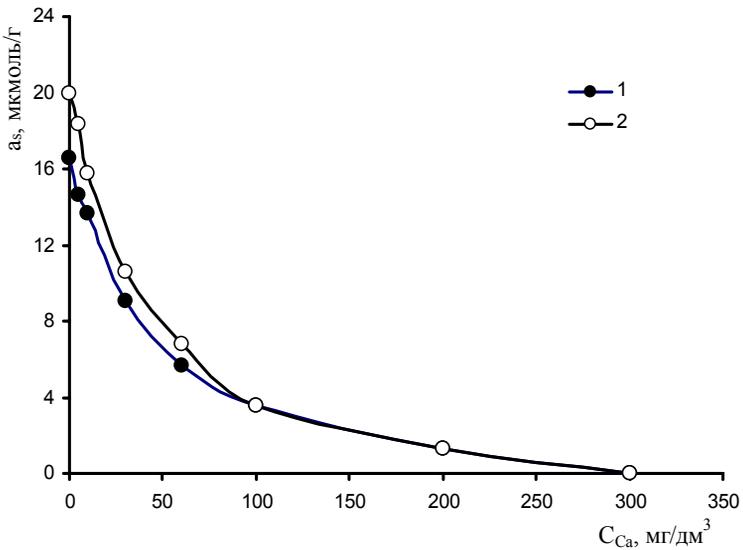


Рис.3. Влияние концентрации Ca^{2+} на сорбцию Sr(II) монтмориллонитом природным (1) и модифицированным гидроксидами железа (2). $pH_0 = 6,5$; $C_{Sr(II)} = 46,36$ мкмоль/дм³ ($A_{Sr-90} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³); $I = 0,01$; $V_{\text{раствора}} = 50$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г

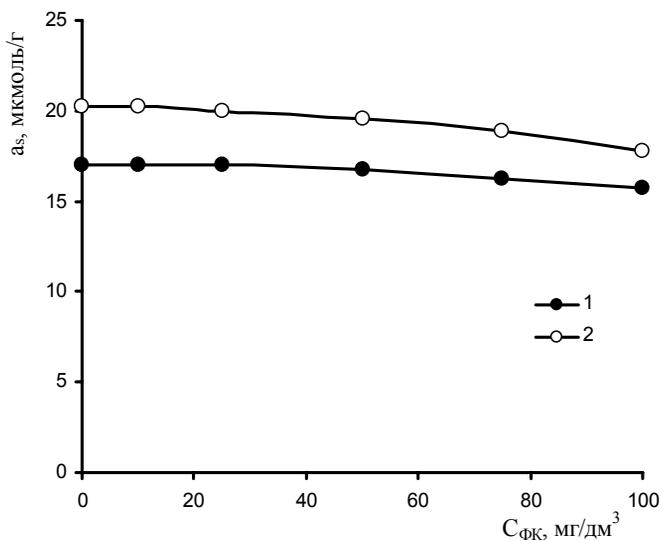


Рис.4. Влияние концентрации ФК на сорбцию Sr(II) монтмориллонитом природным (1) и модифицированным гидроксидами железа (2). $pH_0 = 6,5$; $C_{\text{Sr}} = 46,36$ мкмоль/дм³ ($A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³); $I = 0,01$; $V_{\text{раствора}} = 50$ мл, $m_{\text{сорбента}} = 0,1$ г

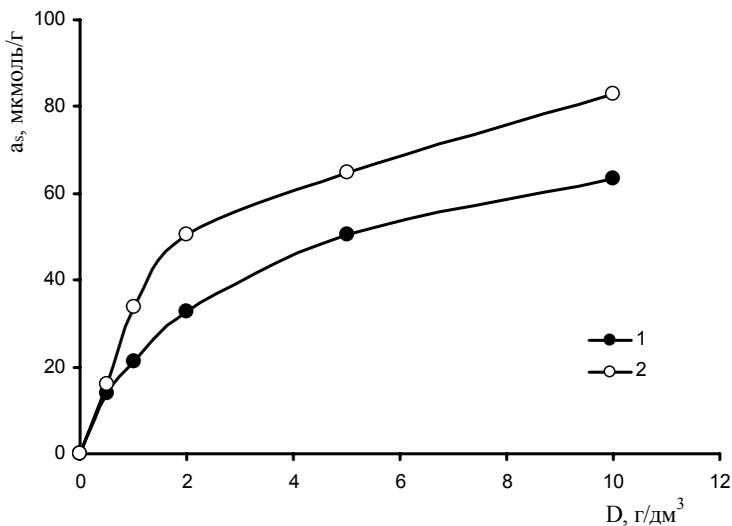


Рис.5. Влияние дозы сорбента на степень очистки водного раствора от ⁹⁰Sr монтмориллонитом природным (1) и модифицированным гидроксидами железа (2). $pH_0 = 7,2$; $A_{\text{Sr-90}} = 5 \cdot 10^3$ Бк/дм³; $V_{\text{раствора}} = 50$ мл

ЛИТЕРАТУРА

1. Собонович Э. В., Бондаренко Г.Н., Ольховик Ю.А. и др. Радиохимия в зоне влияния ЧАЭС. – К.: Наукова думка. – 1992. – 148с.
2. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Спасенова Л.Н. Влияние гуминовых веществ на сорбцию цезия-137 минеральными компонентами почв // Радиохимия. – 2000. – Т.42, № 1. – С. 92-96.
3. Павлоцкая Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. – М.: Атомиздат. – 1974. – 216 с.
4. Кузнецов В.А. Исследование сорбционных свойств гидроксидов железа, марганца, титана, алюминия и кремния по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs // Радиохимия. – 2000. – Т. 42, № 2. – С. 154-157.
5. Tits J., Wieland E., Muller C.J. [et. all.] Strontium binding by calcium silicate hydrates // J. of Colloid and Interface Sci. – 2006. – V. 300, № 1. – P.78-87.
6. Nita Sahai, Susan A. Carroll, Sarah Roberts, Peggy A. O'Day X-Ray Absorption Spectroscopy of Strontium (II) Coordination: II. Sorption and Precipitation at Kaolinite, Amorphous Silica, and Goethite Surfaces // J. of Colloid and Interface Sci. – 2000. – V. 222, № 2. – P. 198-212.
7. Третьяков С.Я. Изучение сорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs на природных сорбентах в модельных экосистемах // Радиохимия. – 2002. – Т. 44, № 1. – С. 89-91.
8. Пшинко Г.Н., Тимошенко Т.Г., Корнилович Б.Ю., Терликовский Е.В. Сорбционная очистка воды от ^{90}Sr и его иммобилизация в керамических матрицах // Химия и технология воды. – 2007. – Т.29, № 3. – С. 263-274.
9. Косоруков А.А., Корнилович Б.Ю., Надел Л.Г., Пшинко Г.Н., Спасенова Л.Н. Очистка радиоактивно загрязненных с использованием природных и механоактивированных сапонитовых и глауконитовых глин // Химия и технология воды. – 1998. – Т.20, № 3. – С. 289-295.