

Сорбция Cs(I) и Np(V) на глинах Острожанского месторождения (Беларусь)

© А. С. Семенкова^а, Т. Р. Полякова^а, Д. К. Короб^б, И. Ф. Серегина^а, И. В. Михеев^а,
В. В. Крупская^{а,в}, А. Ю. Романчук^{*а}, С. Н. Калмыков^а

^а Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1;
^{*e-mail: romanчук.anna@gmail.com}

^б Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси,
223063, Прилесье Луговослободского с/с Минского р-на Минской обл., д. 47/22

^в Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

Получена 29.01.2019, после доработки 13.02.2019, принята к публикации 20.02.2019

УДК 546.798.24

Изучено сорбционное поведение Np(V) и Cs(I) на природной и кислотнo-обработанной бентонитоподобной глине месторождения Острожанское (Беларусь) в широком диапазоне концентраций радионуклида и значений pH суспензии. Показано, что для обоих радионуклидов сорбционное равновесие достигается в течение первых минут взаимодействия. Сорбционное поведение на глине до и после обработки различается мало. На основании экспериментальных данных проведено термодинамическое моделирование сорбции Cs(I) и Np(V) на исследуемых глинах.

Ключевые слова: нептуний, цезий, сорбция, ионный обмен, монтмориллонит, каолинит, иллит.

DOI: 10.1134/S0033831119050137

Развитие ядерной промышленности в XX веке привело к локальному загрязнению ряда территорий техногенными радионуклидами. Радиоактивные загрязнения при авариях на ПО «Маяк» [1, 2] Чернобыльской АЭС [3, 4] и АЭС Фукусима [5–7], а также во время испытаний ядерного оружия [8] привели к высвобождению значительных количеств радионуклидов в окружающую среду. Кроме того, в ряде стран накопилось большое количество радиоактивных отходов (РАО) и остро стоит проблема безопасного их хранения. Глинистые минералы широко распространены в окружающей среде, а также являются одними из наиболее перспективных материалов для создания инженерных барьеров при изоляции РАО. Характеристики глинистых материалов (состав, размер частиц, примеси и т.д.) значительно влияют на сорбцию радионуклидов. Поэтому для создания надежной модели для прогнозирования миграционного поведения радионуклидов необходима информация о точных механизмах взаимодействия. Понимание миграционного поведения радионуклидов также требуется для разработки стратегий реабилитации загрязненных территорий.

В настоящее время в Республике Беларусь осуществляется строительство атомной электростанции (БелАЭС), первый энергоблок которой будет введен в эксплуатацию в 2019, второй – в 2020 г. В связи с предстоящей эксплуатацией БелАЭС особую актуальность приобретает проблема образования и накопления РАО и отработанного ядерного топлива (ОЯТ), представляющих потенциальную опасность для человека и окружающей среды.

Система обращения с РАО на БелАЭС регулируется постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 02.06.2015 N 460 «Об утверждении Стратегии обращения с радиоактивными отходами Белорусской атомной электростанции», согласно которому долговременная безопасность системы захоронения РАО должна обеспечиваться реализацией принципа многобарьерности, основанного на применении системы барьеров (естественных и инженерных) на пути распространения ионизирующего излучения и радиоактивных веществ в окружающую среду.

Таким образом, для решения проблемы безопасного обращения с РАО и ОЯТ вблизи строящейся БелАЭС планируется строительство ПЗРО согласно концепции мультибарьерной системы защиты. При создании системы инженерных барьеров возникает потребность в больших объемах различных буферных и засыпочных материалов. В связи с высокой стоимостью импортных материалов, а также с учетом существенных затрат на их транспортировку для создания системы инженерных барьеров ПЗРО в Беларуси целесообразно использовать местные минеральные ресурсы.

Целью данной работы является установление закономерностей взаимодействия различных радионуклидов с бентонитоподобными глинами месторождения Острожанское Гомельской области Республики Беларусь и оценка возможности их использования в качестве инженерных барьеров ПЗРО. На основании экспериментальных данных проводилось моделирование кривых сорбции Cs(I) и Np(V) на образцах природной и модифицированной бентонитовой глины

указанного месторождения. В условиях окружающей среды цезий присутствует в форме моновалентного катиона Cs^+ , что обуславливает его высокую растворимость и миграционную подвижность. Нептуний представляет интерес из-за длительного периода полураспада [$T_{1/2}({}^{237}\text{Np}) = 2.13 \cdot 10^6$ лет] и связанной с ним высокой радиотоксичностью, а также высокой мобильностью в форме Np(V) .

Экспериментальная часть

В работе использованы образцы бентонитоподобных глин месторождения Острожанское Гомельской области. Образцы природной (БГ-И) и модифицированной глины (БГ-Н) были использованы для моделирования инволюционных процессов, протекающих в системе инженерный барьер ПЗРО (подземное захоронение радиоактивных отходов)—грунтовые воды в долгосрочной перспективе. В случае возникновения протечек для моделирования воздействия отходов (влияния сильноокислой среды) на глинистый барьер использовали образец кислотномодифицированной глины (БГ-Н).

Исходный образец глины сушили в сушильном шкафу при температуре 40°C до постоянной массы и измельчали на планетарной шаровой мельнице РМ Retsch 100 с выделением фракции менее 0.63 мм на аналитической просеивающей машине Retsch AS-200. Часть образца обрабатывали 10%-ным раствором HCl при температуре 80 – 90°C в течение 3 ч (образец БГ-Н). Полученный образец промывали в течение 5 сут дистиллированной водой методом декантации при постоянном контроле значений рН и общего солесодержания водных вытяжек, а затем сушили до воздушно-сухого состояния при 100 – 115°C и измельчали с последующим отбором фракции с размером частиц менее 250 мкм.

Для данных образцов глины определяли основные физико-химические характеристики. Удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ (ASAP, 2010N, Micromeritics). Минеральный состав образцов глин определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью дифрактометра Ultima-IV (Rigaku). Емкость катионного обмена (ЕКО) определяли по адсорбции метиленового голубого согласно методике ГОСТ 28.177–89. Состав обменного катионного комплекса определяли путем вытеснения раствором 0.1 моль/л ацетата аммония (сумма основных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}) [9]. Для этих измерений 0.1 г каждого образца глины смешивали с 20 мл раствора NH_4Ac . После одной недели перемешивания образцы отделяли центрифугированием при $40000g$ в течение 30 мин. Содержание Na , K , Mg , Ca в маточном растворе определяли методами атомно-эмиссионной спектроскопии (ИСП-АЭС, прибор 720-ES, Agilent Technologies, США) и масс-

спектрометрии (МС-ИСП, квадрупольный масс-спектрометр Agilent 7500С, Agilent Technologies, Япония). Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения ICP-MS Chem-Station (версия G1834В).

Сорбционные эксперименты проводили в среде 0.01 моль/л NaClO_4 при соотношении твердой фазы к раствору 1 г/л в случае Cs и 0.5 г/л в случае Np при комнатной температуре в диапазоне рН 2.0 – 10.5 . Исследовали диапазон концентраций Cs от 10^{-9} до 10^{-6} моль/л (для получения необходимой концентрации цезия к раствору метки ${}^{137}\text{Cs}$ добавляли необходимое количество стабильного CsCl). Для Np исследуемый диапазон составил 10^{-14} – 10^{-6} моль/л. При работе со следовыми концентрациями использовали короткоживущий ${}^{239}\text{Np(V)}$, отделенный от материнского ${}^{243}\text{Am}$ методом жидкостной экстракции по методике, приведенной в работах [10]. Для образцов с содержанием металла 10^{-6} моль/л применяли долгоживущий изотоп ${}^{237}\text{Np}$ ($T_{1/2} = 2.13 \cdot 10^6$ лет). Значение рН устанавливали добавлением небольших количеств разбавленных растворов NaOH или HClO_4 . После уравнивания измеряли равновесное значение рН образцов, которое использовали в дальнейших расчетах. Раствор отделяли от твердой фазы центрифугированием при $40000g$ в течение 15 мин (Allegra 64R, Beckman Coulter). Отделенный раствор измеряли методом жидкостно-сцинтилляционной спектроскопии (Quantulus-1220, Perkin Elmer). Для построения изотерм сорбции готовили образцы в широком диапазоне концентраций Cs по методике, приведенной выше. Для образцов исходной глины (БГ-И) поддерживали значение рН 8.5 ± 0.1 , а для глины, подвергшейся кислотной обработке (БГ-Н), – рН 9.2 ± 0.1 .

Моделирование сорбции Cs(I) и Np(V) на глинистых минералах проводили с помощью программы PHREEQC [11].

Результаты и обсуждение

Характеристика образцов глин

На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы изученных образцов глин. Межплоскостное расстояние (001) монтмориллонита исходной глины составляет 14.2 \AA , что может свидетельствовать о смешанном (преимущественно Ca-Mg) поглощенном комплексе. Данные химического анализа поглощенного комплекса подтверждают этот вывод (табл. 1). Обработка кислотой приводит к значительному преобразованию структуры монтмориллонита, при этом другие минералы остаются практически неизменными. На рис. 1 отчетливо видно, что изменения интенсивности и положения рефлексов наблюдаются только для монтмориллонита. В резуль-

Таблица 1. Характеристики глин БГ-И и БГ-Н

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	ЕКО, мкмоль/100 г (по метиленовому голубому)	Обменный комплекс, мкмоль/г (экстракция NH ₄ Ac)	Состав, мас%
БГ-И	77	43	Na ⁺ 9.5, Mg ²⁺ 89.7, K ⁺ 17.3, Ca ²⁺ 215.6	Монтмориллонит 52, кварц 20, каолинит 10, иллит 9, микроклин 5, альбит 3, кальцит 1
БГ-Н	178	21	Na ⁺ 0.9, Mg ²⁺ 8.8, K ⁺ 13.1, Ca ²⁺ 2.0	БГ-И, обработанная 10% HCl

тате кислотной модификации происходит вымывание межслоевых и октаэдрических катионов [12–15], способствующее уменьшению заряда слоя и снижению емкости катионного обмена, в том числе и по отношению к Cs. Вымывание межслоевых катионов отчетливо прослеживается по уменьшению содержания Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺ в составе обменного комплекса (табл. 1).

Частичная деструкция октаэдрических сеток и нарушение взаимодействия между собой октаэдрических и тетраэдрических сеток проявляются в виде значительного снижения интенсивности базального рефлекса (001). Снижение межплоскостного расстояния с 14.3 до 13.3 Å может являться результатом частичного протонирования межслоевого пространства. Вымывание катионов, как межслоевых, так и октаэдрических, нарушение взаимодействия кристаллитов и микроагрегатов монтмориллонита между собой в результате обработки кислотой приводят к увеличению микропористости и, как следствие, к значительному увеличению удельной поверхности с 77 до 178 м²/г. Результаты количественного анализа природных глин приведены в табл. 1.

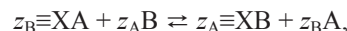
Исходя из минерального состава и показателей поверхностных свойств бентонитоподобные глины месторождения Острожанское Гомельской области могут быть использованы в качестве компонента инженерного барьера ПЗРО, а образец БГ-Н может

быть использован для моделирования процессов, протекающих в системе инженерный барьер ПЗРО–грунтовые воды в долгосрочной перспективе.

Исследование сорбции Cs(I)

Эксперименты по изучению кинетики сорбции Cs⁺ были проведены при концентрациях 10⁻⁹ и 10⁻⁶ моль/л (рис. 2). Результаты показывают, что сорбция происходит в первые минуты взаимодействия, а в течение 2 ч сорбция Cs⁺ достигает состояния подвижного равновесия. Наблюдается практически одновременное достижение равновесия в системах с образцами исходной и обработанной глин (БГ-И и БГ-Н). Можно сделать вывод о незначительном влиянии кислотной обработки глины на скорость достижения равновесия. По прошествии большого промежутка времени (от 2 до 4 недель) величины сорбции для обеих концентраций Cs изменяются незначительно, что свидетельствует об отсутствии более медленных процессов. Как показано в работе [16], присутствие различных примесей, например иллита, может приводить к длительному установлению равновесия (в течение недели), однако в данном случае такого эффекта не наблюдалось.

На рис. 3 приведены зависимости сорбции Cs⁺ от pH на образцах глин БГ-И и БГ-Н при различных концентрациях металла. При обеих концентрациях зависимость сорбции от pH слабая, что подтверждает, что взаимодействие происходит по механизму ионного обмена. Известно [17, 18], что сорбция Cs происходит по механизму ионного обмена и может быть описана следующим образом:



где $\equiv X$ – ионообменный центр на поверхности, А и В – катионы с зарядами z_A и z_B соответственно.

Увеличение общей концентрации заметно снижает сорбцию, что говорит о достижении частичного насыщения поверхности исследуемых образцов глин при [Cs] = 10⁻⁶ моль/л. При следовой концентрации Cs (10⁻⁹ моль/л) сорбция практически количественная и слабо зависит от pH, что свидетельствует об ионообменном механизме взаимодействия. Снижение сорбции Cs при [Cs] = 10⁻⁶ моль/л и pH ниже 4 может быть объяснено как конкуренцией между ио-

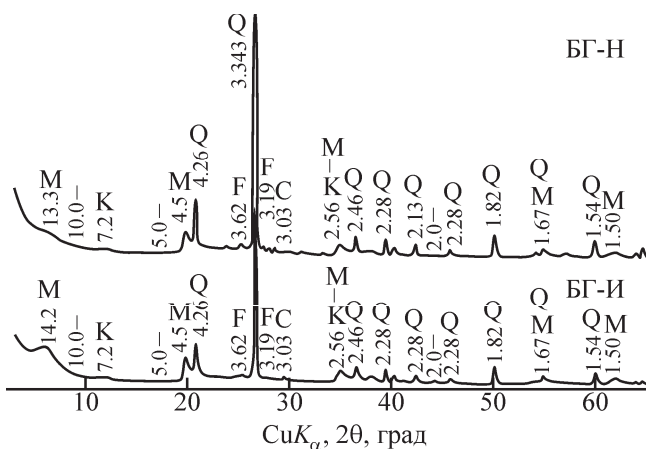


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов природных (БГ-И) и кислотно-модифицированных (БГ-Н) глин. Межплоскостные расстояния даны в ангстремах. Индикаторы рефлексов отдельных минеральных фаз: М – монтмориллонит, К – иллит, К – каолинит, Q – кварц, F – полевые шпаты, С – кальцит.

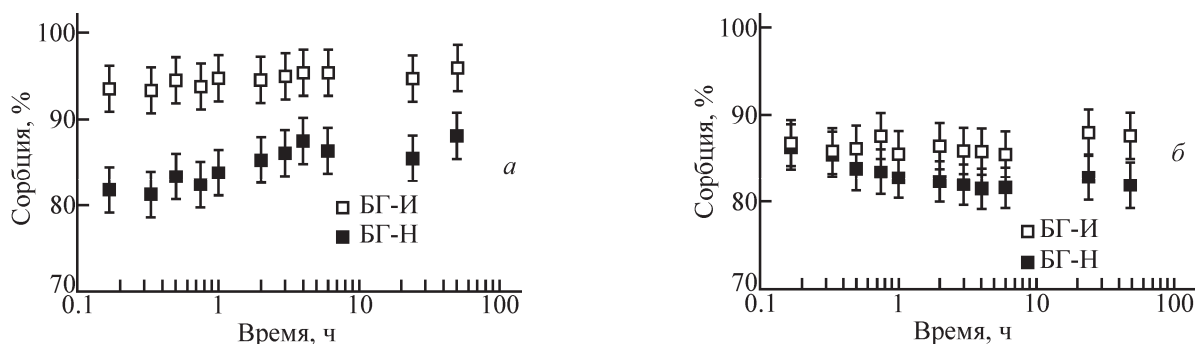


Рис. 2. Кинетика сорбции Cs^+ при 10^{-9} (а, pH 8.2 ± 0.2) и 10^{-6} моль/л (б, pH 9.5 ± 0.2) на образцах глин БГ-И и БГ-Н. $I = 0.01$ моль/л NaClO_4 , [глина] = 1 г/л; то же на рис. 3, 4.

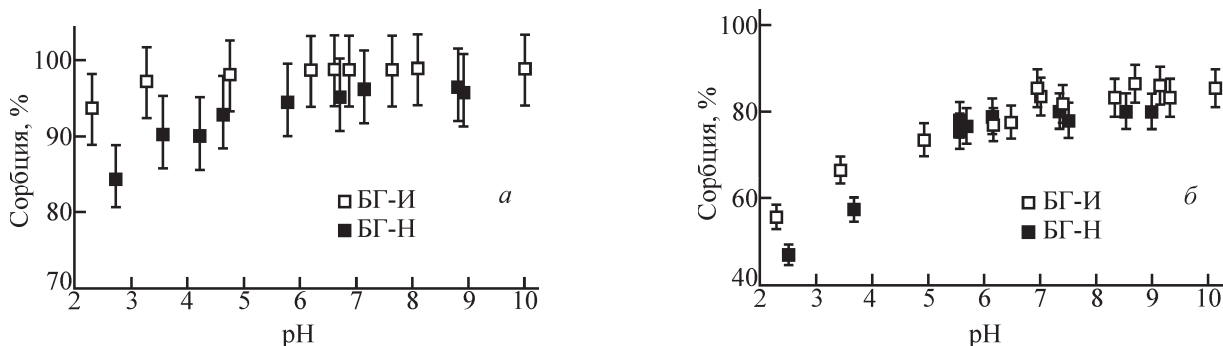


Рис. 3. Зависимости сорбции Cs^+ от pH на образцах глин БГ-И и БГ-Н при $[\text{Cs}] = 10^{-9}$ (а) и 10^{-6} моль/л (б).

нами Cs^+ и H^+ , так и (в большей степени) понижением заряда слоя за счет частичного вымывания октаэдрических катионов при растворении глин [13, 14, 19]. Зависимости сорбции для образцов БГ-И и БГ-Н при обеих исследуемых концентрациях практически совпадают (рис. 3). Это свидетельствует об отсутствии существенного влияния кислотной обработки на сорбцию Cs в рассматриваемых концентрациях.

На рис. 4 представлены изотермы сорбции цезия на образцах БГ-И и БГ-Н. Сорбция Cs^+ на монтмориллоните является нелинейной: при низкой концентрации Cs^+ значения K_d значительно выше, чем при высоких концентрациях Cs^+ . Ранее, было показано, что на глинистых минералах существуют различные типы сорбционных центров по отношению к Cs, которые отличаются силой связывания радионуклида и общим количеством [18, 19]. При низкой концентрации Cs^+ преобладает сорбция на высокоселективных сорбционных центрах первого типа (Т1). Эти участки имеют очень небольшую концентрацию, но они особенно селективны для катионов, таких как K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ . При повышении содержания Cs^+ сорбция происходит на участках с более высокой плотностью, но меньшей селективностью (Т2), поэтому коэффициенты распределения Cs уменьшаются и наблюдается перегиб на изотерме сорбции. В случае иллита в литературе зачастую выделяют также сорбционные центра третьего типа (Т3). В данной работе была использована предложенная ранее термодинамическая модель сорбции Cs на

монтмориллоните, каолините и иллите [20] (табл. 2). Суммарная сорбция на всех трех глинистых минералах адекватно описывает полученные экспериментальные данные (рис. 4).

Как и в случае кинетических экспериментов, различие между сорбцией на исходной глине и глине после кислотной обработки крайне мало.

Исследование сорбции Np(V)

Аналогично цезию, кинетика сорбции Np(V) на исследованных образцах достаточно быстро (в течение 1 ч) достигает подвижного равновесия (рис. 5). Сильные изменения величины сорбции в течение

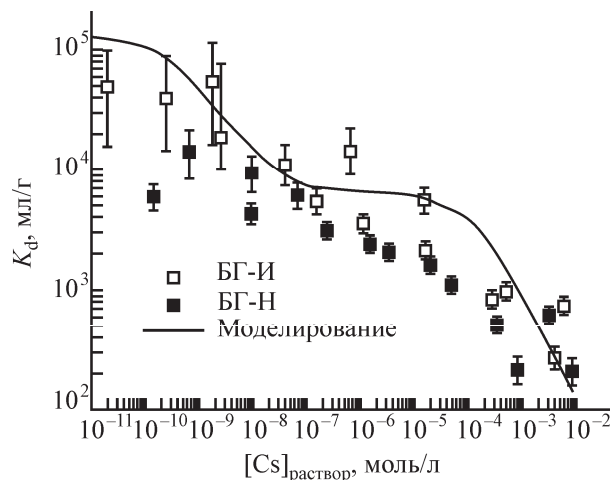
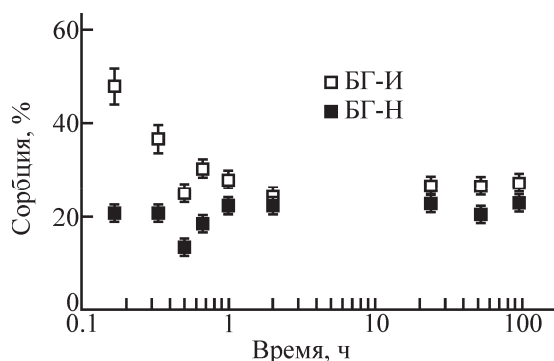
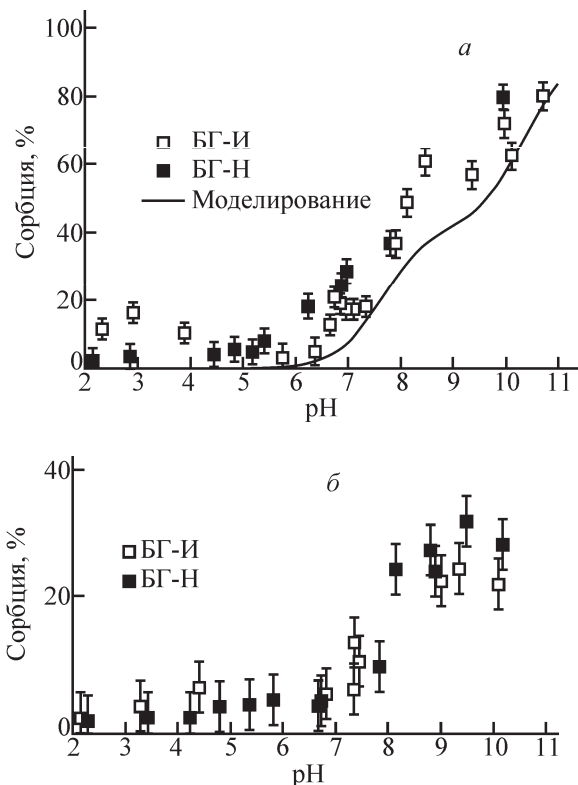


Рис. 4. Изотерма сорбции Cs на образцах БГ-И и БГ-Н.

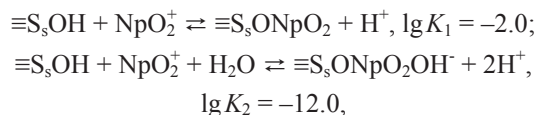
Таблица 2. Параметры, использованные для термодинамического описания сорбции цезия по реакции $\text{Cs}^+ + \text{NaX} \rightleftharpoons \text{CsX} + \text{Na}^+$ [19]

Тип центра	Монтмориллонит		Каолинит		Иллит	
	$\lg K$	[центр], мкмоль/м ²	$\lg K$	[центр], мкмоль/м ²	$\lg K$	[центр], мкмоль/м ²
T1	7.59	$7 \cdot 10^{-4}$	5.50	$5 \cdot 10^{-4}$	6.90	$6 \cdot 10^{-3}$
T2	1.68	30.91	2.10	1.99	3.10	0.504
T3	–	–	–	–	1.75	2.016

первого часа, в том числе ее уменьшение, связаны с изменением pH, который в случае Np(V) (в отличие от Cs) сильно влияет на сорбцию (рис. 6). Такое поведение связано с тем, что по механизму сорбции Np отличается от Cs. Ранее было показано, что при

**Рис. 5.** Кинетика сорбции Np(V) на образцах глин БГ-И и БГ-Н. $I = 0.01$ моль/л, [глина] = 0.5 г/л, [Np(V)] = 10^{-6} моль/л, pH 5.0 ± 0.2 .**Рис. 6.** Зависимости сорбции Np(V) от pH на образцах глин БГ-И и БГ-Н при [Np(V)] = 10^{-14} (а) и 10^{-6} моль/л (б). $I = 0.01$ моль/л NaClO₄, [глина] = 0.5 г/л.

pH > 4 основным механизмом взаимодействия Np(V) с глинистыми минералами является образование внутрисферных комплексов с функциональными группами, располагающимися на ребрах алюмосиликатных плоскостей (так называемые краевые центры) [21–23]. Сорбционные свойства краевых центров для различных глинистых минералов крайне схожи. Поэтому для описания экспериментальных данных при следовых концентрациях Np(V) была использована модель, описывающая сорбцию радионуклида на монтмориллоните [24] и учитывающая следующие две реакции:



где $\equiv \text{S}_s\text{OH}$ – краевые «сильные» сорбционные центры. Полученное моделирование хорошо согласуется с экспериментальными данными, что доказывает предложенный механизм взаимодействия.

Аналогично сорбции Cs кислотная обработка глины не привела к значительному ухудшению сорбции Np. Несмотря на значительные отличия площади поверхности ($77 \text{ м}^2/\text{г}$ для БГ-И и $178 \text{ м}^2/\text{г}$ для БГ-Н, табл. 1), ее влияние на сорбцию Np неочевидно.

При повышении концентрации Np(V) до 10^{-6} моль/л сорбция на обоих образцах глин уменьшается. Термодинамическое описание сорбции в данном концентрационном диапазоне на сегодняшний день является затруднительным.

В целом полученные результаты показывают, что бентонитоподобные глины Острожанского месторождения имеют высокую сорбционную способность по отношению к Cs(I) и более низкую – к Np(V). Важно, что даже частичное разрушение структуры монтмориллонита при кислотном воздействии, имитирующем среду отходов, не привело к заметному ухудшению сорбционных свойств глин. Проведенное термодинамическое моделирование сорбции исследуемых глин может быть использовано для прогнозного моделирования миграции радионуклидов в условиях ПЗРО.

Сорбционные эксперименты и их моделирование выполнены при поддержке РФФИ (проект N 17-53-04049). Минералогические исследования образцов

также выполнены при поддержке РФФИ (проект N 18-29-12115). Авторы признательны С. А. Гариной и С. В. Закусину за содействие в проведении минералогических исследований. Экспериментальные исследования при помощи рентгеновского дифрактометра Ultima-IV, Rigaku выполнены на оборудовании, приобретенном за счет Программы развития МГУ имени М. В. Ломоносова. Определение содержания щелочных и щелочноземельных элементов при экстракции ацетатом аммония выполнены при частичной финансовой поддержке Программы президиума РАН N 36.

Список литературы

- [1] *Kryshev I. I., Romanov G. N., Sazykina T. G. et al. // Health Phys.* 1998. Vol. 74. P. 687–967.
- [2] *Shutov V. N., Travnikova I. G., Bruk G. Ya. et al. // J. Environ. Radioact.* 2002. Vol. 61. P. 91–109.
- [3] *Lux D., Kammerer L., Rühm W., Wirth E. // Sci. Total Environ.* 1995. Vol. 173–174. P. 375–384.
- [4] *Malek M., Hinton T., Webb S. // J. Environ. Radioact.* 2002. Vol. 58. P. 129–141.
- [5] *Buesseler K., Aoyama M., Fukasawa M. // Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45. P. 9931–9935.
- [6] *Chino M., Nakayama H., Nagai H. et al. // J. Nucl. Sci. Technol.* 2011. Vol. 48. P. 1129–1134.
- [7] *Mukai H., Hirose A., Motai S. et al. // Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 21543.
- [8] *Aoyama M., Hirose K. // J. Environ. Monit.* 2006. Vol. 8. P. 431–439.
- [9] *Kyllonen J., Hakanen M., Lindberg A. et al. // Radiochim. Acta.* 2014. Vol. 102. P. 919–929.
- [10] *Sill C. W. // Anal. Chem.* 1966. Vol. 38. P. 802–804.
- [11] *Parkhurst D. L.* Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations // US Geological Survey Techniques and Methods. 2013.
- [12] *Komadel P. // Appl. Clay Sci.* 2016. Vol. 131. P. 84–99.
- [13] *Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Tyupina E. A. et al. // Geochem. Int.* 2019. Vol. 57, N 3. P. 314–330.
- [14] *Krupskaya V. V., Zakusin S. V., Tyupina E. A. et al. // Minerals.* 2017. Vol. 49. P. 1–15.
- [15] *Pentrák M. et al. // Appl. Clay Sci.* 2018. Vol. 163. P. 204–213.
- [16] *Cornell R. M. // J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1993. Vol. 171. P. 483–500.
- [17] *Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. Vol. 128. P. 266–277.
- [18] *Fuller A. J., Shaw S., Peacock C. L. et al. // Appl. Geochem.* 2014. Vol. 40. P. 32–42.
- [19] *Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M. H. // Clays Clay Miner.* 1999. Vol. 63. P. 3217–3227.
- [20] *Missana T., García-Gutiérrez M., Benedicto A. et al. // Appl. Geochem.* 2014. Vol. 49. P. 95–102.
- [21] *Benedicto A., Begg J. D., Zhao P. et al. // Appl. Geochem.* 2014. Vol. 47. P. 177–185.
- [22] *Zavarin M., Powell B. A., Bourbin M. et al. // Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46. P. 2692–2698.
- [23] *Semenkova A. S., Romanchuk A. Y., Krupskaya V. V. et al. // Appl. Geochem.* 2018. Vol. 92. P. 1–8.
- [24] *Bradbury M. H., Baeyens B. // Radiochim. Acta.* 2006. Vol. 625. P. 619–625.