



УДК 544.723.2/3:546.791.6

© 2009

Г. Н. Пшинко, А. А. Боголепов, С. А. Кобец,
академик НАН Украины В. В. Гончарук

Влияние природной модификации поверхности глинистых компонентов почв на сорбцию U(VI) в присутствии комплексообразующих реагентов

Досліджено поведінку урану (VI) у модельних системах, що містять монтморилоніт Черкаського родовища, з різним вмістом (0, 1 і 5%) осаджених на його поверхні гумінових кислот та Al(III) і Fe(III) гідроксидів. Встановлено, що осажені домішки природного походження на поверхні монтморилоніту істотно впливають на міграцію сполук U(VI) у навколишньому середовищі. Досліджено вплив комплексоутвірних реагентів на сорбцію U(VI) такими матеріалами з метою вибору реагентів та умов для очищення урановмісних ґрунтів і шламів.

Важнейшей проблемой предприятий ядерно-топливного цикла является экологическая безопасность атомной энергетики, и как результат негативного следствия ее развития, — возможность загрязнения окружающей среды природными и техногенными радионуклидами. Среди природных радионуклидов уран — один из наиболее опасных элементов как из-за токсичности, вызванной химическим и радиационным фактором, так и подвижности, обусловленной высокой склонностью к комплексообразованию. В окружающей среде на закономерности миграции соединений урана большое влияние оказывают процессы сорбции на органических и минеральных компонентах почв — миграция радионуклидов определяется не отдельными компонентами грунтов, а имеет место их комплексное действие, поскольку на поверхности алюмосиликатов могут сорбироваться гумусовые кислоты (ГК), осаждаются оксиды алюминия, железа (образующиеся в результате разрушения природных минералов), тем самым изменяя сорбционные свойства глинистых минералов, которым может отводиться только пассивная роль матрицы (E. Jenne, 1977, Vol. 2). Важно, что функциональные группы оксидов металлов (ГК), сорбированных на глинистых частицах, активные центры поверхности самих минералов не являются независимыми друг от друга и проведение границы сорбционного механизма за счет вклада “гуминового” или, например, “глинистого” существенно упрощает реальную картину.

Известно, что природные органические вещества могут способствовать переносу радионуклидов водными средами за счет образования прочных комплексов, что подтверждается

достаточно высокими константами их устойчивости [1–3], снижая при этом адсорбцию ионов металлов, и/или блокирования активных центров поверхности минералов, связываясь с поверхностью минералов [4, 5]. Работ, посвященных миграции радионуклидов в объектах окружающей среды, в частности их сорбции на природных минералах, в которых рассмотрен механизм процесса и установлены факторы, влияющие на величину сорбции, достаточно много [6–9]. При выборе методов и условий дезактивации водных сред, шламов и грунтов, загрязненных U(VI), важным является установление форм нахождения урана и факторов, влияющих на прочность фиксации радионуклидов. Поэтому целью данной работы было изучение влияния осажденных на поверхности глинистого минерала — монтмориллонита, типичного глинистого компонента почв, гуминовых веществ (ГВ), гидроксидов Fe(III) и Al(III), а также некоторых растворенных комплексообразующих реагентов на физико-химические аспекты сорбции и миграции U(VI) в окружающей среде для улучшения радиационной обстановки на загрязненных территориях.

В экспериментах использовали образцы с фракцией < 0,25 мм природного монтмориллонита Черкасского месторождения, очищенного от примесей с ПОЕ = 0,720 мг-экв/г (М-0), а также с содержанием 1 и 5% ГК (ГМ-1, ГМ-5), гидроксидов Al(III) и Fe(III) по металлу (МА1-1, МА1-5, МFe-1 и МFe-5) соответственно.

На основании констант устойчивости комплексных соединений U(VI) [1, 10] были рассчитаны формы его нахождения при разных рН водной среды в присутствии и отсутствии комплексообразующих реагентов как природного происхождения — ГВ (показано на примере фульвокислот (ФК)), так и техногенного — компонентами большинства дезактивирующих растворов, поступающих в окружающую среду вместе со сточными водами — динариевых солей этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) и лимонной (H₃Cit) кислот (рис. 1). Их наличие в значительной мере определяет миграционное поведение U(VI) в водоемах и почвах, а также эффективность сорбционной очистки водных сред с использованием природных алюмосиликатов.

В водных растворах до рН 8,0 (см. рис. 1, а) образуются только катионные формы (рН < 5,0 — UO₂²⁺, 5,0 < рН < 8,0 — (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₂(OH)₂²⁺, (UO₂)₄(OH)₇⁺, рН 4,5...5,0 — UO₂(OH)⁺) и гидроксиды UO₂(OH)₂, относительное содержание которых меньше 10% (рН 7,5...8,0) [11]. Наличие СО₂ в растворе (при контакте с воздухом) обуславливает образование карбонатных анионных форм при рН > 8 — UO₂(СО₃)₂²⁻ и UO₂(СО₃)₃⁴⁻.

В присутствии ФК в области 2,0 < рН < 6,5 образуются анионные комплексы с ФК (см. рис. 1, б), а доля катионных форм U(VI) существенно уменьшается. Уран (VI) с ГК, в отличие от ФК, образует более устойчивые комплексные соединения в кислой области рН с сильными кислотными группами, а с повышением рН распределение форм U(VI) с ГК и ФК практически аналогичное в одинаковых концентрационных условиях.

Присутствие ЭДТА в мольном соотношении 1 : 1 (ЭДТА : U) в растворе полностью подавляет реакции гидроксокомплексобразования U(VI) (см. рис. 1, в): в широкой области рН образуются только анионные формы: UO₂НЭДТА⁻ (рН 2...7), UO₂ЭДТА²⁻ (рН 5...9) и при рН ≥ 8,0 появляются карбонатные.

Влияние H₃cit проявляется в области рН 3,0...7,5, где образуются ≈ 80% UO₂cit⁻ и ≈ 20% (UO₂)₂(cit)₂²⁻ (см. рис. 1, г). В области рН ≥ 8,0 также появляются карбонатные комплексы.

Для выяснения влияния осажденных на поверхности монтмориллонита ГК и оксидов Al(III) и Fe(III) исследована зависимость величин сорбции U(VI) от рН (на рис. 2, а см. образцы МА1 и МFe). Для образцов природного монтмориллонита (М-0) наибольшие вели-

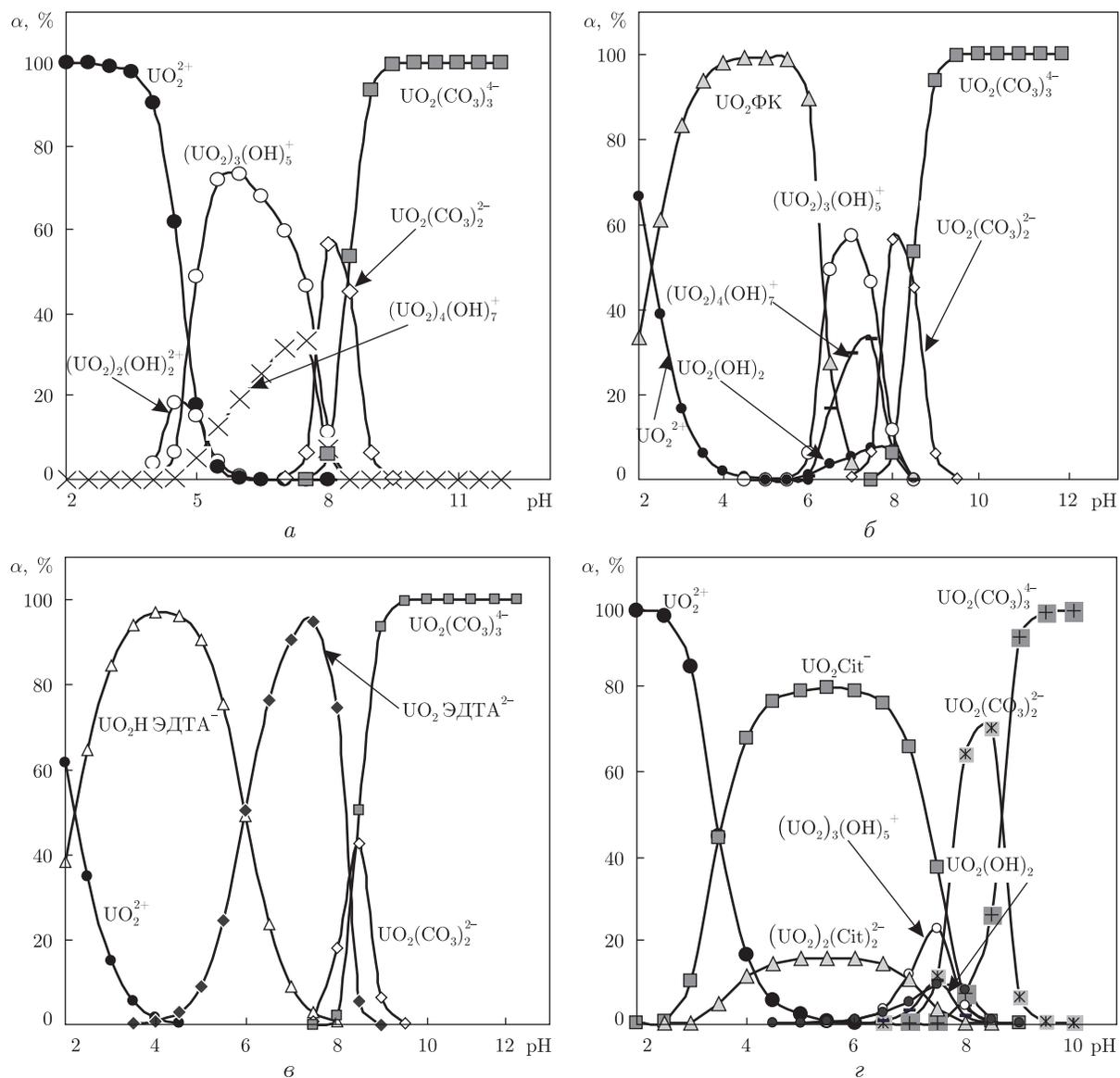


Рис. 1. Формы нахождения U(VI) в водном растворе (а) [11] в присутствии комплексообразующих лигандов: 100 мг/дм^3 ФК (б); $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л ЭДТА (в) [11]; $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л H_3Cit (г); $C_U = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л

чины сорбции в диапазоне pH 5,0...7,0 вызваны характерными особенностями строения активных центров на поверхности глинистых минералов наряду со сложной химией водных растворов U(VI). В кислой области pH сорбция U(VI) обусловлена взаимодействием обменных катионов на базальных поверхностях алюмосиликатной матрицы вследствие нестехиометрических изоморфных замещений в структуре минералов. В слабокислой и нейтральной областях pH сорбция происходит по механизму ионного обмена на боковых гранях частиц с образованием поверхностных комплексов с участием Si-OH- и Al-OH-групп [6, 7].

Для образцов с осажденными гидроксидами металлов величины сорбции U(VI) также определяются значением pH водной среды и все зависимости имеют схожий характер: повышение содержания осажденных гидроксидов металлов приводит к возрастанию величин

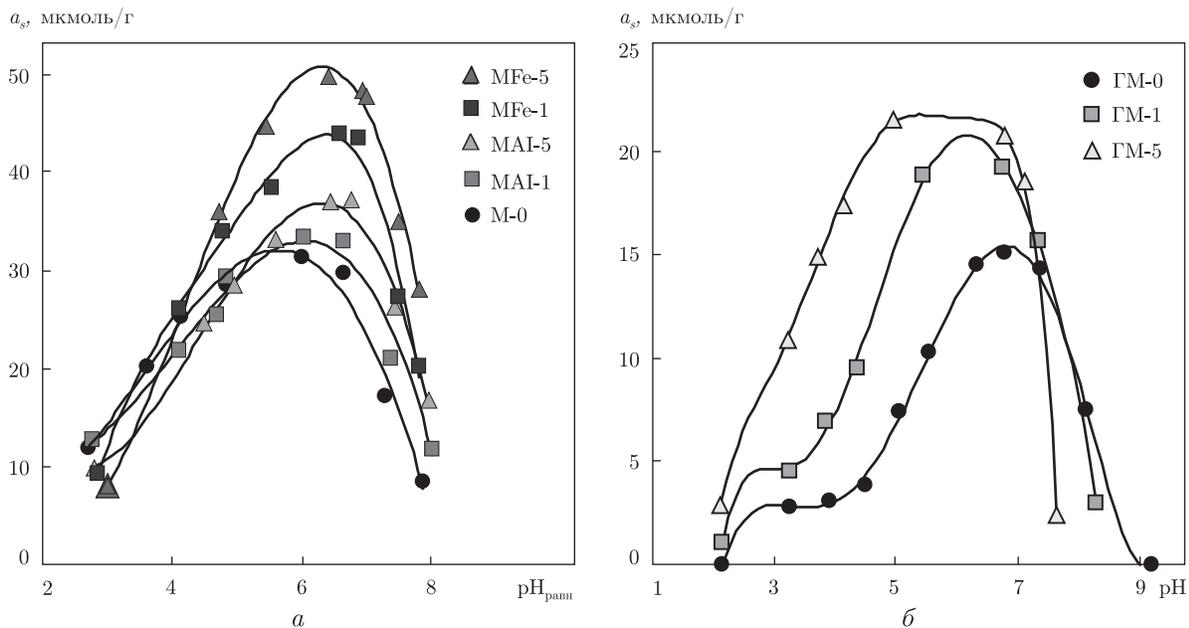


Рис. 2. Зависимость величин сорбции U(VI) от pH на монтмориллоните: с осажденными гидроксидами Al(III) и Fe(III) при ионной силе $I_{\text{NaClO}_4} = 0,01$ (а); с осажденными ГК при повышенной ионной силе $I_{\text{NaClO}_4} = 0,1$ (б); $C_U = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}}/m_{\text{сорб.}} = 500$ мл/г

сорбции при pH 2,0...5,0 с максимумом при pH 5,0...7,0 в ряду: $M < MAI-1 < MAI-5 < MFe-1 < MFe-5$, что согласуется с литературными данными о преимущественной сорбции U(VI) железосодержащими минералами [12]. Снижение сорбции при pH >7,0 обусловлено образованием анионных карбонатных комплексов U(VI).

Аналогичная зависимость получена и для образцов ГМ. При повышении содержания ГК в образцах ГМ наблюдается повышение сорбции, что говорит о более высоких ионообменных характеристиках ГК, однако вид кривых зависимости от pH сохраняется [11].

Исследовано влияние солесодержания водного раствора (ионная сила $I_{\text{NaClO}_4} = 0,1$) на процесс сорбции U(VI) в широком интервале pH (см. рис. 2, б, образцы ГМ). Повышение ионной силы приводит к снижению сорбции в области pH 3...5, где сорбция происходит за счет ионного обмена на базальной поверхности минерала, причем это влияние наиболее выражено для чистого монтмориллонита, соответственно наименее — для образцов с большим содержанием ГК. Аналогичная зависимость получена и для монтмориллонитовых образцов с осажденными Al(OH)₃ и Fe(OH)₃.

Влияние ЭДТА на сорбцию U(VI) на монтмориллоните с осажденными ГК при разных pH показано на рис. 3: наличие ЭДТА в растворе изменяет характер сорбции U(VI), причем величины сорбции определяются не только значением pH, но и содержанием ГК в образцах ГМ. В области низких значений pH (1,5...2,0) кривые сорбции U(VI) на монтмориллоните как в отсутствие, так и в присутствии ЭДТА практически совпадают — сорбируются UO₂²⁺-ионы (см. рис. 1). При pH 2,5...4,0 наблюдается снижение сорбции, что обусловлено образованием несорбируемой анионной формы UO₂НЭДТА⁻. При повышении pH в растворе преобладают только анионные формы — UO₂НЭДТА⁻, UO₂ЭДТА²⁻, которые не должны были бы сорбироваться на отрицательно заряженной поверхности минерала за счет электростатического отталкивания. Однако, как видно из рис. 3, при pH > 4,0 наблюдает-

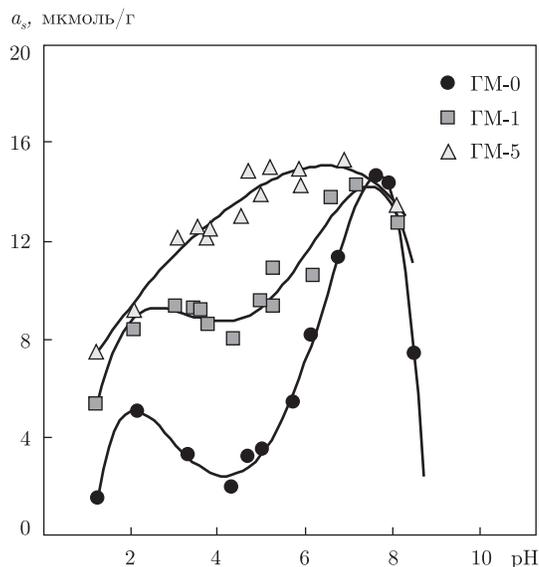
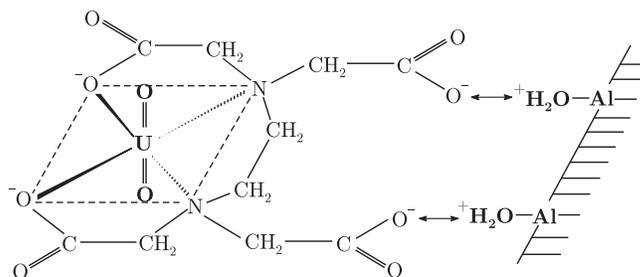
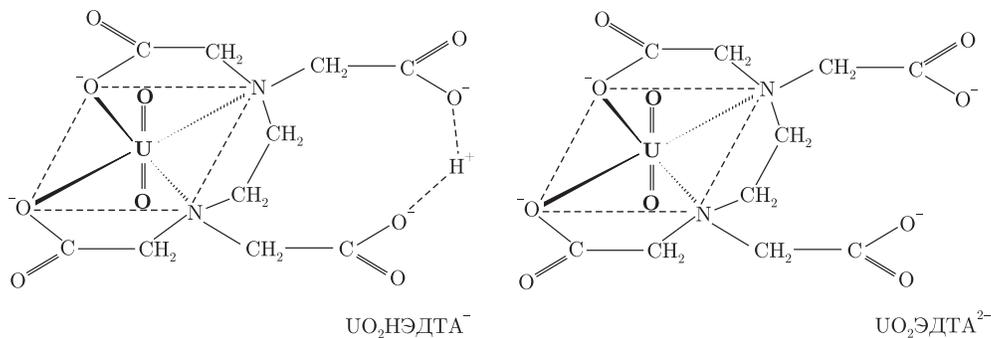


Рис. 3. Влияние ЭДТА на величины сорбции U(VI) на монтмориллоните с осажденными ГК; $I_{\text{NaClO}_4} = 0,01$, $C_{\text{ЭДТА}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_U = 0,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $V_{\text{р-ра}}/m_{\text{сорб.}} = 500$ мл/г

ся повышение величин сорбции с максимумом при pH 7...7,5, что, очевидно, обусловлено связыванием формы $\text{UO}_2\text{ЭДТА}^{2-}$ (см. рис. 1). Сорбцию U(VI) в виде таких комплексов можно объяснить образованием на основных группах боковой поверхности минерала сложного комплекса типа $[\equiv\text{S} - \text{ЭДТА} - \text{Me}]$, где $\equiv\text{S}$ — поверхность минерала:



Образование таких тройных комплексов, координированных через молекулу ЭДТА, установлено для большинства двухвалентных металлов [13]. Образование тройных комплексов характерно только для двухзарядной $\text{UO}_2\text{ЭДТА}^{2-}$ -формы, что объясняется их строением:



в растворе у формы $\text{UO}_2\text{HЭДТА}^-$ отрицательные заряды карбоксильных групп частично компенсируются протоном, поэтому она не может принимать участие в комплексообразовании с положительными группами $\equiv \text{AlOH}_2^+$ боковой поверхности монтмориллонита. Форма $\text{UO}_2\text{ЭДТА}^{2-}$ имеет два нескомпенсированных отрицательных заряда на карбоксильных группах и поэтому она образует тройные поверхностные комплексы с группами $\equiv \text{AlOH}_2^+$.

Однако величины сорбции существенно определяются концентрацией ЭДТА: повышение наблюдается в области эквимольного соотношения, а при более высоких концентрациях ЭДТА — снижение вследствие конкурентной сорбции ЭДТА на этих адсорбционных центрах минералов. Кроме того, снижение обусловлено смещением равновесия в сторону образования растворимых комплексов $\text{U(VI)} - \text{ЭДТА}$: при концентрации ЭДТА, равной 0,05 моль/л, сорбция практически отсутствует для образца ГМ-0, а для ГМ-1 и ГМ-5 полного подавления сорбции не наблюдается, что свидетельствует о более прочной связи U(VI) с кислотными группами ГК, чем с функциональными боковыми группами монтмориллонита. Аналогичная зависимость получена и для других изученных образцов.

Присутствие в растворе ФК снижает величины сорбции U(VI) за счет образования растворимых анионных комплексов U-ФК всеми исследованными образцами монтмориллонита: характер сорбции U(VI) в области pH 1,8...3,0 совпадает с таковым для чистых растворов, что обусловлено сорбцией ионов UO_2^{2+} . В области pH $\leq 6,0$ возможна сорбция ФК на поверхности сорбентов, причем эта способность увеличивается в ряду $\text{M} < \text{МАI-1} < \text{МАI-5} < \text{МFe-1} < \text{МFe-5}$, что обусловлено, вероятнее всего, образованием водородных или ван дер Ваальсовских сил между поверхностными (алюминольными или ферринольными) группами сорбентов и протонированными группами молекул ФК. Поскольку фульватные комплексы U(VI) преобладают в области pH 2,5...6, то возможно также их частичное связывание поверхностью сорбентов. Именно протеканием таких процессов можно объяснить отсутствие полного подавления сорбции U(VI) в присутствии ФК на образцах с осажденными гидроксидами, особенно железа (III).

Наиболее сильное влияние H_3Cit проявляется в области pH 4,0...7,0, что соответствует образованию UO_2Cit^- ($\approx 80\%$) и $(\text{UO}_2)_2(\text{cit})_2^{2-}$ ($\approx 20\%$) в случае образцов М-0 и МАI-5 (рис. 4). Для образца МFe-5 образуются смешанные разнометалльные цитратные комплексы UO_2^{2+} с ионами Fe^{3+} — в области pH 4,0...7,0 доминируют формы: UO_2Cit^- и $\text{UO}_2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{3-}$, появляющиеся в растворе вследствие растворения его гидроксида (в присутствии сильных комплексообразующих реагентов, в т. ч. H_3Cit , наблюдается растворение аморфных $\text{Me}(\text{OH})_3$). При соотношении $\text{cit} : \text{U} = 1 : 1$ для образцов М-0 и МАI-5 величина сорбции U(VI) на образце М-0 в данной области pH составляет $< 20\%$, что свидетельствует о сорбции формы $(\text{UO}_2)_2(\text{Cit})_2^{2-}$ на алюминольных группах поверхности. Для образца МАI-5 возможна также частичная сорбция формы UO_2Cit^- . Для образца МFe-5 сорбция U(VI) на поверхности обусловлена не только его катионными формами $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ и $\text{UO}_2\text{FeOH}(\text{Cit})^+$, но и $\text{UO}_2\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{Cit})_2^{3-}$ -формой. Несорбирующейся формой U(VI) в данном случае является UO_2Cit^- , содержание которой в растворе коррелирует с количеством несорбированного U(VI) в области pH 4,0...7,0. Повышение концентрации H_3Cit приводит к снижению величин сорбции U(VI) в ряду $\text{M-0} > \text{МАI-5} > \text{МFe-5}$, что согласуется с рядом сорбции на данных сорбентах в отсутствие комплексообразующих лигандов.

Таким образом, в данной работе установлено, что наличие осажденных ГК, гидроксидов Al(III) и, в большей степени, Fe(III) на поверхности глинистых минералов может существенно влиять на сорбцию и, соответственно, миграцию соединений U(VI) , повышая его

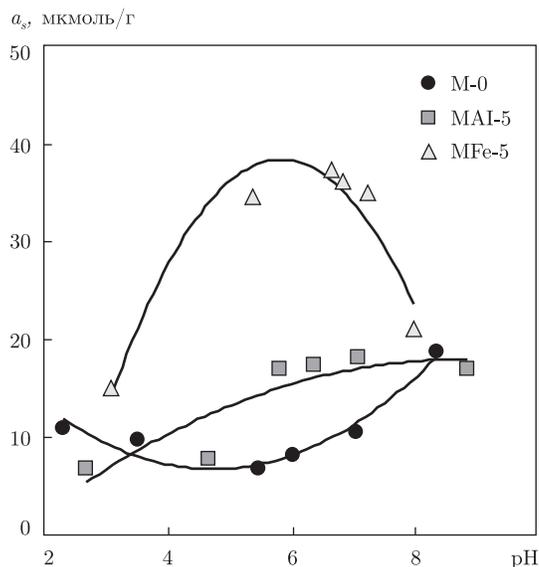


Рис. 4. Влияние рН на сорбцию U(VI) в присутствии лимонной кислоты (U : H₃Cit = 1 : 1); C₀(U^{VI}) = 5 · 10⁻⁵ моль/л, I_{NaClO₄} = 0,01, V_{p-ра} = 50 мл, m_{навес.} = 0,1 г, рН₀ 5,0

иммобилизацию в почвах. В то же время, наличие водорастворимых комплексобразующих реагентов приводит к повышению его подвижности в окружающей среде.

1. Li W. C., Victor D. M., Chakrabarti C. L. Effect of pH and Uranium Concentration on Interaction of Uranium (VI) and Uranium (IV) with Organic Ligands in Aqueous Solutions // *Analytical Chem.* – 1980. – **52**, No 3. – P. 520–523.
2. Lenhart J. J., Cabaniss S. E., MacCarthy P., Honeyman B. D. Uranium (VI) complexation with citric, humic and fulvic acids // *Radiochim. Acta.* – 2000. – **88**, No 2. – P. 345–353.
3. Glaus M. A., Hummel M., Van Loon L. R. Trace metal – humate interactions. I. Experimental determination of conditional stability constants // *Applied Geochemistry.* – 2000. – **15**. – P. 953–973.
4. Ho C. H., Miller N. H. Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles // *J. Colloid & Interface Sci.* – 1985. – **106**, No 2. – P. 281–288.
5. Righetto L., Bidoglio G., Azimonti G., Bellobono I. Competitive interactions in colloidal humic acid – mineral oxide systems // *Environ. Sci. Technol.* – 1991. – **25**, No 11. – P. 1913. – 1919.
6. Chisholm-Brause C. J., Berg J. M., Little K. M. et al. Uranyl sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling // *J. Colloid & Interface Sci.* – 2004. – **277**. – P. 366–382.
7. Гончарук В. В., Корнилович Б. Ю., Пилинко Г. Н., Спасенова Л. Н. Комплексообразование в системе Eu(III) – гумусовое вещество – слоистый силикат // *Доп. НАН України.* – 2000. – № 5. – С. 145–149.
8. Moulin V., Moulin C. Radionuclide speciation in the environment: a review // *Radiochim. Acta.* – 2001. – **89**. – P. 773–778.
9. Crancon P., van der Lee J. Speciation and mobility of uranium(VI) in humic-containing soils // *Radiochim. Acta.* – 2003. – **91**, No 11. – P. 673–679.
10. Grenthe I. Chemical thermodynamics of uranium. – Paris: OECD publ., 2003. – 715 p.
11. Корнилович Б. Ю., Пилинко Г. Н., Боголепов А. А. Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми компонентами почв // *Радиохимия.* – 2006. – **48**, № 6. – С. 525–528.
12. Logue B. A., Smith R. W., Westall J. C. U(VI) adsorption on natural iron-coated sands: comparison of approaches for modeling adsorption on heterogeneous environmental materials // *Applied Geochem.* – 2004. – **19**. – P. 1937. – 1951.
13. Nowack B., Lützenkirchen J., Behra P., Sigg L. Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides // *Env. Sci. & Technol.* – 1996. – **30**, No 7. – P. 2397–2405.

Институт коллоидной химии
и химии воды им. А. В. Думанского, Киев

Поступило в редакцию 27.10.2008

**G. N. Pshinko, A. A. Bogolepov, S. A. Kobec, Academician of the NAS of Ukraine
V. V. Goncharuk**

Influence of a natural modification of the surface of clay components of soils on the sorption of U(VI) in the presence of complexing reagents

The behavior of uranium(VI) in the model systems, containing montmorillonite of the Chercasskij deposit with different contents (0.1 and 5%) of humic acids deposited on its surface and Al(III) and Fe(III) hydroxides, is investigated. It is established that impurities of natural origin deposited on the montmorillonite surface substantially influence the migration of uranium(VI) compounds in the environment. Influence of complexing reagents on the sorption of U(VI) by such materials, with the purpose to choose reagents and terms for the decontamination of uranium-containing soils and sludges, is investigated.