

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В.ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Семенкова Анна Сергеевна

**Сорбция Cs(I), Eu(III), Np(V) на глинах различного
минерального состава**

02.00.14 – радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва –2019

Работа выполнена на кафедре радиохимии химического факультета
Федерального бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова».

Научный руководитель

***Калмыков Степан Николаевич** – доктор
химических наук, член-корреспондент РАН*

Официальные оппоненты

***Новиков Александр Павлович** – доктор
химических наук, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук, заведующий
лабораторией*

***Милютин Виталий Витальевич** – доктор
химических наук, Институт физической
химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук, заведующий
лабораторией*

***Воронина Анна Владимировна** – кандидат
химических наук, доцент, Федеральное
государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина», заведующий
кафедрой*

Защита диссертации состоится «11» декабря 2019 г. в 13 часов на заседании диссертационного совета МГУ.02.11 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы дом 1 строение 10, кафедра радиохимии, аудитория 308.

E-mail: semenkova.radiochem@gmail.com (А.С. Семенкова, соискатель),
severin@radio.chem.msu.ru (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.02.11)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/248106356/>

Автореферат разослан «__» _____ 20__ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.02.11,
кандидат химических наук

А.В. Северин

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Актуальной проблемой ядерной энергетики является изоляция от биосферы радиоактивных отходов (РАО) различного состава. Объем накопленных к настоящему времени только высокоактивных отходов в России оценивается более чем 4800 м³. В соответствии с требованиями радиационной безопасности и международными нормами обращения с РАО, при их геологической изоляции требуется создание мультибарьерной системы безопасности. Одним из наиболее перспективных компонентов инженерных барьеров считаются бентонитовые глины (бентониты). Благодаря высоким сорбционным свойствам и низкой водопроницаемости бентонитов их использование в составе барьеров может предотвратить поступление радионуклидов в подземные воды и биосферу. Основными компонентами бентонитовых глин являются минералы групп смектита, иллита и каолинита. Кроме того, глинистые минералы являются компонентами многих типов почв. По этой причине исследование закономерностей взаимодействия радионуклидов с ними актуальны при прогнозировании распространения загрязнителей в окружающей среде при различных авариях на предприятиях ядерного-топливного цикла.

Для оценки способности различных бентонитовых глин удерживать радионуклиды необходима информация о механизмах химических реакций на границе раздела минерал / вода, протекающих в широком диапазоне условий окружающей среды, и физико-химических формах радионуклидов. Сложность изучения данной системы обусловлена в том числе неоднородностью и многокомпонентностью, как бентонита, так и водного раствора. Желательным экономическим фактором, определяющим использование глин в качестве компонентов барьеров безопасности, является наличие и использование местных источников сырья.

В долгосрочной перспективе основными дозообразующими компонентами РАО будут долгоживущие радионуклиды, в том числе ²³⁷Np, ^{241,243}Am (химическим аналогом которого является Eu), а также ¹³⁵Cs. Данные радионуклиды характеризуются высокой миграционной способностью и радиотоксичностью. Сложность изучения поведения нептуния обусловлена существованием его в различных физико-химических формах. Несмотря на то, что в восстановительных, бескислородных условиях глубинных подземных хранилищ РАО прогнозируется существование нептуния преимущественно в форме Np(IV), возможно его окисление до Np(V), который обладает существенно большей подвижностью. По этой причине именно пентавалентный нептуний был выбран в качестве одного из сорбатов.

Целью данной работы стало установление основных характеристик системы бентонитовая глина / вода, определяющих сорбцию Cs(I), Np(V) и Eu(III).

Задачи исследования:

- Установление влияния pH и ионной силы раствора, концентрации радионуклидов на сорбцию Cs(I), Np(V) и Eu(III) на глинах различного минерального состава;
- Установление влияния минерального состава глин, наличие в них примесей, а также состава водного раствора на сорбцию Cs(I), Np(V) и Eu(III);
- Изучение обратимости сорбции радионуклидов на образцах глин группы смектита;
- Термодинамическое моделирование сорбции Cs(I), Np(V) и Eu(III) на исследованных образцах глин, включающее определение концентрации сорбционных центров и констант равновесия сорбционных реакций.

Научная новизна

1. Впервые на основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов были охарактеризованы сорбционные свойства образцов глин из месторождений Катч, 10Хутор, Динозавровое, Зырянское, Даш-Салахлинское, Осторжанское. Показано, что несмотря на близкий минеральный состав образцов сорбция Cs(I) значительно меняется в зависимости от месторождения глины. Впервые показано, что сорбция следовых концентраций Cs(I) коррелирует со степенью гетеровалентного замещения в тетраэдрической подрешетке смектита. Показано также, что сорбционная способность глин по отношению к Cs(I) не коррелирует с величиной ёмкости катионного обмена.
2. Впервые установлено значительное увеличение сорбции Np(V) и Eu(III) на образце глины, содержащей примесь гетита.
3. Предложены универсальные термодинамические модели, описывающие сорбцию исследованных катионов радионуклидов на различных глинах. Впервые установлено, что ионный обмен Eu(III) на минералах группы смектита определяет только один тип центров, для реакции взаимодействия с которым была рассчитана константа равновесия ($\lg K=1,7$). Определены константы равновесия сорбционных реакций Np(V) с сорбционными центрами глинистых минералов по механизму комплексообразования. Разработанный в работе термодинамический подход позволил численно охарактеризовать влияние конкурирующих катионов в растворе на сорбцию Cs(I) на глинистых минералах.
4. Показано, что в случае взаимодействия с глинистыми минералами по механизму комплексообразования с гидроксильными группами поверхности существует прямая корреляция между концентрацией сорбционных центров и удельной площадью поверхности образца.

Практическая значимость работы.

1. Были охарактеризованы сорбционные свойства глин промышленно разрабатываемых месторождений Катч, 10Хутор, Динозавровое, Зырянское, Даш-Салахлинское,

Осторжанское. Бентонитовые глины этих месторождений рассматриваются как кандидаты для создания барьеров безопасности при изоляции РАО.

2. Проведено термодинамическое моделирование сорбции на бентонитовых глинах в широком диапазоне экспериментальных условий. Предложенный подход может быть применен для прогнозного моделирования миграции радионуклидов на загрязненных территориях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальные результаты по сорбции Cs(I), Eu(III), Np(V) на образцах глин из различных месторождений, проведенные в широком диапазоне значений pH, ионной силы и концентрации радионуклидов.

2. Термодинамическая модель сорбции Cs(I), Eu(III), Np(V) на глинистых минералах групп смектита и каолинита.

3. Корреляция концентрации сорбционных центров глинистых минералов с удельной площадью поверхности образца и степенью гетеровалентных замещений в тетраэдрической подрешетке.

Апробация работы и публикации

Основное содержание работы изложено в 14 публикациях (из них 5 статей в международных рецензируемых научных журналах и 9 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях). Результаты диссертационной работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и российских научных конференциях: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (МГУ, 2019 г., 2018 г., 2017 г.); Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, Россия); International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere 2019 г. (Киото, Япония) и 2017 г. (Барселона, Испания).

Личный вклад автора заключается в критическом обзоре литературных данных; организации и проведении всех сорбционных экспериментов; подготовке для характеристики образцов глин и экспериментальных систем, а также интерпретации полученных результатов; анализе и обработке экспериментальных данных; термодинамическом моделировании сорбционных процессов; обобщении и систематизации результатов, подготовке основных публикаций по выполненной работе.

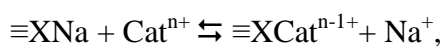
Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы. Материал диссертации изложен на 135 страницах, содержит 73 рисунка и 15 таблиц, в списке цитируемой литературы 180 наименований.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и поставленные задачи, показаны научная новизна работы и ее практическая значимость, апробация, структура и объем, публикации.

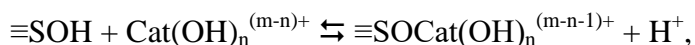
В обзоре литературы описаны имеющиеся в открытой литературе сведения о факторах, определяющих сорбцию Cs(I), Np(V) и Eu(III) на глинистых минералах, рассмотрены способы и подходы к описанию сорбционных реакций.

При рассмотрении сорбции радионуклидов на глинистых минералах в литературе выделяют два основных механизма связывания – образование внешне- и внутрисферных комплексов. Обычно слабый электростатический характер взаимодействия катиона с постоянно заряженными участками поверхностей делает это взаимодействие легко обратимым, кроме того, возникает сильная конкуренция с другими катионами. Подобное взаимодействие в ряде работ описано и как взаимодействие по механизму ионного обмена, и как формирование внешнесферных комплексов. В дальнейшем в данной работе для описания взаимодействия по такому механизму будет принят термин «ионный обмен». В целом уравнение реакции ионного обмена изучаемых систем может быть записано в следующем виде:



где $\equiv\text{X}$ – условное обозначение ионообменного центра, Cat^{n+} – катион.

Ранее было показано, что сильное взаимодействие с гидроксильной группой поверхности со значительным вкладом ионного или ковалентного взаимодействия приводит к образованию внутрисферных комплексов с частичной потерей гидратной оболочки иона металла [1]. В отличие от нечувствительного к изменению pH взаимодействия по механизму ионного обмена, образование внутрисферных комплексов происходит с амфотерными Al- и Si-содержащими группами, расположенных на краях слоев глинистых минералов (в дальнейшем краевые центры). В процессе изменения pH происходит протонирование/депротонирование этих групп, что приводит к изменению величины сорбции катионов. В дальнейшем в данной работе взаимодействие по такому механизму будет обозначено как «комплексообразование»:



где $\equiv\text{SOH}$ – краевой сорбционный центр глинистого минерала, Cat^{n+} – катион.

На сегодняшний день данные о термодинамическом описании сорбции катионов радионуклидов на различных глинистых минералах обрывочны и противоречивы. В работах используются отличные между собой подходы к описанию реакции сорбции. Также наблюдается разброс в значениях предложенных констант равновесия реакций. Все это

приводит к необходимости получения как новых экспериментальных данных, так и построения универсальной термодинамической модели, позволяющей адекватно описать поведение разных по химическим свойствам радионуклидов в широком диапазоне экспериментальных условий.

Экспериментальная часть работы содержит подробное описание методик определения характеристик глин, а также условий проведения сорбционных экспериментов, обработки экспериментальных данных. В сорбционных экспериментах были использованы радионуклиды ^{137}Cs , ^{152}Eu и $^{237,239}\text{Np}$.

Обсуждение результатов состоит из четырех глав, посвященных определению характеристик образцов глин и закономерностям сорбции на них Cs(I) , Np(V) , Eu(III) на них.

1. Характеризация исследованных образцов глин

В рамках данной работы исследованы образцы каолинита (с небольшими примесями монтмориллонита и иллита), глауконита, а также различных бентонитовых глин и их Na-форм. Были установлены минералогический и морфологический состав образцов, их удельная площадь поверхности, ёмкость катонного обмена (ЕКО), растворимость и т.д.

При взаимодействии глинистого минерала с водой возможно частичное вымывание катионов, присутствие которых в растворе оказывает влияние на сорбцию радионуклидов. В данной работе было определено содержание в растворе (среда 0,01 М NaClO_4) основных катионов – K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} и Al^{3+} в условиях, идентичных экспериментам по сорбции, что позволило оценить влияние указанного выше фактора.

Таблица 1. Основной минералогический состав и удельная площадь поверхности для исследованных в работе образцов глин

Образец	Месторождение (м-е)	Содержание основных минералов, масс. %			Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$
		Монтмориллонит	Каолинит	Гетит	
Каолинит	Коммерческий образец	4,5	76,2	-	6
Катч исходный	Катч, Индия	90,0	-	3	115
Катч очищенный		96,4	-	-	150
Na-форма ФЕБЕКС	Кортиджо Арчидона, Испания	86,8	-	-	63
Ca-форма ФЕБЕКС					45
Осторжанское	Осторжанское м-е, Республика Беларусь	52,0	10,0	-	77
Динозавровое ^а	Динозавровое м-е, Республика Казахстан	73,0	-	-	110
10Хутор	М-е 10Хутор, Хакассия, Россия	73,0	1,0	-	60
Даш-Салахлинское [2]	Даш-Салахлинское м-е, Азербайджан	74,0	-	-	67
Зырянское [2]	Зырянское м-е, Курганская обл., Россия	74,0	3,0	-	45
МХ-80 [3]	Вайоминг, США	80,0	0,7	-	30
Кунипия [4]	Ямагата, Япония	98,0		-	6,3

Важным отличием бентонита Катч, исследованного в работе, является содержание в нем 3% гетита ($\alpha\text{-FeOOH}$) согласно данным рентгено-флуоресцентного анализа и мессбауэровской спектроскопии. Для оценки влияния гетита на сорбцию радионуклидов, из бентонита Катч путем обработки восстановительным раствором была удалена примесь гетита. В результате очистки также произошло замещение межслоевых катионов монтмориллонита Ca^{2+} и Mg^{2+} на Na^+ .

Были приготовлены Cs-, Sr- и Eu-формы бентонита 10Хутор. В результате обработки полученных образцов 1 М раствором ацетата аммония, были определены концентрации вымываемых катионов Cs^+ , Sr^{2+} и Eu^{3+} , которые составили 782,3, 470,0 и 289,5 мкмоль/г, соответственно. Полученные данные (рисунок 1) свидетельствуют, что содержание сорбционных центров реакций ионного обмена катионов Cs^+ , Sr^{2+} , Eu^{3+} с учетом зарядовой компенсации совпадают.

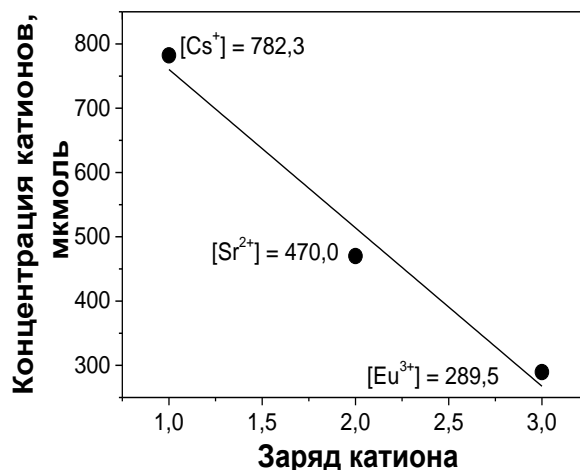


Рисунок 1. Зависимость концентрации вымываемых катионов из Cs-, Sr-и Eu-форм бентонита 10Хутор от заряда катиона ($R^2 = 0,98$).

2. Закономерности сорбции Cs(I) на различных глинистых минералах

Исследование кинетики сорбции на образцах глин показало, что при концентрациях Cs(I) 10^{-9} и 10^{-6} М подвижное равновесие достигается в течение первых 30 минут, далее существенных изменений сорбции в диапазоне 1-1200 часов не наблюдалось. На основании результатов исследований для достижения подвижного равновесия во всех последующих сорбционных экспериментах был выбран 24-часовой интервал.

На рисунке 2 в качестве примера представлены зависимости сорбции Cs(I) на очищенной глине Катч от pH при разных ионных силах. Видно, что сорбция слабо зависит от значения pH, только в области $\text{pH} < 4$ наблюдается снижение сорбции за счет конкуренции Cs^+ с H^+ . С ростом ионной силы раствора сорбция Cs(I) падает, что подтверждает, что взаимодействие Cs(I) происходит по механизму ионного обмена.

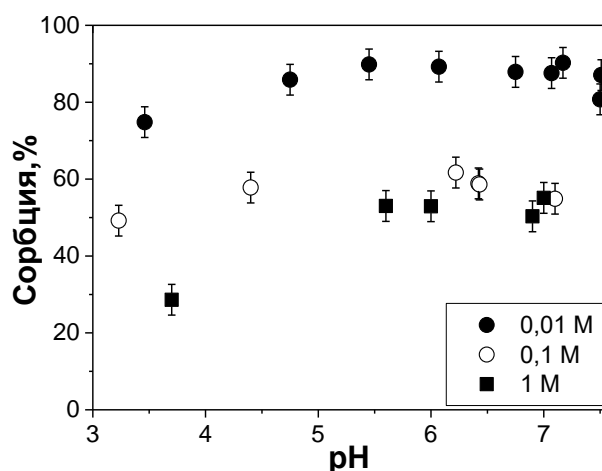


Рисунок 2. Зависимость сорбции Cs(I) от pH на очищенном образце Катч при разных ионных силах. ($[\text{Cs(I)}] = 10^{-9}$ М, [глины] = 1 г/л).

При увеличении концентрации цезия наблюдается снижение сорбции для всех исследуемых минералов: монтмориллонита и каолинита (рисунок 3). Такой эффект может быть связан с постепенным насыщением сорбционных центров при увеличении концентрации радионуклида. Более значительное снижение сорбции на каолините при повышении концентрации Cs(I) обусловлено невозможностью его связывания в межслоевом пространстве глинистого минерала.

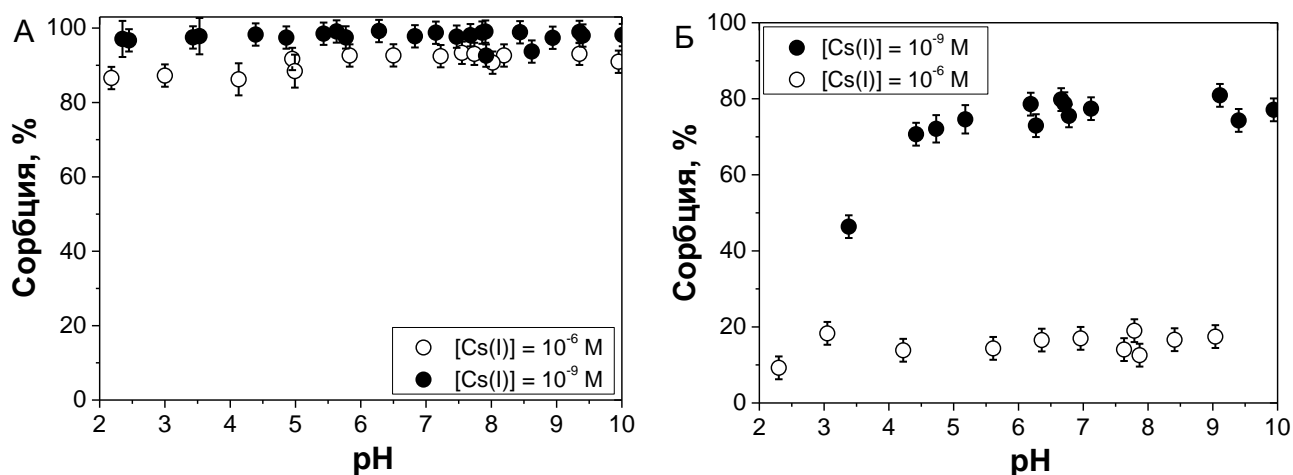


Рисунок 3. Зависимость сорбции Cs(I) при концентрациях 10^{-9} и 10^{-6} М от pH:
А – Na-форма ФЕБЕКС, Б – каолинит ([глины] = 1 г/л, I = 0,01 М NaClO₄).

В настоящей работе были исследованы сорбционные свойства образцов бентонитовых глин из различных месторождений по отношению к Cs(I). Для оценки отличий в концентрациях и типах сорбционных центров были построены зависимости коэффициента распределения (K_d) Cs(I) от его равновесной концентрации (рисунок 4). В диапазоне равновесных концентраций Cs(I) 10^{-12} – 10^{-8} М наблюдаются значительные различия в величинах K_d . При высоких концентрация цезия зависимости имеют схожий характер. Перегибы на зависимостях сорбции (рисунок 4) свидетельствует о существовании как минимум двух типов сорбционных центров. В диапазоне следовых концентраций цезия происходит его связывание с высокоселективными сорбционными центрами (тип 1). С ростом концентрации катиона происходит насыщение центров типа 1, и в процессе сорбции начинают участвовать менее селективные центры, количество которых на несколько порядков выше. Положение конца плато на изотерме соответствует общей концентрации сорбционных центров данного типа. Таким образом, несмотря на схожий минеральный состав, бентониты различных месторождений отличаются по своим сорбционным характеристикам по отношению к цезию.

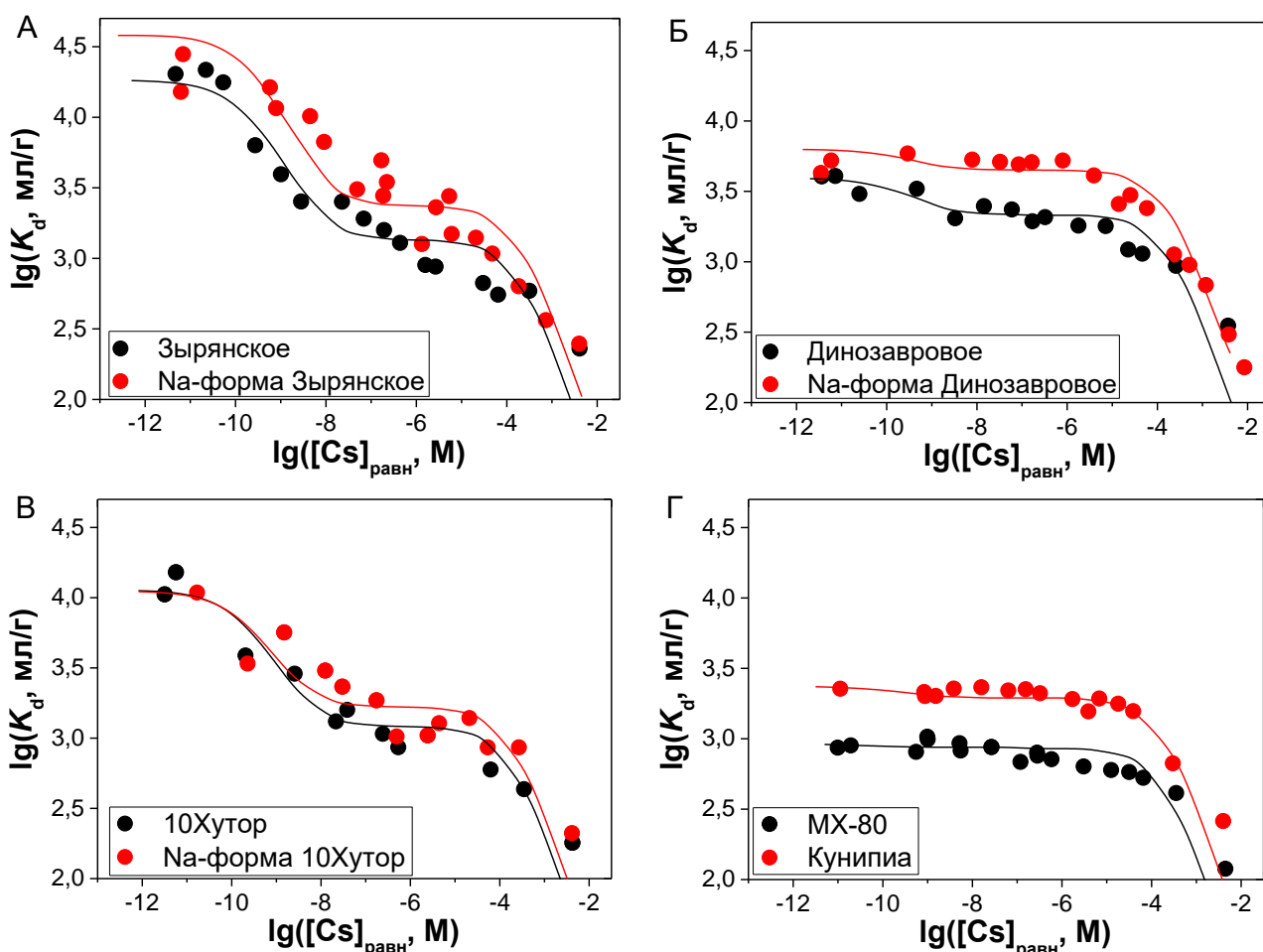


Рисунок 4. Зависимость $\lg K_d \text{ Cs(I)}$ от его равновесной концентрации в растворе при сорбции на бентонитах из различных месторождений и их Na-формах. Сплошными линиями показаны результаты моделирования. ($\text{pH} = 7,5 \pm 0,1$, $[\text{глины}] = 1 \text{ г/л}$, $I = 0,01 \text{ M NaClO}_4$).

Для термодинамического моделирования сорбционных данных, полученных в данной работе и их сравнения между собой, была использована модель, предложенная в работе Миссаны с соавторами, предполагающая наличие на поверхности монтмориллонита сорбционных центров двух типов [2]. Применение данной модели позволило адекватно описать все полученные экспериментальные зависимости. В результате моделирования были определены концентрации сорбционных центров типа 1 ($\equiv X^1$) и типа 2 ($\equiv X^2$) (Таблица 2). Установлено, что содержание сорбционных центров для бентонитовых глин различных месторождений, как и сами зависимости сорбции, значительно отличаются. Подобные отличия наблюдаются не только для природных глин, но и для их Na-форм: для всех образцов наблюдается значительное увеличение содержания сорбционных центров типа 2 (в 1,2 – 2,8 раз). В работе было установлено отсутствие прямой зависимости между величиной ЕКО образца и концентрацией сорбционных центров. Однако впервые была выявлена корреляция между концентрацией сорбционных центров и распределением гетеровалентных замещений в слое смектита. Известно [3], что в образцах глин месторождений Зырянское, 10Хутор, Динозавровое, доля тетраэдрического заряда, обусловленного гетеровалентными

замещениями в тетраэдрической подрешетке, составляет 26,8%, 3,2% и 0,5%, соответственно. Результаты работы свидетельствуют, что концентрация сорбционных центров типа 1 увеличивается при увеличении степени замещения.

Таблица 2. Концентрации сорбционных центров типов 1 и 2 для различных глин

Образец	Концентрация сорбционных центров, моль/г	
	$\equiv X^1 \cdot 10^{10}$	$\equiv X^2 \cdot 10^4$
Зырянское	48,7	2,86
Na-форма Зырянское	104	4,96
10 Хутор	27,6	2,95
Na-форма 10 Хутор	27,0	3,52
Дашковское	13,2	3,13
Na-форма Дашковское	48,1	8,75
Даш-Салахлинское	5,09	2,39
Na-форма Даш-Салахлинское	31,0	3,74
Динозавровое	4,98	4,55
Na-форма Динозавровое	5,19	9,45
Кунипия	1,17	4,10
МХ-80	0,120	1,82

При сравнении зависимостей сорбции $Cs(I)$ от pH на глинах Катч и Na-форме ФЕБЕКС были выявлены особенности связывания этого катиона на образцах из Индии (рисунок 5А). Наименьшие значения сорбции наблюдаются для исходной формы глины Катч, в то время как для очищенной формы величины сорбции значительно выше. Кроме того, для глин Катч выявлена зависимость сорбции от pH, что не характерно для реакции ионного обмена. Установлено, что снижение сорбции $Cs(I)$ в случае образца Катч вызвано конкуренцией цезия с высвобождающимися в раствор катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} (для исходного образца Катч) и Al^{3+} (в случае очищенного Катч) (рисунок 5Б,В). Таким образом, конкуренция с катионами может значительно повлиять на сорбцию Cs^+ и должна учитываться, особенно в реальных природных условиях, где концентрации этих катионов могут быть относительно высокими.

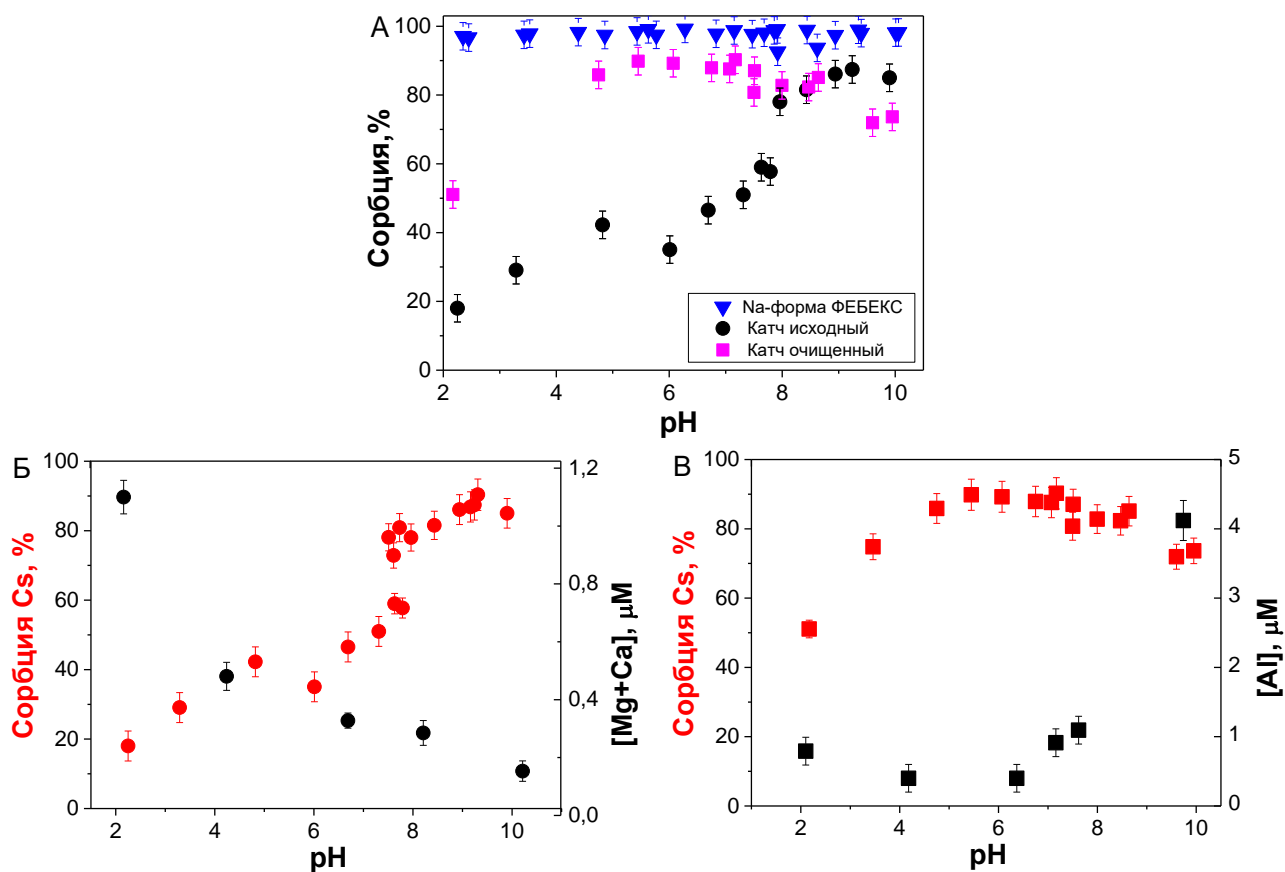


Рисунок 5. А – Зависимость сорбции Cs(I) от pH на глинах, Б – сопоставление сорбции и суммы концентраций катионов (Ca^{2+} и Mg^{2+}), вымываемых из исходного образца Катч, В – сопоставление сорбции и концентраций катионов Al^{3+} , вымываемого из очищенного образца Катч ($[\text{Cs(I)}] = 10^{-9} \text{ М}$, $[\text{глины}] = 1 \text{ г/л}$, $I = 0,01 \text{ М NaClO}_4$).

Константы равновесия реакции сорбции, приведенные в литературе [4], не позволили адекватно описать связывание Cs(I) на центрах типа 1 для образца Катч. В данной работе была рассчитана константа равновесия для термодинамического моделирования связывания цезия на центрах типа 1 (рисунок 6). Используя приведенную в литературе [4] константу связывания с сорбционными центрами типа 2 и данные, полученные в настоящей работе, была предложена модель, позволяющая численно описать сорбцию с учетом влияния конкурирующих катионов, в широком диапазоне концентраций Cs(I).

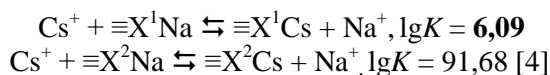
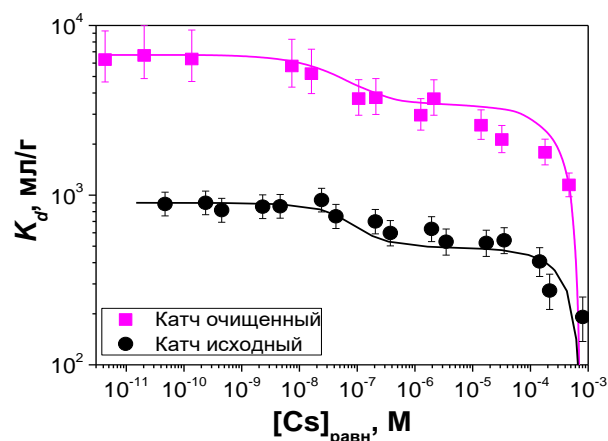


Рисунок 6. Зависимости K_d Cs(I) от его равновесной концентрации в растворе на глинах Катч. Сплошными линиями показаны результаты моделирования ($[\text{глины}] = 1 \text{ г/л}$, $I = 0,01 \text{ М NaClO}_4$).

Использование разработанной термодинамической модели сорбции на глинах Катч, а также учет конкуренции с катионами Ca^{2+} и влияния ионной силы, позволило адекватно описать полученные результаты на рисунке 7 представлено соответствие расчетных данных экспериментальным результатам.

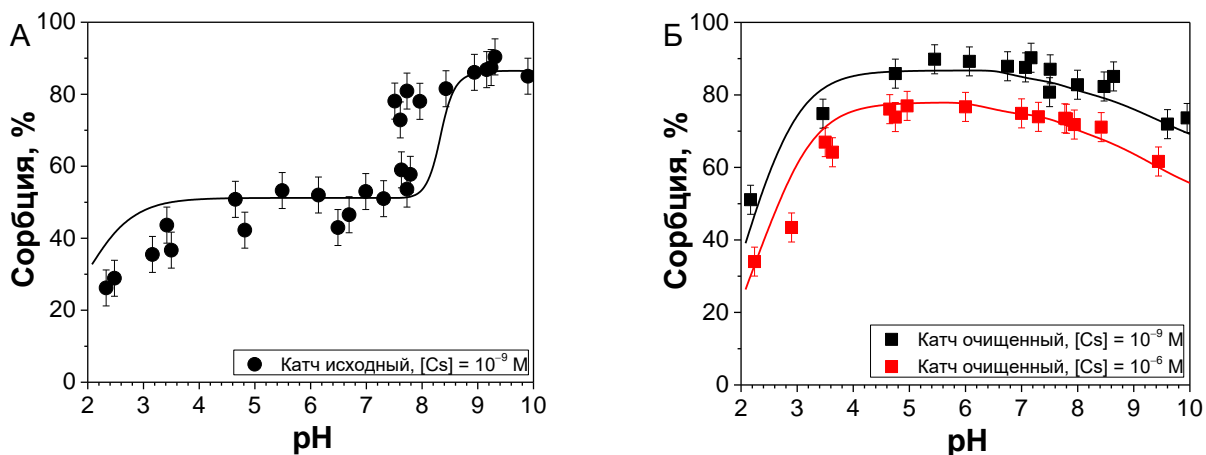


Рисунок 7. Зависимости сорбции Cs(I) от pH и результаты моделирования: А – с учетом влияния конкуренции с Ca^{2+} на исходной глее Катч, Б – с учетом влияния ионной силы (изменения за счет растворения глии) на очищенной глее Катч. ([глии] = 1 г/л, $I = 0,01 \text{ M NaClO}_4$).

Для определения обратимости связывания цезия с глинистыми минералами были проведены эксперименты по его десорбции. На основании полученных результатов показано, что при концентрациях 10^{-9} и 10^{-6} M в системе наблюдалась количественная десорбция с поверхности бентонита при изменении ионной силы раствора.

3. Закономерности сорбции Np(V) на различных глинистых минералах

Изучение кинетики сорбции Np(V) на бентонитах различного происхождения проведено при ионных силах раствора от 0,01 до 1 M NaClO_4 и pH ~8,5. Показано, что условия подвижного равновесия достигались в течение первых 24 часов для всех исследуемых образцов. Исследование влияния ионной силы раствора показало, что сорбция Np(V) не меняется при изменении ионной силы от 0,01 до 1 M , что свидетельствует об отсутствии влияния (или крайне незначительном вкладе) реакций ионного обмена в связывание нептуния с бентонитом в диапазоне значений pH от 5,0 до 9,0. При этом, в случае сорбции Np(V) , на глинах наблюдается явная зависимость от значения pH, что свидетельствует о взаимодействии по механизму комплексообразования (рисунок 8).

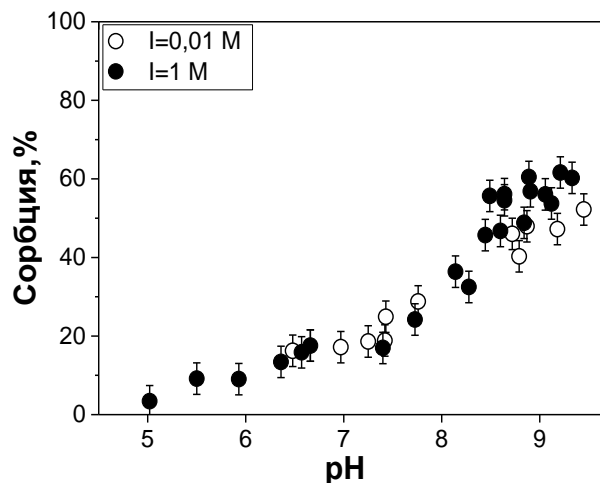


Рисунок 8. Зависимость сорбции Np(V) от pH на бентоните 10Хутор при ионных силах 0,01 и 1 M NaClO_4 ($[\text{Np(V)}] = 10^{-6} \text{ M}$, [глии] = 0,5 г/л).

Влияние примесных минералов и конкурирующих катионов в растворе на сорбцию Np(V) было рассмотрено на примере глины Катч. Предполагается, что более высокая сорбция Np(V) на глине Катч (рисунок 9) вызвана присутствием в образце гетита. Наблюдаемое снижение сорбции Np(V) на очищенном образце Катч, по сравнению с исходным, подтверждает вывод о преимущественном связывании с гетитом, и свидетельствует, что наличие даже следов оксигидроксидов железа существенно влияет на поведение Np(V) .

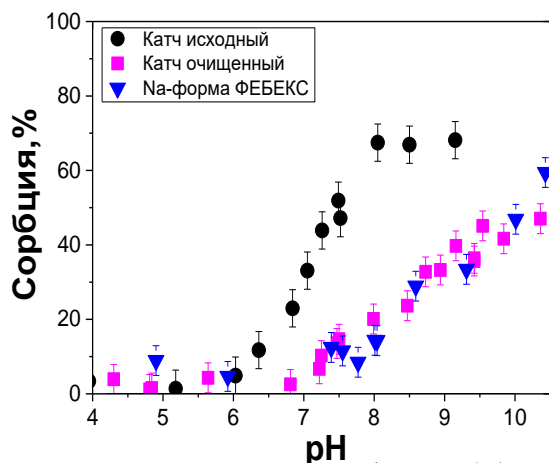


Рисунок 9. Зависимости сорбции Np(V) от pH на Na-форме ФЕБЕКС, исходной и очищенной глине Катч ($[\text{Np(V)}] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ M}$, $I = 0,01 \text{ M NaClO}_4$, $[\text{глины}] = 0,5 \text{ г/л}$).

Анализ литературных данных показал, что результаты термодинамического моделирования сорбции Np(V) на глинистых минералах не позволяют описать сорбцию Np(V) в широком диапазоне концентраций. Поэтому в данной работе предложена улучшенная термодинамическая модель, описывающая полученные экспериментальные сорбционные данные (таблица 3). В данной модели учитывается одновременно сорбция как на «сильных», так и на «слабых» центрах, что значительно расширяет диапазон применимости модели (рисунок 10).

Таблица 3. Константы равновесия реакций сорбции Np(V) на поверхности глинистых минералов

Реакция	$\lg K$
$\equiv \text{S}_s\text{OH} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \equiv \text{S}_s\text{ONpO}_2 + \text{H}^+$	-1,6
$\equiv \text{S}_s\text{OH} + \text{NpO}_2^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv \text{S}_s\text{ONpO}_2\text{OH}^- + 2\text{H}^+$	-11,9
$\equiv \text{S}_w\text{OH} + \text{NpO}_2^+ \rightleftharpoons \equiv \text{S}_w\text{ONpO}_2 + \text{H}^+$	-14,0

Применение данной модели позволило адекватно описать зависимости сорбции от pH в широком диапазоне концентраций нептуния (от 10^{-14} до 10^{-6} M) (рисунок 10). Важно отметить, что концентрации «сильных» и «слабых» сорбционных центров аналогичны концентрациям, полученным при описании сорбции Eu(III) .

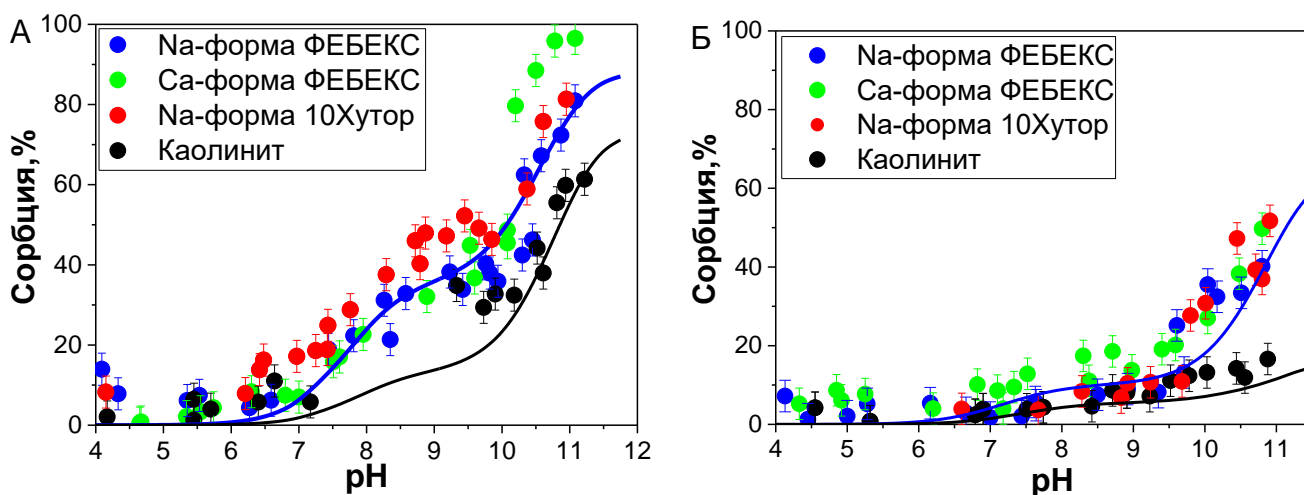


Рисунок 10. Зависимости сорбции Np(V) от pH на различных глинистых минералах при:
 А – $[Np] = 1 \cdot 10^{-14}$ М, Б – $[Np] = 1 \cdot 10^{-7}$ М. Синяя линия – результаты моделирования для глины ФЕБЕКС, черная линия – для каолинита. ($I = 1$ М NaClO₄, [глины] = 0,5 г/л).

4. Закономерности сорбции Eu(III) на различных глинистых минералах

Кинетика сорбции Eu(III) на глинистых минералах была исследована при двух значениях ионной силы, 0,01 М и 1 М NaClO₄, и концентрациях радионуклида в диапазоне 10^{-11} – 10^{-6} М. Для всех экспериментов установлено, что достижение подвижного равновесия происходит в течение первых двух часов.

При низкой ионной силе (0,01 М NaClO₄), сорбция Eu(III) не зависит от pH для всех исследованных образцов (рисунок 11А), что характерно для реакций ионного обмена. Заметная зависимость сорбции Eu(III) от pH при ионной силе 1 М (Рисунок 11 Б) свидетельствует о взаимодействии по механизму комплексообразования.

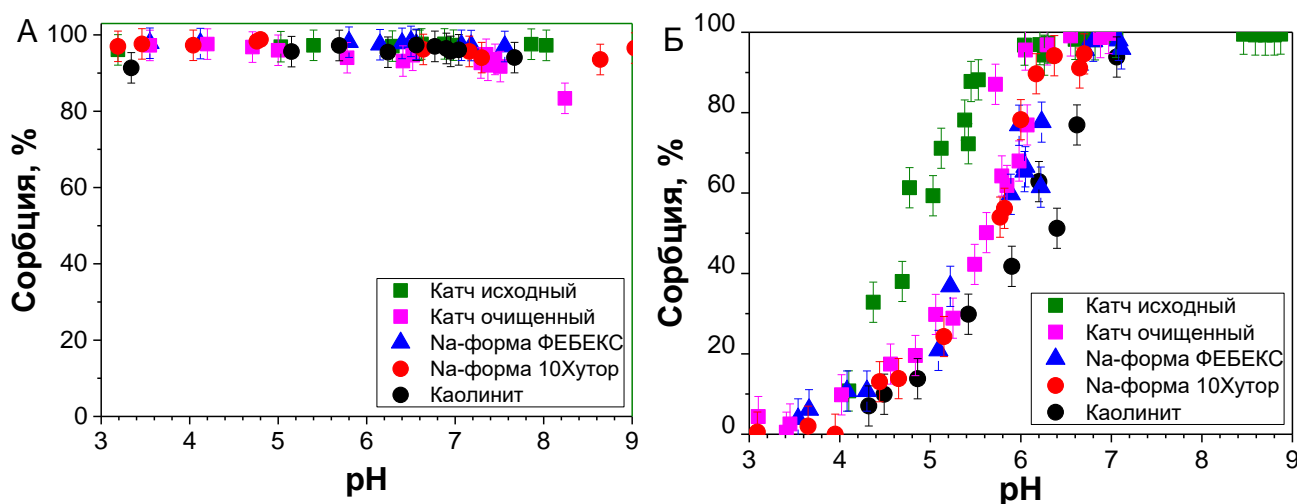


Рисунок 11. Зависимости сорбции Eu(III) на глинах от pH при:
 А – $I = 0,01$ М NaClO₄, Б – $I = 1$ М NaClO₄ ($[Eu(III)] = 10^{-11}$ М, [глины] = 0,5 г/л).

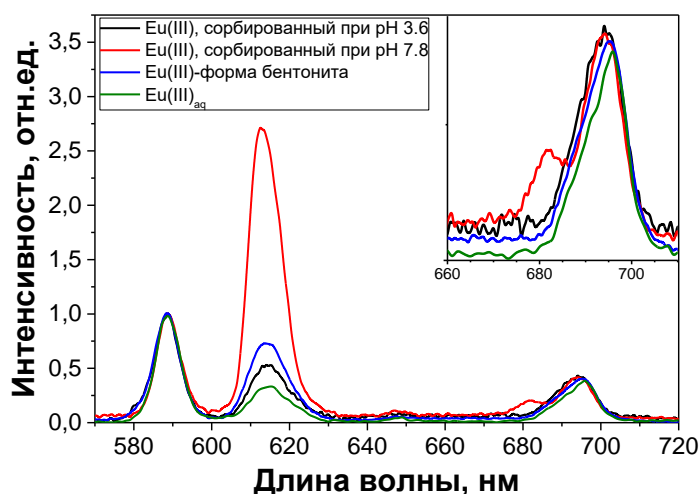


Рисунок 12. Спектры флуоресценции Eu(III) в исследуемых образцах, нормализованные на интенсивность пика при 588 нм.

Таблица 4. Характеристики спектров флуоресценции Eu(III), в исследованных образцах

Образец	I_{614}/I_{588}	Время жизни, мсек
Eu(III) сорбированный на бентоните 10Хутор pH 3,6	0,66	$114 \pm 0,14$
Eu(III) сорбированный на бентоните 10Хутор pH 7,8	3,73	$84 \pm 0,45$
Eu-форма бентонита 10Хутор	1,04	$46 \pm 0,52$
Eu(III) _{aq}	0,47	$110 \pm 0,2$

комплексов Eu(III) с бентонитом 10Хутор, то есть протекании ионного обмена. При pH 7,8 отношение I_{614}/I_{588} резко изменяется, что свидетельствует об асимметрии, присущей внутрисферному комплексу, образуемому на поверхности бентонита в результате комплексообразования. То есть по-видимому, для Eu(III) в зависимости от pH реализуются оба механизма сорбционной реакции.

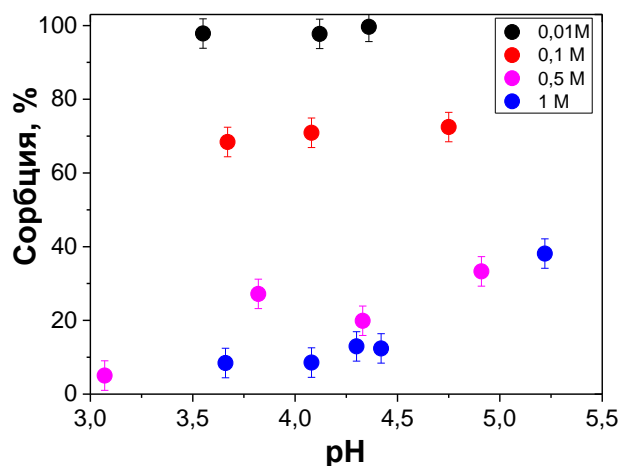


Рисунок 13. Зависимость сорбции Eu(III) на монтмориллоните (Na-форма ФЕБЕКС) от pH при ионных силах 0,01, 0,1, 0,5 и 1 М NaClO₄ ([Eu] = 10⁻¹¹ М; [глины] = 0,5 г/л)

Различия между механизмами взаимодействия Eu(III) с бентонитами было подтверждено методом спектроскопии лазерной флуоресценции с временным разрешением. Флуоресценция была измерена для надосадочной жидкости и твердой фазы непосредственно. Полученные результаты (рисунок 12, таблица 4) сопоставлены с результатами, полученными для водного раствора Eu(III)_{aq} и специально подготовленного образца Eu-формы бентонита 10Хутор. Спектры флуоресценции твердой фазы при pH 3,6 показывают, что соотношение интенсивностей при длинах волн 617 и 589 нм (I_{617}/I_{589}) < 1, что свидетельствует о формировании внешнесферных

Зависимости сорбции Eu(III) на монтмориллоните и каолините в диапазоне 0,01-1 М NaClO₄ и при pH от 3,0 до 5,5 показали (рисунок 13), что повышение ионной силы приводит к значительному снижению величины сорбции. Полученные результаты (рисунок 14А) позволили рассчитать константу равновесия реакции ионного обмена, применение которой дает адекватное описание экспериментальных зависимостей сорбции Eu(III) на различных глинах в

широком диапазоне значений ионной силы (рисунок 14Б):

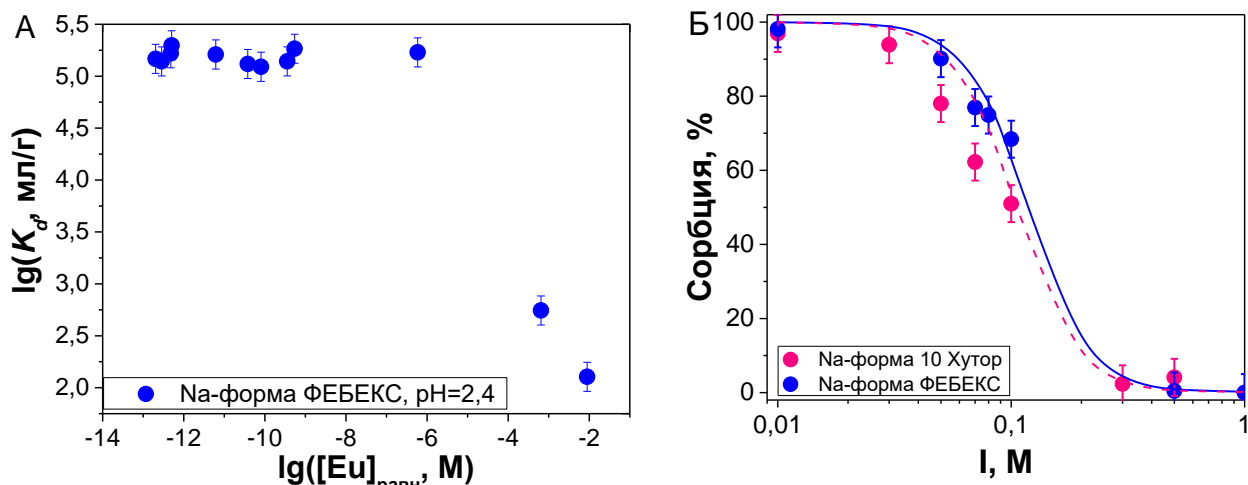
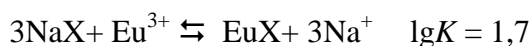


Рисунок 14. А – Зависимость $\lg K_d \text{ Eu(III)}$ от его равновесной концентрации в растворе на Na-форме ФЕБЕКС при pH=2,4, $I = 0,01 \text{ M NaClO}_4$. Б – Зависимость сорбции Eu(III) от ионной силы на образцах бентонитов при pH 2,5. Сплошной и пунктирной линиями показаны результаты термодинамического моделирования для Na-формы ФЕБЕКС и Na-формы 10Хутор, соответственно. $([\text{Eu(III)}] = 10^{-11} \text{ M}, [\text{глины}] = 0,5 \text{ г/л})$.

Используя полученное в работе значение константы равновесия ионного обмена и литературные данные по константам комплексообразования Eu(III) с краевыми сорбционными центрами монтмориллонита, было успешно проведено описание экспериментальных данных (таблица 5, рисунок 15).

Таблица 5. Концентрации сорбционных центров и константы равновесия, использованные при моделировании сорбции Eu(III) на изученных глинах

Образец	Концентрация сорбционных центров, моль/г		Реакция	lgK
	[≡S _s OH]/[≡S _w OH]	[≡XNa]		
Na-форма ФЕБЕКС	7,3·10 ⁻⁷ / 2,8·10 ⁻⁵	1,09·10 ⁻³	$3\equiv\text{XNa} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{X}_3\text{Eu} + 3\text{Na}^+$ $\equiv\text{S}_s\text{OH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{S}_s\text{OEu}^{2+} + \text{H}^+$ $\equiv\text{S}_s\text{OH} + \text{Eu}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{S}_s\text{OEuOH}^+ + 2\text{H}^+$ $\equiv\text{S}_s\text{OH} + \text{Eu}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv\text{S}_s\text{OEu}(\text{OH})_2 + 3\text{H}^+$ $\equiv\text{S}_w\text{OH} + \text{Eu}^{3+} \rightleftharpoons \equiv\text{S}_w\text{OEu}^{2+} + \text{H}^+$	1,7
Na-форма 10Хутор		7,4·10 ⁻⁴		1,6
Катч очищенный	9,8·10 ⁻⁷ / 6,4·10 ⁻⁵	9,7·10 ⁻⁴		-5,9
				-14,2
Каолинит	3,6·10 ⁻⁷ / 5,5·10 ⁻⁶	-		-0,5

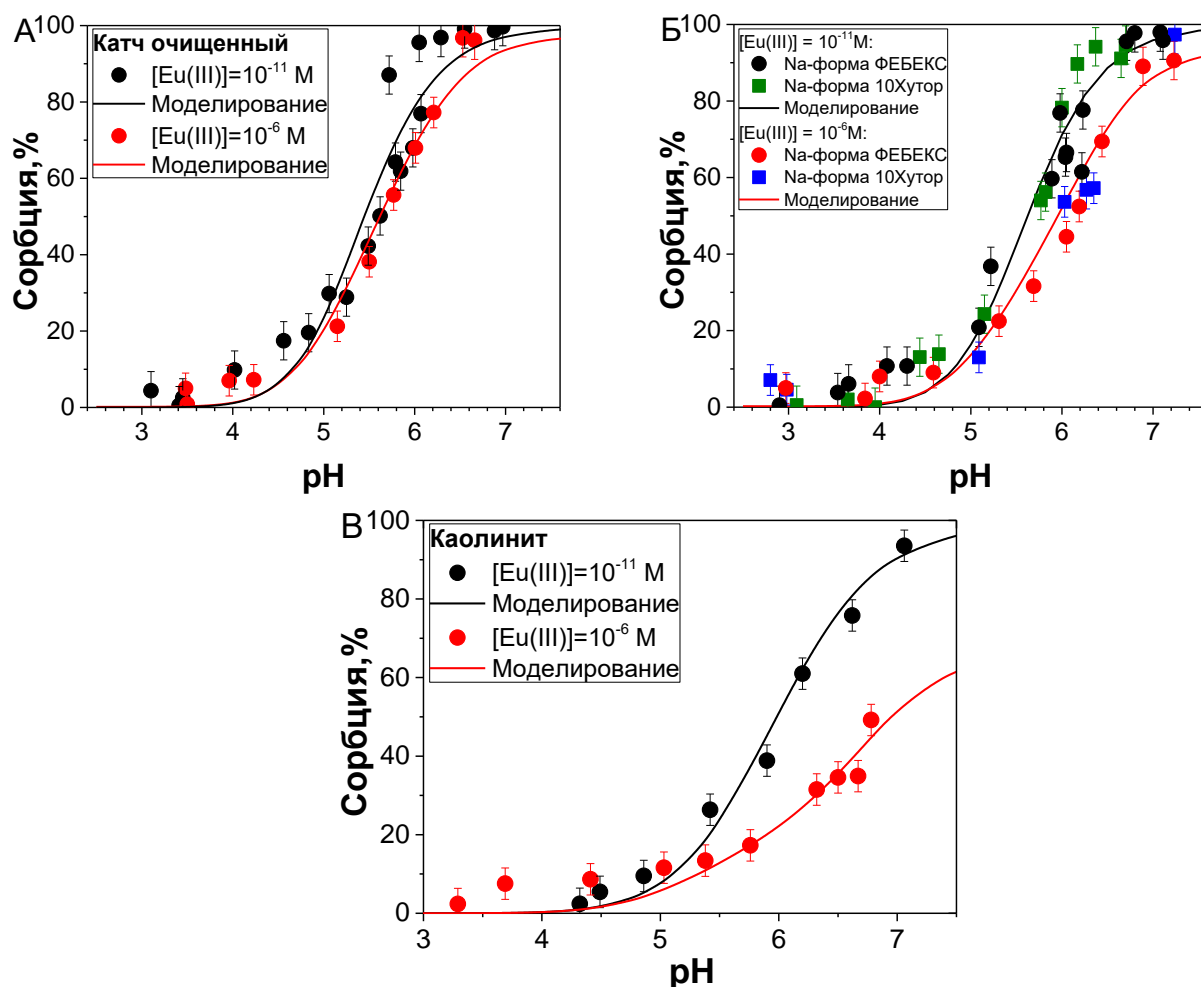


Рисунок 15. Термодинамическое моделирование сорбции Eu(III) на: А – Na-форме 10Хутор и Na-форме ФЕБЕКС, Б – очищенном Катч, В – каолините. ($I = 1$ М NaClO₄, [глины] = 0,5 г/л).

Поскольку природа краевых центров для каолинита и монтмориллонита схожи, экспериментальные данные по сорбции Eu(III) описаны с использованием одних и тех же химических уравнений. Для реакций комплексообразования установлена прямая корреляция концентрации сорбционных центров от площади удельной поверхности (рисунок 16).

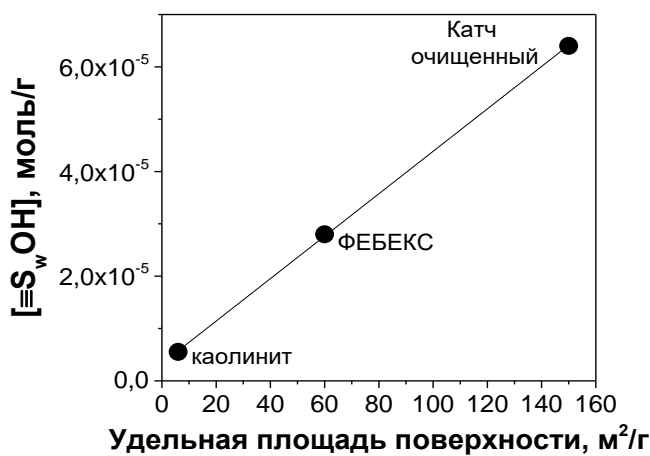


Рисунок 16. Зависимость концентрации сорбционных центров от удельной площади поверхности ($y = 4 \cdot 10^{-7} x + 3 \cdot 10^{-6}$, $R^2 = 0,99$).

Влияние примесных минералов на сорбцию Eu(III) было исследовано на примере исходного и очищенного образца Катч ($I = 1$ М). Показано, что в широком диапазоне условий сорбция Eu(III) выше на исходном образце Катч, содержащем 3% гетита. Таким образом, как и в случае с Np(V), показано, что даже незначительные примеси высокосорбирующих минералов могут существенно увеличить долю сорбированного Eu(III), аналогично Np(V).

При более высокой концентрации Eu(III) (10^{-6} М) влияние гетита в бентоните Катч менее выражено, что, по всей видимости, связано с насыщением высокоселективных сорбционных центров гетита.

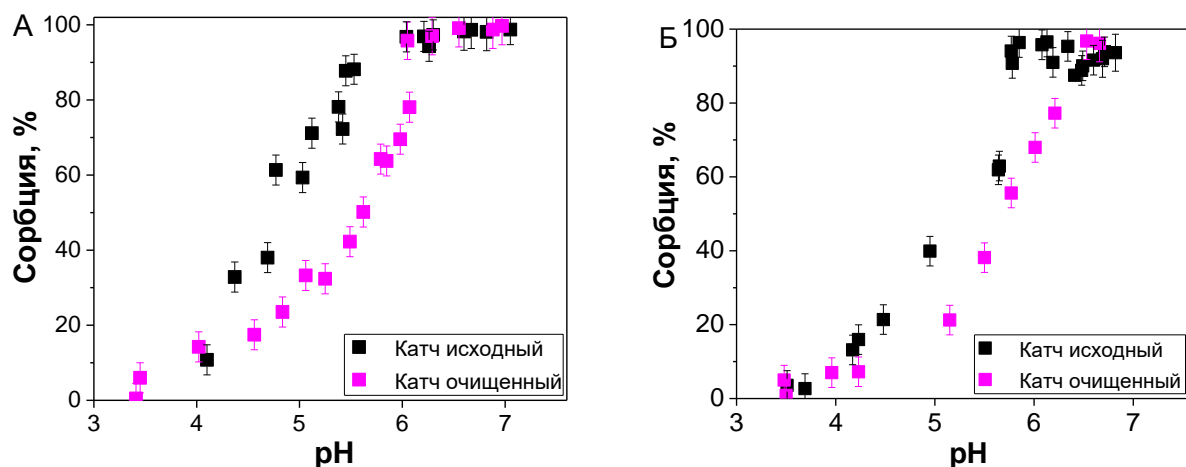


Рисунок 17. Зависимость сорбции Eu(III) от pH на исходной и очищенной глине Катч при $I = 1 \text{ M NaClO}_4$, $[\text{глины}] = 0,5 \text{ г/л}$: А – $[\text{Eu}] = 10^{-11} \text{ M}$; Б – $[\text{Eu}] = 10^{-6} \text{ M}$.

При условиях, в которых доминируют реакции ионного обмена, наблюдается несколько отличный характер зависимости сорбции Eu(III) . Так, на очищенном бентоните Катч при ионной силе 1 М, pH-зависимый характер даже при значениях $\text{pH} < 5$ (рисунок 17) может быть объяснен конкуренцией Eu^{3+} с Al^{3+} (поступающим в раствор из глины). Уже отмечалось, что очищенный бентонит Катч имеет более высокую концентрацию Al^{3+} в растворе как при высоких, так и при низких значениях pH, что может повлиять на сорбцию радионуклидов на нем.

Изучение десорбции Eu(III) с глинистых минералов показало, что при понижении значения pH до 3 десорбция протекает количественно.

Выводы

1. Показано, что увеличение pH системы бентонитовая глина / вода повышает сорбцию Np(V) и Eu(III) , при этом практически не влияет на сорбцию Cs(I) . Повышение ионной силы раствора понижает сорбцию Cs(I) и Eu(III) и практически не влияет на сорбцию Np(V) . Установлено, что основными химическими реакциями, протекающими на границе раздела фаз бентонитовая глина / вода для Cs(I) является ионный обмен, для Np(V) наиболее характерно комплексообразование с краевыми центрами, а Eu(III) сорбируется по обоими механизмам.

2. Показано, что сорбция Cs(I) меняется в зависимости от индивидуальных особенностей бентонитовых глин и значительно зависит от степени гетеровалентных замещений в тетраэдрической подрешетке смектита. Установлено, что присутствие примеси гетита в составе глин приводит к значительному повышению сорбции Np(V) и Eu(III) , но не

оказывает влияние на сорбцию цезия. При этом наличие конкурирующих катионов в растворе значительно понижает сорбцию Cs(I).

3. Показана обратимость сорбции радионуклидов на минералах группы смектита.

4. Было проведено термодинамическое моделирование полученных экспериментальных зависимостей сорбции радионуклидов, в результате чего были рассчитаны константы равновесия протекающих реакций и концентрации сорбционных центров.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень Минобрнауки РФ, а также индексируемых в базах данных РИНЦ, Web of Science, Scopus.

1. Semenkova A.S., Romanchuk A.Yu., Krupskaya V.V., Pokidko B V., Dorzhieva O.V., Sobolev A.V., Presnyakov I.A., Verma P.K., Mohapatra P.K., Kalmykov S.N. Np(V) uptake by various clays. // Applied Geochemistry. 2018. V. 92. P. 1-8. (Импакт-фактор 2,89).

2. Semenkova A.S., Evsiunina M.V., Verma P. K., Mohapatra P.K., Petrov V.G., Seregina I. F., Bolshov M.A., Krupskaya V.V., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. Cs⁺ sorption onto Kutch clays: Influence of competing ions. // Applied Clay Science. Vol. 166. P. 88-93 (Импакт-фактор 3,89).

3. Verma P.K., Semenkova A.S., Mohapatra P.K., Zakusin S.V., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. Eu(III) sorption onto various montmorillonites: Experiments and modeling. // Applied Clay Science. 2019. V. 175. P. 22-29. (Импакт-фактор 3,89).

4. Семенкова А.С., Полякова Т.Р., Романчук А.Ю., Короб Д.Р., Серегина И.Ф., Михеев И.В., Крупская В.В., Калмыков С.Н. Сорбция Cs(I) и Np(V) на глинах Острожанского месторождения (Беларусь). // Радиохимия. 2019. В.61. Т. 5. С. 433-438. (Импакт-фактор 0,062, РИНЦ 0,901).

5. Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Tolpeshta I., Izosimova Yu., Chernov M., Krupskaya V. Cesium Sorption and Desorption on Glauconite, Bentonite, Zeolite and Diatomite. // Minerals. 2019. V. 9. P. 625. (Импакт-фактор 2,25).

Иные публикации

1. Семенкова А.С. Закономерности сорбции Np(V) на глинах различного происхождения // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2017

2. Семенкова А.С., Романчук А.Ю., Крупская В.В. Закономерности сорбции Cs(I) на глинах // IX Конференция молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия», Москва, 2017.

3. Семенкова А.С., Романчук А.Ю., Крупская В.В. Сорбция Np(V) и Cs(I) на различных глинах // Российская школа по глинистым минералам «Argilla Studium», Москва, 2017.
4. Semenkova A., Romanchuk A., Kalmykov S. Sorption of Np(V) and Cs (I) onto various clays // 16th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Barcelona, Spain, 2017.
5. Полякова Т.Р., Семенкова А.С. Сорбция Cs на глинах Острожанского месторождения // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2018.
6. Семенкова А.С., Верма П.К. Закономерности сорбции Eu(III) на глинах различного происхождения // Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2018.
7. Semenkova A., Romanchuk A., Kalmykov S. Sorption of Np(V) and Cs(I) onto various clays // EGU General Assembly, Vienna, Austria, 2018.
8. Семенкова А.С., Верма П.К., Крупская В.В., Романчук А.Ю., Калмыков С.Н. Закономерности сорбции Cs(I), Eu(III) и Np(V) на глинах различного происхождения // VII Российская конференция «Радиохимия», Санкт-Петербург, Россия, 2018.
9. Semenkova A., Verma P., Krupskaya V., Romanchuk A., Kalmykov S. Sorption of Cs(I), Eu(III) and Np(V) on engineering clay barriers // 17th International Conference on the Chemistry and Migration Behaviour of Actinides and Fission Products in the Geosphere, Kyoto, Japan, 2019.

Список цитированной литературы:

1. Stumm, W. Chemistry of the solid-water intererance: Processes at the mineral-water and particle-water intererance in natural systems// John Wiley & Sons. 1992; P. 348;.
2. Missana, T.; García-Gutiérrez, M.; Benedicto, A.; Ayora, C.; De-Pourcq, K. Modelling of Cs sorption in natural mixed-clays and the effects of ion competition //Appl. Geochemistry 2014. V. 49. P. 95–102.
3. Крупская, В.В.; Белоусов, П.Е. Bentonитовые глины России и стран ближнего зарубежья // Георесурсы. 2019. Т. 21. С. 79–90.
4. Missana, T.; Benedicto, A.; Garcia-Gutierrez, M.; Alonso, U. Modeling cesium retention onto Na-, K- and Ca-smectite: Effects of ionic strength, exchange and competing cations on the determination of selectivity coefficients // Geochim. Cosmochim. Acta. 2014.V. 128. P. 266–277.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность и искреннюю признательность научному руководителю д.х.н. С.Н. Калмыкову, а также к.х.н. А.Ю. Романчук за неоценимый вклад при обсуждении и написании работы.

За предоставление образцов глин и их характеристику автор искренне признателен к.г-м.н. В.В. Крупской, С.В. Закусину, О.В. Доржиевой, к.х.н. Б.В. Покидько; за помощь в проведении исследований методом мессбауэровской спектроскопии – к.х.н. А.В. Соболеву.

За помощь в проведении сорбционных экспериментов автор благодарит И.Р. Тонян, П.К. Верма, М.В. Евсюнину, Т.Р. Полякову; в создании программного обеспечения – П.Д. Блинова. Автор благодарит к.х.н. И.Э. Власову, д.ф-м.н. И.А. Преснякова, д.х.н. М.И. Афанасова и к.т.н. С.В. Михейкина за ценные замечания и помощь при подготовке текстов автореферата и диссертации.