

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

## ОЦЕНКА СОРБЦИИ $^{137}\text{Cs}$ И $^{90}\text{Sr}$ В МОДЕЛЬНЫХ ПОЧВЕННО-ВОДНЫХ СИСТЕМАХ

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, г. Киев  
pshinko@ukr.net

*Исследована сорбция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на природных глинистых минералах – монтмориллоните Черкасского и каолините Глуховецкого месторождений и их модифицированных формах путем осаждения гидроксидов  $\text{Fe(III)}$  и гуминовых кислот с массовой долей 5%. Установлено, что как для природных минералов, так и модифицированных их форм наиболее эффективная сорбция радионуклидов из водных растворов наблюдается в широкой области pH, характерной для природных почвенных сред. Повышение величины сорбции радионуклидов происходит в ряду:  $M < M\text{-ГК} < M\text{-Fe}$ . Аналогичная зависимость наблюдается и для каолиновых образцов. Определено влияние на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  катионов-макрокомпонентов –  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , характерных для природных водных сред.*

**Ключевые слова:** катионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , природные и модифицированные глинистые минералы, сорбция,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

**Введение.** На современном этапе развития ядерная энергетика все еще остается потенциально опасной отраслью индустрии в мире, о чем свидетельствуют две самые крупные аварии на АЭС Украины и Японии. Из большого количества радионуклидов техногенного происхождения наиболее опасны в биотическом цикле радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , которые являются одними из основных дозообразующих компонентов почв и водных сред [1,2]. Изучение процессов перераспределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в природе актуально и необходимо как для решения проблемы дезактивации радиоактивно загрязненных объектов окружающей среды, так и прогнозирования накопления радионуклидов в почвах и биомассе.

Известно, что на миграцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в окружающей среде влияют не только их химическая природа, но и физико-химические свойства сред, играющие определяющую роль в процессах растворения, переноса и фиксации радионуклидов, т.е. трансформации малодоступных форм в подвижные и наоборот [3].

Работ, посвященных изучению закономерностей распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  между твердой и жидкой фазой, на сегодняшний день достаточно много [4 – 6]. Большинство авторов в качестве критерия равновесия многочисленных реакций, протекающих между радионуклидами и компонентами почв, рассматривают, прежде всего, их взаимодействие с природными гумусовыми веществами. Так, в [7] показано, что связывание радиостронция наблюдается в большей степени с растворимыми гумусовыми веществами, в то время как радиоцезий образует достаточно устойчивые комплексы с минеральными и органоминеральными компонентами.

В [8, 9] большое внимание уделено также исследованиям геохимических форм нахождения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в объектах окружающей среды. Как правило, при этом используют природные образцы почв и донных отложений для определения содержания водорастворимой, обменной и кислоторастворимой фракций, а также потенциально подвижных форм, связанных в комплексы с органическими и органоминеральными составляющими почв, в частности с аморфными оксидами железа и алюминия [10]. В работах [11,12] методом математического моделирования было исследовано миграционное поведение  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и изучено влияние на него ландшафтных факторов, что позволило оценить экологическое состояние локальных экосистем и прибрежных зон Украины.

Однако такой подход не позволяет определить влияние величины ионной силы водного раствора, заряда катионов, концентрации гумусовых веществ в растворе и осажденных на поверхности минералов, природу твердой фазы и содержание в ней глинистых компонентов на перераспределение в почве радиоизотопов, а следовательно, трудно оценить вклад в этот процесс элементов почвенной композиции. Поэтому использование модельных систем, имитирующих природные среды, дает возможность определить влияние указанных выше факторов на мобильность радионуклидов в окружающей среде. Такие исследования в данной области единичны [13].

Цель данной работы – оценка сорбционной эффективности природных глинистых минералов и их модифицированных форм (полу-

ченных путем осаждения на их поверхности гуминовых кислот (ГК) и гидроксидов железа) при поглощении  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из водных растворов с различным содержанием.

**Методика эксперимента.** Исследование сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  проводили на очищенных образцах природных алюмосиликатов – монтмориллоните (М) Черкасского и каолините (К) Глуховецкого месторождений и на образцах этих же глинистых минералов с осажденными на их поверхности ГК (М-ГК, К-ГК) и гидроксидов Fe(III) (М-Fe, К-Fe) с массовой долей 5% (50 мг ГК или Fe(III)/г глинистого минерала). Полная обменная емкость природных монтмориллонита и каолинита составляла соответственно 0,72 и 0,013 мг-экв/г.

В качестве ГК использовали практически беззольный препарат (зольность < 0,1%), выделенный из донных отложений сапропелей Святошинских озер. Методика получения глинистых минералов, модифицированных ГК и гидроксидами железа, и их рентгенографические характеристики описаны в работе [14].

Удельная активность исходных растворов, приготовленных с добавлением радиоактивных меток из образцовых радиоактивных растворов (ОРР)  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , составляла  $5 \cdot 10^4$  Бк/дм<sup>3</sup>, что позволяло надежно проводить ее измерение. В качестве носителей использовали растворы стабильных изотопов цезия ( $\text{CsCl}$ ) и стронция ( $\text{SrCl}_2$ ) с исходной концентрацией  $5 \cdot 10^{-5}$  М. Опыты проводили с модельными и природными образцами вод, имеющих разный солевой состав, с добавлением радиоактивных меток. Образцы выдерживали в течение одних суток для достижения изотопного обмена в системе. Сорбцию проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании в течение одного часа (объем водной фазы – 50 см<sup>3</sup>, навеска глинистых образцов – 0,100 г). После сорбции водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин) и определяли в ней активность  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на бетарadiометре КРК-1-01А (в качестве стандарта использовали ОРР, средняя энергия  $\beta$ -излучения для  $^{137}\text{Cs}$  составляет  $1,87 \cdot 10^{-1}$ , для  $^{90}\text{Sr}$  –  $1,96 \cdot 10^{-1}$  МэВ/Бк · с) по сухому остатку аликвоты, которая была одинаковой для всех исследуемых растворов [15].

Долю сорбированного цезия и стронция ( $\alpha$ , %), величину сорбции ( $a_s$ , мкмоль/г) и коэффициент распределения ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) рассчитывали по формулам, приведенным в [16].

**Результаты и их обсуждение.** *Влияние pH водного раствора на сорбцию радионуклидов.* На рис. 1 приведены зависимости коэффициентов рас-

пределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на образцах М, М-ГК, М-Fe и К, К-ГК, К-Fe от рН исходного раствора ( $I = 0$ ).

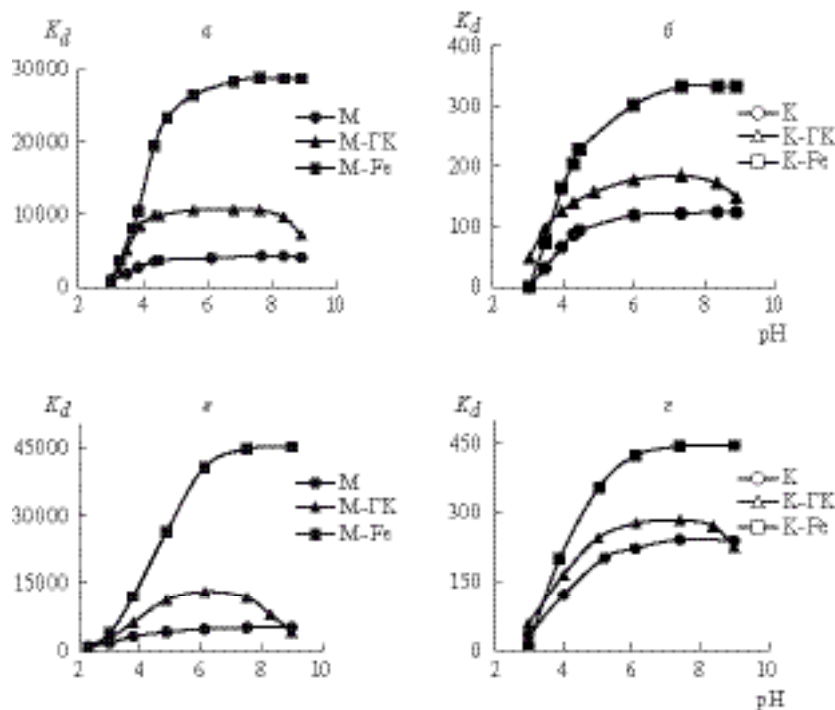


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения  $^{137}\text{Cs}$  (а, б) и  $^{90}\text{Sr}$  (в, г) от рН водной среды на монтмориллонитовых (а, в) и каолининовых (б, г) образцах.

Как видно, для обоих природных минералов сорбция радионуклидов максимальна при  $\text{pH} > 4$ , однако природа исследованных минералов влияет на коэффициенты распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ : для М они значительно выше, чем для К, что, очевидно, зависит от особенностей кристаллохимии глинистых минералов. В отличие от К, сорбция  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на М происходит не только по механизму ионного обмена на активных центрах базальных граней частиц, обусловленного изоморфными замещениями в структуре минералов, но и за счет диссоциированных поверхностных гидроксильных групп на боковых гранях [17 – 19]. Для минералов, модифицированных ГК и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , максимальные значения  $K_d$  наблюдаются в интервале  $\text{pH} 4\div 8$ , что свидетельствует об участии ГК и ферринольных групп гидроксида железа (III) в связывании радионуклидов. При этом в широкой области рН для железосо-

державших образцов  $K_d$  выше, чем для гумуссодержавших, и значительно выше, чем для природных форм глинистых минералов. Однако в кислой области рН большей сорбционной способностью обладает К-ГК (см. рис. 1, б, г) (лучше видно на примере каолинитовых образцов), что обусловлено более прочным связыванием ГК с поверхностью матрицы минерала. Но при рН > 8 частично ГК, а также ионы цезия (стронция), связанные с ГК, будут переходить в раствор.

Для минералов, модифицированных гидроксидами железа, наоборот, наиболее низкие значения  $K_d$  наблюдаются в области рН < 3 из-за частичного растворения гидроксидов железа, осажденных на поверхности матрицы минералов, и конкуренции с  $H^+$ .

Учитывая высокую степень энергетической неоднородности поверхности не только природного монтмориллонита, но и его модифицированных форм, был расширен диапазон концентраций растворов цезия и стронция в сторону их снижения. На основании полученных данных можно оценить процессы сорбции радионуклидов на наиболее высокоэнергетичных активных центрах. Для этого использовали растворы хлоридов цезия и стронция в необходимых концентрациях, приготовленные на дистиллированной воде и содержащие радиоактивные метки  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$ .

Масса введенных меток при очень низких концентрациях стабильных изотопов цезия и стронция (рис. 2) достигала величин: 1Бк  $^{137}Cs$  –  $0,31 \cdot 10^{-6}$ , 1Бк  $^{90}Sr$  –  $0,19 \cdot 10^{-6}$  мкг [20]. В связи с широким диапазоном изменения концентраций радионуклидов как в растворе, так и на твердой фазе все данные представлены в логарифмической форме. На оси абсцисс показана степень заполнения поверхности сорбента в процессе сорбции  $lg(a_s/E)$  (где  $E$  – емкость сорбента, мкмоль/г), а на оси ординат – удельный коэффициент распределения, отнесенный к единице емкости сорбентов,  $lg(K_d/E)$ .

Как видно, в очень широком диапазоне концентраций ионов цезия и стронция для образцов монтмориллонита наблюдаются более низкие значения  $lg(K_d/E)$ , чем для его модифицированных форм. Так, по мере заполнения поверхности  $Cs^+$  удельные коэффициенты распределения уменьшаются в ряду: М-Fe > М-ГК > М – от 4,35 до 1,58 для М-Fe и от 3,89 до 1,38 для М, что соответствует коэффициентам распределения 16120 и 27 для М-Fe и 5590 и 20 для М. Доля наиболее селективных центров по отношению к ионам цезия для всех образцов монтмориллонита составляет 1 – 3%, что согласо-

ется с данными [18], в то время как для ионов стронция она не превышает 0,5%.

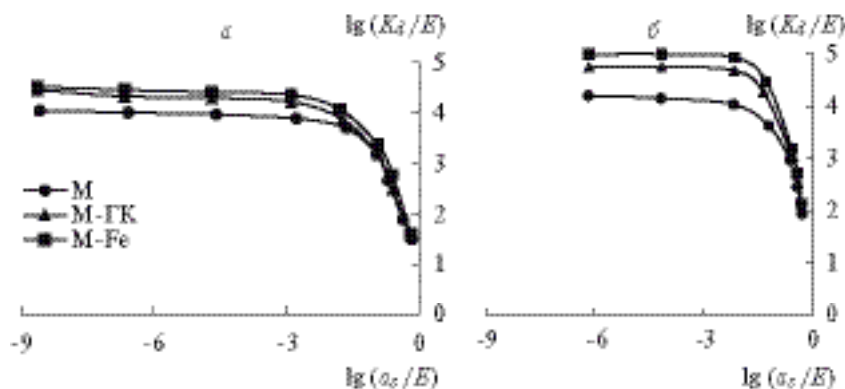


Рис. 2. Сорбция ионов цезия (а) и стронция (б) исследуемыми образцами ( $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$ ;  $V = 50 \text{ см}^3$ ;  $I = 0$ ).

Несмотря на относительно небольшое количество селективных центров на поверхности минералов, сорбция ионов обоих радионуклидов в отсутствие конкурентных ионов успешно происходит и на менее селективных обменных центрах как боковых, так и базальных граней [18, 19].

Поскольку даже на радиозагрязненных территориях концентрация радионуклидов очень низкая, а макрокомпонентов в природных водных средах, в том числе в почвенной влаге, значительно выше, было исследовано влияние основных катионов, характерных для природных вод – ионов натрия и кальция, на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  минеральными и органоминеральными образцами (рис. 3). Как видно из указанного рисунка, повышение концентрации катионов, характерных для природных водных сред, приводит к снижению сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , что обусловлено конкурентным влиянием  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ .

Показано (см. рис. 3, а, б), что ионы  $\text{Na}^+$  оказывают большее влияние на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$ , чем  $^{90}\text{Sr}$ . При концентрации  $0,1 \text{ М Na}^+$  доля сорбированного  $^{137}\text{Cs}$  изучаемыми образцами составляет 5 – 15, а для  $^{90}\text{Sr}$  – 15 – 30%. В присутствии  $\text{Ca}^{2+}$  сорбция  $^{137}\text{Cs}$  (см. рис. 3, в) во всем исследуемом диапазоне концентраций выше, чем  $^{90}\text{Sr}$  (см. рис. 3, г), а при концентрации  $\text{Ca}^{2+}$   $400 \text{ мг/дм}^3$  практически весь  $^{90}\text{Sr}$  остается в растворе, в отличие от  $^{137}\text{Cs}$ , значительная сорбция которого наблюдается даже при концентрации  $\text{Ca}^{2+}$   $1200 \text{ мг/дм}^3$ .

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

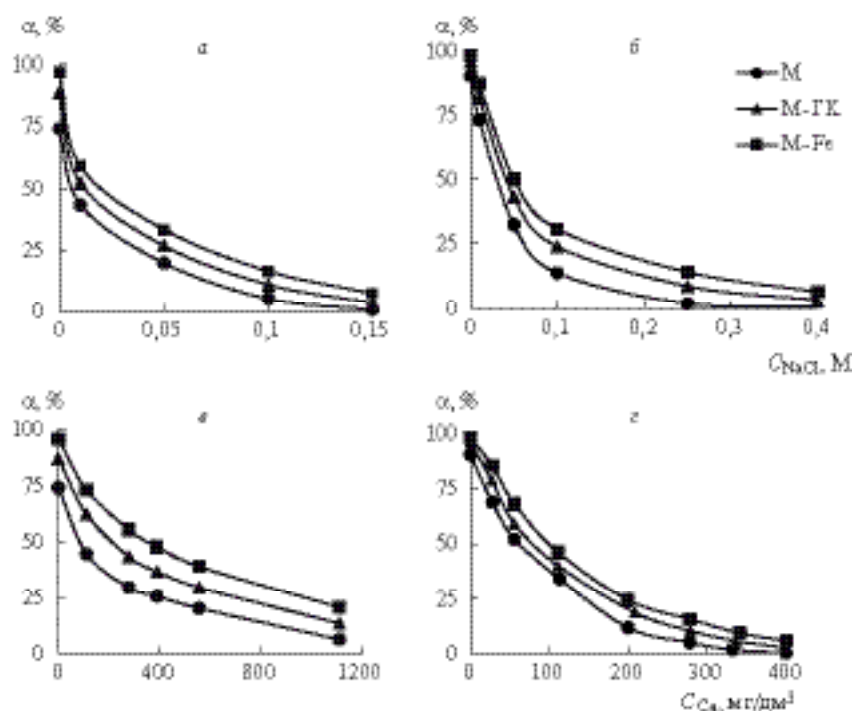


Рис. 3. Влияние  $\text{Na}^+$  (а, б) и  $\text{Ca}^{2+}$  (в, г) на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  (а, в) и  $^{90}\text{Sr}$  (б, г) монтмориллонитовыми образцами (рН 6,5).

Таблица 1. Химический состав образцов природных вод

Показатель	Подземные скважины		Морская вода
	№1	№2	№3
рН	7,92	7,41	7,94
Сухой остаток, мг/дм <sup>3</sup>	1200	670	21800
Жесткость, мг-экв/ дм <sup>3</sup>	0,5	9,9	13,5
Щелочность, мг-экв/ дм <sup>3</sup>	13,7	7,0	3,2

Продолжение таблицы 1.

Железо (общ.), мг/дм <sup>3</sup>	0,18	0,34	0,026
Ca <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	6	142	230
Mg <sup>2+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	2,4	33,6	24,0
Na <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	450	12	6500
K <sup>+</sup> , мг/дм <sup>3</sup>	1,6	1	200

Установлено (табл. 2), что катионы природной воды снижают величины сорбции радионуклидов. Как и для модельных вод, повышенное содержание Na<sup>+</sup> в образце воды № 1 приводит к большему снижению  $K_d$  для <sup>137</sup>Cs, чем для <sup>90</sup>Sr, и наоборот – при повышенном содержании Ca<sup>2+</sup> в воде (образец № 2) величины  $K_d$  более высокие для <sup>137</sup>Cs, чем для <sup>90</sup>Sr. Эти данные подтверждают тот факт, что подвижность <sup>90</sup>Sr возрастает при повышенном содержании в воде Ca<sup>2+</sup> (<sup>90</sup>Sr в геохимических процессах – аналог макроэлемента кальция:  $r_{Sr} = 0,12$ ,  $r_{Ca} = 0,104$  нм). Практически полное подавление сорбции как <sup>137</sup>Cs, так и <sup>90</sup>Sr наблюдается из морской воды с высоким солесодержанием (образец № 3) независимо от формы монтмориллонита. Поэтому не только традиционными методами очистки воды от радионуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr, но и сорбционными (независимо от природы сорбентов и механизма их действия) не всегда можно достичь удовлетворительного результата дезактивации, особенно для вод с высоким солесодержанием.

Таблица 2. Коэффициенты распределения <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr на границе раздела фаз природная вода – монтмориллонит

Минералы	Радионуклид	$K_d$ радионуклидов для разных образцов природных вод		
		№1	№2	№3
М	<sup>137</sup> Cs	550	400	30
М-Fe		1370	1270	45
М	<sup>90</sup> Sr	840	140	10
М-Fe		1790	855	15

Кроме того, следует отметить, что присутствующие в водных растворах ионы Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup> существенно снижают  $K_d$  и поглощение <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr исследованными глинистыми образцами. Однако их влияние для



разных образцов неодинаково и зависит от заряда и радиуса конкурирующего иона. При сорбции  $^{90}\text{Sr}$  большее влияние оказывают ионы  $\text{Ca}^{2+}$ , чем  $\text{Na}^+$ , в то время как на поглощение  $^{137}\text{Cs}$  наибольшее конкурирующее действие оказывают  $\text{Na}^+$ . Исследование влияния осажденных гумусовых кислот и гидроксидов железа на сорбцию радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  показало: поглотительная способность минералов существенно возрастает при повышении отрицательного заряда матрицы минералов, что полностью согласуется с ранее полученными данными для  $\text{U(VI)}$  [17,21].

**Выводы.** Таким образом, определяющую роль в сорбции радионуклидов играют не только собственные высокоселективные ионообменные центры глинистых минералов, но и осажденные на их поверхности гидроксиды железа и гуминовые кислоты. Существенное влияние оказывают также конкурирующие макрокатионы водных сред.

**Резюме.** Досліджено сорбцію  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  на природних глинистих мінералах – монтморилоніті Черкаського і каолініті Глуховецького родовищ і їх модифікованих формах, шляхом осадження гідроксидів  $\text{Fe(III)}$  і гумінових кислот з масовою часткою 5%. Встановлено, що як для природних мінералів, так і їх модифікованих форм найбільш ефективна сорбція радіонуклідів з водних розчинів спостерігається в широкій області рН, характерній для природних ґрунтових середовищ. Підвищення величин сорбції радіонуклідів спостерігається в ряду:  $\text{M} < \text{M-ГК} < \text{M-Fe}$ . Аналогічна залежність спостерігається і для каолінітових зразків. Визначено вплив на процес сорбції  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  катіонів-макрокомпонентів –  $\text{Na}^+$  і  $\text{Ca}^{2+}$ , характерних для природних водних середовищ.

*G.N. Pshinko, S.A. Kobets, V.M. Fedorova, V.V. Goncharuk*

## EVALUATION OF $^{137}\text{Cs}$ AND $^{90}\text{Sr}$ SORPTION IN THE MODEL SOIL-WATER SYSTEMS

### Summary

Sorption of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  on montmorillonite and kaolinite from Cherkasky and Glukhovetsky deposits was investigated. The same minerals with precipitated Fe (III) hydroxides and humic acids (mass fraction is 5%) also

was used. It was found that for both origin minerals and their modified forms (the most effective adsorption of radionuclides from water solutions) is observed in a broad pH range that is characteristic for the natural soil environment. The sorption of radionuclides increases in the row:  $M < M-HA < M-Fe$ . A similar regularity is observed for the kaolinite samples to. The effect of macro-cations –  $Na^+$  and  $Ca^{2+}$  which are typical for aquatic medias on the process of  $^{137}Cs$  and  $^{90}Sr$  sorption is determined.

#### Список использованной литературы

- [1] *Гудков И.Н.* // Эколог. вест. – 2010. – **13**, № 3. – С. 48–52.
- [2] *Шевченко О.Л., Козицкий О.М., Наседкин Л.Ю. та ін.* Закономірності міграції техногенних радіонуклідів на меліоративних системах чорнобильської зони відчуження за результатами досліджень 1986 – 2004 рр. – Херсон: Олді-плюс, 2011. – 416 с.
- [3] *Павлоцкая Ф.И.* Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. – М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.
- [4] *Кудельский А.В., Пашкевич В.И.* // Изв. НАН Беларуси, Сер. хим. наук. – 2011. – № 3. – С. 5–22.
- [5] *Тишков В.П., Степанов А.В., Цветков О.С.* // Тр. Радиевого ин-та им. В.Г. Хлопина. – 2009. – **14**. – С. 46–63.
- [6] *Бондаренко Г.Н.* // Мінералог. журн. – 2004. – **26**, №2. – С. 39–53.
- [7] *Генералова В.А., Оношко М.П.* // Радиохимия. – 2006 – **48**, № 1. – С. 92–96.
- [8] *Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Шатило Н.Н. и др.* // Там же. – 2002 – **44**, № 3. – С. 285–288.
- [9] *Гончарук В.В., Пишинко Г.Н.* // Вісн. НАН України. –2011. – №10. – С. 3–17.
- [10] *Головка Н.В., Розко А.М., Коромисліченко Т.І.* // Зб. ІГНС НАН та МНС України. – 2000. – №1. – С. 93–102.
- [11] *Петрусенко В.П., Шмаков І.П., Кутлахмедов Ю.О.* // Ядерна фізика та енергетика. – 2008. – №2. – С. 73–77.
- [12] *Соботович Э.В., Бондаренко Г.Н., Долин В.В.* // Зб. ІГНС НАН та МНС України. – 2011. – №19. – С. 19–40.
- [13] *Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Егоров Ю.В.* // Радиохимия. – 1997. – **27**, №6. – С. 544–547.
- [14] *Pshinko G.N., Bogolepov A.A. Kobets S.A. et al.* // Radiochem. – 2009. – **51**, N 2. – P. 211–215.

- [15] *Баженов В.А., Булдаков Л.А. Василенко И.Я. и др.* Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества / Под общ. ред. Л.А. Ильина, В.А. Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
- [16] *Goncharuk V.V., Pshinko G.N., Puzyrnaya L.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 2012. – **34**, N2. – P. 88–95.
- [17] *Тарасевич Ю.И.* // Теор. и эксперим. химия. – 1998. – **34**, №1. – С. 32–35.
- [18] *Корнилович Б.Ю., Пишико Г.Н., Спасенова Л.Н.* // Радиохимия. – 2000. – **42**, № 1. – С. 92–96.
- [19] *Pshinko G.N., Timoshenko T.G., Kornilovich B.Y. et al.* // J. Water Chem. and Technol. – 2007. – **29**, N 3. – P. 144–151.
- [20] *Козлов В.Ф.* Справочник по радиационной безопасности. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 191 с.
- [21] *Pshinko G.N.* // J. Water Chem. and Technol. – 2009. – **31**, N 3. – P. 163–171.

Поступила в редакцию 10.09.2013 г.