

УДК 621.039.743

Макаров А.В., Жаркова В.О., Ершова Я.Ю., Тюпина Е.А., Крупская В.В.

СОРБЦИЯ Sr-90 И Cs-137 НА МОНОКАТИОННЫХ ФОРМАХ БЕНТОНИТА ТАГАНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Макаров Алексей Владиславович, обучающийся 4 курса кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии
Тюпина Екатерина Александровна, к.т.н, доцент, доцент кафедры химии высоких энергий и радиоэкологии, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия, e-mail: tk1972@mail.ru
125047, Москва, Миусская площадь, д. 9

Жаркова Виктория Олеговна, инженер-исследователь

Ершова Яна Юрьевна, к.х.н., научный сотрудник, e-mail: erшовajana@gmail.com

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия
117342, Москва, ул. Обручева, 40, стр. 1

Крупская Виктория Валерьевна, к.г.-м.н., старший научный сотрудник, Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия
119017 Москва, Старомонетный пер., 35

Главной особенностью бентонитовых глин является высокая сорбционная способность по отношению к различным радионуклидам. В данной работе было проведено исследование сорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs природной и монокатионными (Na, Mg, Ca) формами бентонитовой глины Таганского месторождения (Казахстан). Значение степени сорбции (S) для ^{90}Sr на природном, Na-, Mg-образцах превышает 95%, для Ca-формы этот показатель ниже (84%). Сорбционная способность по отношению к ^{137}Cs составляет более 80% для природной, Mg-, Ca-форм и около 73% для Na-формы.

Ключевые слова: бентонит, Таганское месторождение, сорбция, цезий, стронций

SORPTION OF Sr-90 AND Cs-137 ON MONOCATIONIC SPECIES OF TAGANSKY BENTONITE

Makarov A.V., Zharkova V.O.¹, Ershova Y.U.¹, Tyupina E.A., Krupskaya V.V.²

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹A.N. Frumkin Institute of Physical chemistry and Electrochemistry RAS, Moscow, Russia

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry RAS, Moscow, Russia

The main feature of bentonite clays is a high sorption ability to various radionuclides. Sorption of ^{90}Sr and ^{137}Cs by natural and mono-cationic (Na, Mg, Ca) species of Taganskoe (Kazakhstan) bentonite clays is reported. The sorption index (S) for ^{90}Sr on natural as well as Na-, Mg-bentonite species samples exceeds 95%, for the Ca-form this index is lower (84%). The sorption index with respect to ^{137}Cs is up to 80% for the natural clay and Mg-, Ca-species samples, whereas it is about 73% for the Na-form.

Keyword: bentonite, Taganskoe deposit, sorption, cesium, strontium

Введение

Бентонитовые глины, состоящие не менее чем на 70% из слоистого минерала монтмориллонита [1], и смеси с бентонитовой глиной рассматриваются в ряде стран в качестве буферов, засыпок и для герметизации во многих программах по захоронению радиоактивных отходов (РАО).

Размещение бентонита в пространстве между контейнерами с отходами и горной породой туннелей позволяет достичь следующего: ограничить доступ подземных вод к РАО, создать условия, при которых массообмен между РАО и подземными водами возможен лишь посредством диффузии, предотвратить поступление радионуклидов в коллоидной форме в подземные воды, обеспечить эффективную сорбцию радионуклидов после вероятной разгерметизации контейнера с РАО, запечатать открытые трещины и крупные поры в горных породах за счет высокой набухаемости, отвести тепло от РАО в окружающую геологическую среду. Бентониты обладают

значительной сорбционной способностью по отношению большinstву радионуклидов, которая превышает подобные показатели у других природных сорбентов, что обусловлено специфическим строением каркаса кристаллической решетки основного порообразующего компонента (монтмориллонита) и развитой межфазной поверхностью [2, 3].

По составу ионообменных катионов бентониты можно подразделить на щелочные, где основным компонентом обменного комплекса являются катионы натрия, и щелочноземельные (кальциевые, магниевые, кальциево-магниевые и магниево-кальциевые), где больше половины обменных катионов принадлежат кальцию и магнию. Взаимодействие с водой может приводить к образованию гидратных оболочек вокруг обменных катионов, вследствие чего наблюдается внутрикристаллическое набухание. Наибольшей гидратирующей способностью обладают натриевые монтмориллониты.

С целью улучшения механической прочности и повышения устойчивости к воздействию грунтовых вод бентонитовые глины могут быть переведены в монокатионные формы [4].

Ранее были показаны возможные механизмы сорбции цезия на природных бентонитах [5], однако монокатионные формы практически не изучены.

В настоящей работе проведено исследование сорбционных свойств (на примере радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs) природной и монокатионных (Na, Mg, Ca) форм бентонитовой глины Таганского месторождения (Казахстан), в которой содержание монтмориллонита составляет порядка 75-80% [6].

Экспериментальная часть

Монокатионные формы бентонита получали четырехкратной обработкой хлоридами при соотношении компонентов: 3 г бентонита в 100 г дисперсии. После первой обработки бентонит выдерживали в течение суток до полного насыщения, диспергировали и центрифугировали на скорости 5000 об/мин в течение 3 мин. В случае последующих обработок осадок бентонита тщательно диспергировали и центрифугировали сразу же вслед за этим. Полученные образцы отмывали от избытка соли с помощью дистиллированной воды.

Основным отличием при насыщении бентонитов соответствующими катионами является изменение общего времени центрифугирования, по той причине, что бентонит в Ca^{2+} -форме агрегирован значительно сильнее и частицы оседают с большей скоростью по сравнению с Na^{+} -бентонитом.

Сорбционные эксперименты проводили при соотношении Т:Ж = 1:100. Исходная концентрация радионуклидов в растворе составляла: ^{90}Sr – $1,5 \cdot 10^{-10}$ моль/л, ^{137}Cs – $1,4 \cdot 10^{-10}$ моль/л. Значения pH для рабочих растворов доводили до 7,2 – 8,0 водным раствором гидроксида натрия для приближения экспериментов к реальным условиям захоронения радиоактивных отходов. Изменение pH в процессе сорбции замечено не было. Для определения удельной активности образца по истечении заданного времени контакта фаз жидкую фазу декантировали с предварительным центрифугированием и отбирали из неё аликвоту объемом 0,5–1 мл. Все измерения радиоактивности

выполнялись на комплексе современных спектрометрических установок методами жидкостно-сцинтилляционного счета и методом гамма-спектрометрии. Активность аликвоты (0,5–1 мл) определялась относительно активности 0,5–1 мл исходного раствора, с использованием одинаковой методики. Активность ^{90}Sr определялась не менее чем через 14 дней после отбора пробы, т.е. после установления равновесия между ^{90}Sr и дочерним ^{90}Y .

По полученным данным рассчитывали значения степени сорбции (S) и коэффициента межфазового распределения (K_d).

Степень сорбции (S, %) определяет долю радионуклида, перешедшего из раствора в твердую фазу, и рассчитывается по формуле:

$$S = ((C_0 - C)/C_0) \cdot 100\% \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация радионуклида в растворе, Бк/мл;

C – равновесная концентрация радионуклида в растворе, Бк/мл.

Коэффициент межфазового распределения (K_d , мл/г) равен отношению количества сорбированного породой радионуклида, к его содержанию в растворе:

$$K_d = N/C = ((C_0 - C)/C) \cdot (V/m) \quad (2)$$

где N – количество радионуклида в породе, Бк/г;
 V – объем жидкой фазы, мл;

Результаты и их обсуждение

Согласно [7] ^{90}Sr – один из самых подвижных водных мигрантов, о чем свидетельствует коэффициент водной миграции по А.И. Перельману. Поэтому вероятно, что он в наибольшем количестве по сравнению с другими радионуклидами будет присутствовать в грунтовых водах на выходе из хранилища радиоактивных отходов. Таким образом, исследование сорбции ^{90}Sr бентонитовыми глинами, используемыми в качестве инженерных барьеров при изоляции РАО, является важной задачей.

Сорбционные характеристики исследуемых образцов бентонитовой глины Таганского месторождения представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты сорбции радионуклида ^{90}Sr природной и монокатионных формах Таганского бентонита

Образец	Степень сорбции (S, %)						K_d (мл/г) в псевдоравновесных условиях
	1 сутки	3 суток	7 суток	14 суток	21 суток	45 суток	
Природный	90,1	95,0	95,2	95,5	95,6	95,6	$2,2 \cdot 10^3$
Na-форма	85,5	90,8	96,4	96,5	96,6	96,6	$2,9 \cdot 10^3$
Mg-форма	82,1	90,8	95,0	95,4	95,4	95,4	$2,1 \cdot 10^3$
Ca-форма	59,6	66,7	83,2	83,7	83,3	83,7	$5,1 \cdot 10^2$

Как видно из приведенных данных, природный бентонит Таганского месторождения и его Na- и Mg-формы обладают одинаково высокой сорбционной способностью по отношению к стронцию (более 95%). Перевод бентонитовой глины в Ca-форму снижает значение степени сорбции до 84%.

При сорбции ^{90}Sr равновесие в системе устанавливается в течение 7 суток, при этом характер кинетических кривых одинаков для всех

образцов. Следует отметить, что при сорбции на природном образце равновесие достигается наиболее быстро – уже после трёх суток контакта фаз.

Для ^{137}Cs традиционно равновесие устанавливается менее чем за 24 часа, поэтому экспериментально была изучена быстрая кинетика сорбции цезия, результаты которой представлены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты сорбции радионуклида ^{137}Cs природной и монокатионных формах Таганского бентонита

Образец	Степень сорбции (S, %)							K_d (мл/г) в псевдоравновесных условиях
	15 мин	30 мин	1 час	2 часа	4 часа	6 часов	24 часа	
Природный	66,9	75,1	76,1	81,3	82,9	82,5	82,7	$4,8 \cdot 10^2$
Na-форма	34,9	44,1	53,5	58,4	68,5	71,9	72,8	$2,7 \cdot 10^2$
Mg-форма	64,1	73,3	80,4	82,9	87,1	87,3	87,9	$7,3 \cdot 10^2$
Ca-форма	70,5	80,1	84,6	86,5	89,0	88,8	90,1	$9,1 \cdot 10^2$

Насыщение Таганского бентонита катионами магния и кальция приводит к повышению сорбционной способности по отношению к цезию на 5-7%, в то время как перевод в натриевую форму снижает сорбцию ^{137}Cs на 10%.

Кинетические зависимости степени сорбции от времени контакта фаз для цезия аналогичны кривым, полученным при сорбции стронция. По результатам исследования можно сделать вывод о том, что для ^{137}Cs сорбционное равновесие в системе бентонит–вода наступает после 4 часов взаимодействия.

Заключение

Исследование кинетики сорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs монокатионными (Na, Mg, Ca) формами бентонитовой глины Таганского месторождения показало, что перевод в монокатионную форму с целью улучшения механических свойств барьеров оказывает влияние на сорбционную способность бентонита, снижая или повышая её. Однако разница в сорбционных показателях при этом лежит в пределах 10%, а значения степени сорбции остаются довольно высокими – не менее 70%.

Авторы выражают благодарность Белоусову Петру Евгеньевичу, к.г.-м.н., научному сотруднику Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН за получение образцов монокатионных (Na, Mg, Ca) форм бентонитовой глины Таганского месторождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 16-17-10270 «Стабильность буферных свойств бентонитовых барьерных

систем при их эксплуатации для изоляции захоронений радиоактивных отходов».

Список литературы

1. Кирсанов Н.В. Генетические типы и закономерности распространения месторождений бентонитов в СССР / Н.В. Кирсанов, М.А. Ратеев, А.А. Сабитов и др. — М.: Недра, 1981. — 214 с.
2. Обливанцев Д. Ю., Щербаков Е.П. Вопросы использования бентонита в качестве защитного барьера хранилищ радиоактивных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2007. — № 11. — с. 116-122.
3. Дистанов У.Г. Природные сорбенты СССР / У.Г. Дистанов, А.С. Михайлов, Т.П. Конюхова и др. — М.: Недра, 1990. — 208 с.
4. Olu-Owolabi Bamidele I. Calcined biomass-modified bentonite clay for removal of aqueous metal ions / B.I. Olu-Owolabi A.H. Alabia, E.I. Unuabonahb et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. — 2016. — Vol. 4. — P.1376–1382.
5. В.В. Крупская, С.В. Закусин, Е.А. Тюпина, М.С. Чернов. Особенности сорбции цезия в бентонитовых барьерных системах при захоронении твердых радиоактивных отходов. Горный журнал, № 2. 2016. С. 81-87.
6. Victoria V. Krupskaya, Sergey V. Zakusin, Ekaterina A. Tyupina, Olga V. Dorzhieva, Anatoliy P. Zhukhlistov, Petr E. Belousov and Maria N. Timofeeva. Experimental Study of Montmorillonite Structure and Transformation of Its Properties under Treatment with Inorganic Acid Solutions. Minerals 2017, 7(4), 49; doi:10.3390/min7040049 (registering DOI).
7. Перельман А.И. Геохимия ландшафтов. — М.: Высшая школа, 1966. — 392 с.