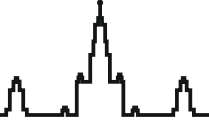


## **Закономерности сорбции радионуклидов на глинах различного происхождения**

Анна Романчук, Анна Семенова

romanchuk.anna@gmail.com



## Глинистые минералы:

### Смектиты:

- FEBEX (Испания)
- 10ый Хутор (Хакассия, Россия)
- Kutch (Индия)



## Радионуклиды:

Cs(I)

Np(V) ( $\text{NpO}_2^+$ )

Eu(III)

### Каолинит:

- Каолинит (Aldrich)

- Влияние структуры глинистого минерала
- Влияние катиона в межслоевом пространстве
  - Влияние примесей в глине и в растворе

Численное описание



## *Kd* ПОДХОД

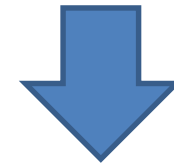


Экспериментальное  
определение *Kd* и  
использование его в  
моделирование

- работает строго в  
заданных условиях

*vs.*

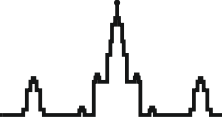
## Surface complexation modeling (SCM)



Определение  
протекающих процессов  
и их  
термодинамическое  
описание

- работает в широком  
диапазоне условий

# Surface complexation modeling (SCM)



-SOH

-SOH<sub>2</sub><sup>+</sup>



$\log K_1$

-SO<sup>-</sup>



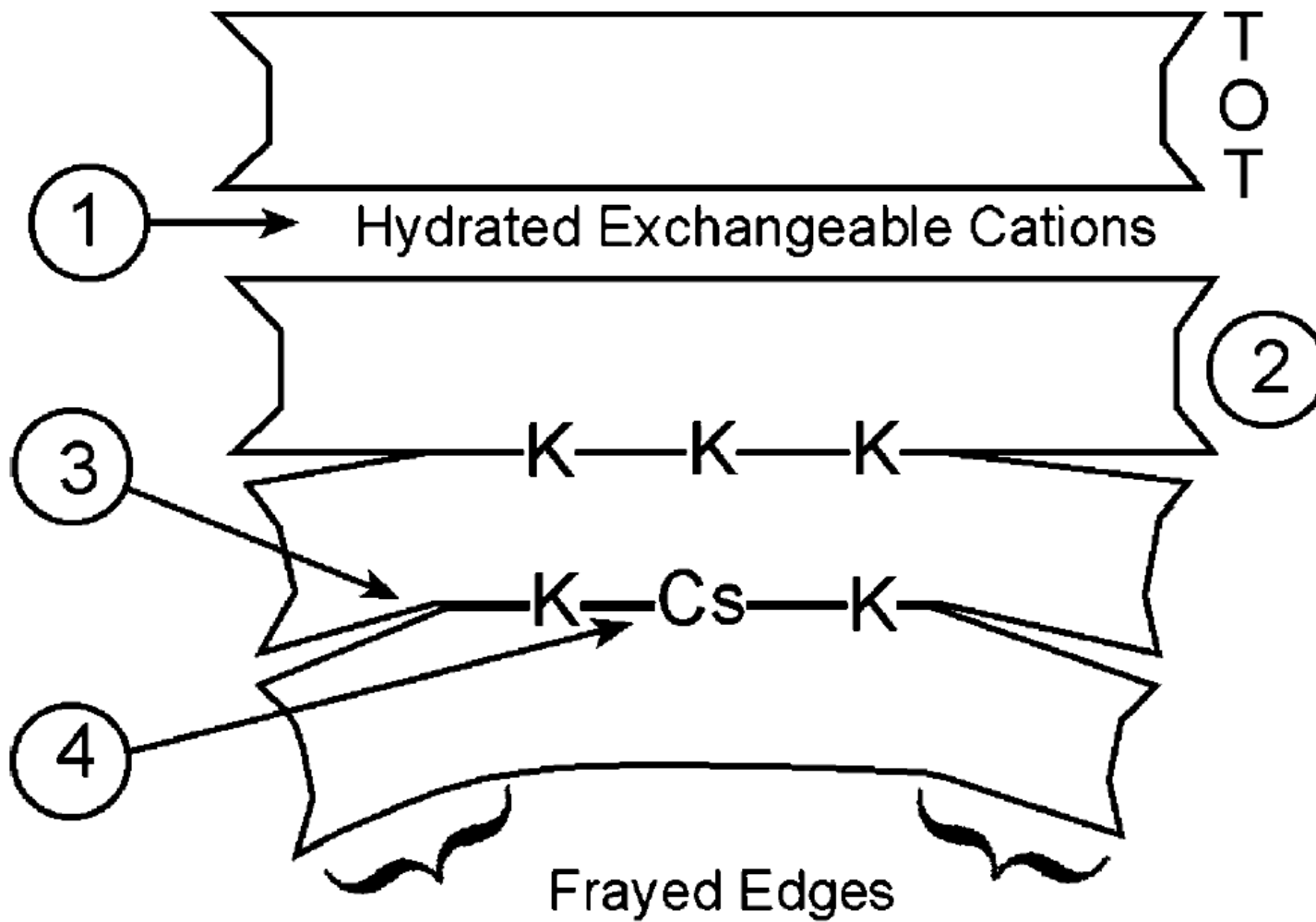
$\log K_2$

$$K^{int} = K^{app} \cdot \exp(-\psi F/RT)^{-\Delta z}$$

+ Универсальность

+ Возможность описания широкого диапазона условий

- Для корректного описания, необходимо установление механизмов взаимодействия



- 1- cation exchange sites on the basal plane
- 2 - edge sites
- 3 - frayed edge sites (FES)
- 4 - replacement of  $K^+$  by  $Cs^+$  in interlayer sites

# Сорбция Cs

0.01M NaClO<sub>4</sub>; 25°C;

pH 2-12

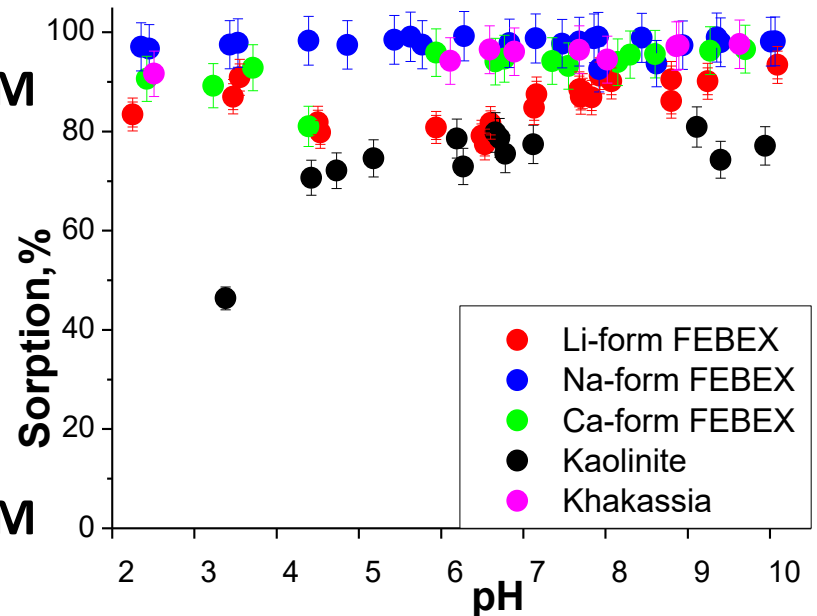
<sup>137</sup>Cs, C<sub>CsCl</sub> = 10<sup>-9</sup>- 10<sup>-6</sup> M ;

C<sub>clay</sub> = 1 g/L

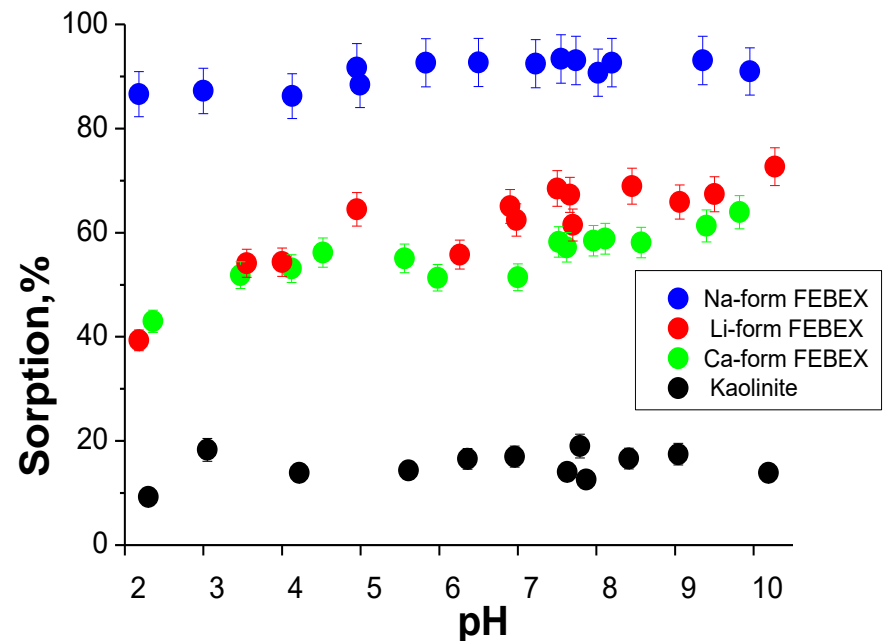


Катионная форма монтмориллонита не оказала сильного влияния на сорбцию Cs(I) при 10<sup>-9</sup> M, но значительно повлияла при более высоких концентрациях

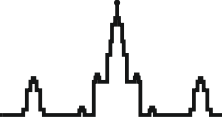
[Cs]=10<sup>-9</sup>M



[Cs]=10<sup>-6</sup>M



# Сорбция Cs на глине Kutch

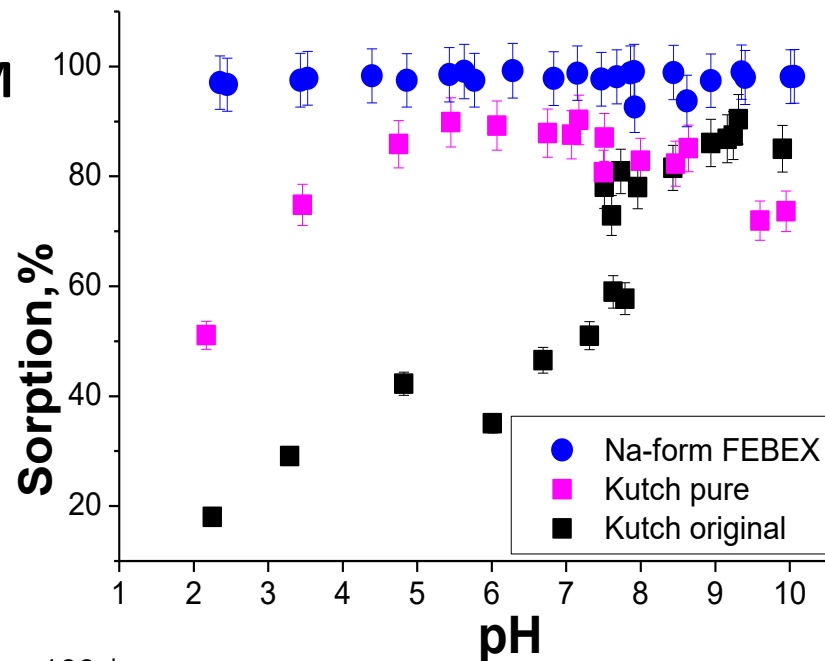


**Kutch original**  
-Ca/Mg-form of  
smectite, goethite  
(3%)

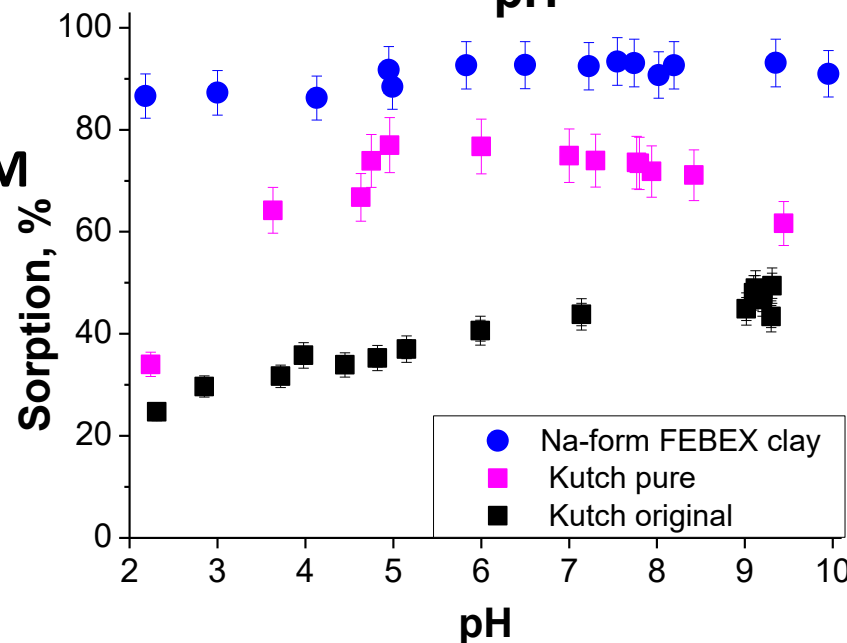
**Kutch pure**  
-Na form  
montmorillonite,  
without Fe-phase



[Cs]=10<sup>-9</sup>M



[Cs]=10<sup>-6</sup>M

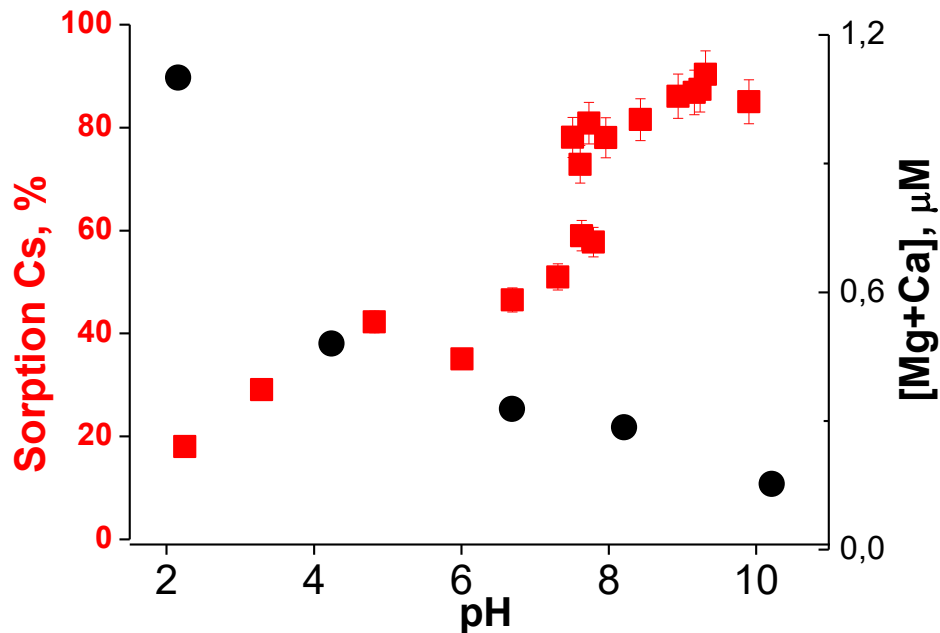


Очистка глины Kutch от  
примесей оксида железа  
повлияла на сорбцию Cs(I)  
???

# Зависимости сорбции Cs(I) от pH

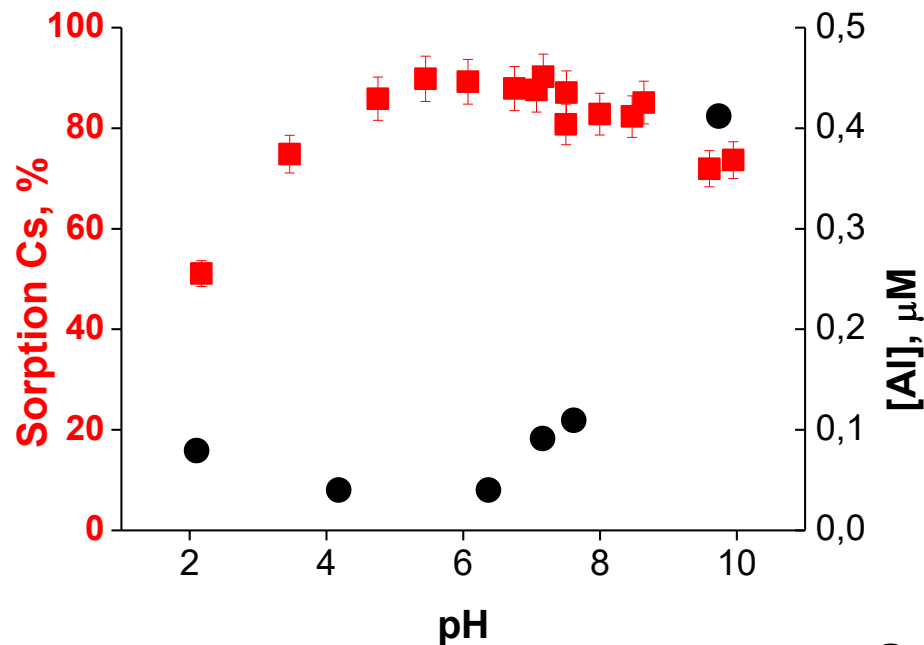


## Original Kutch



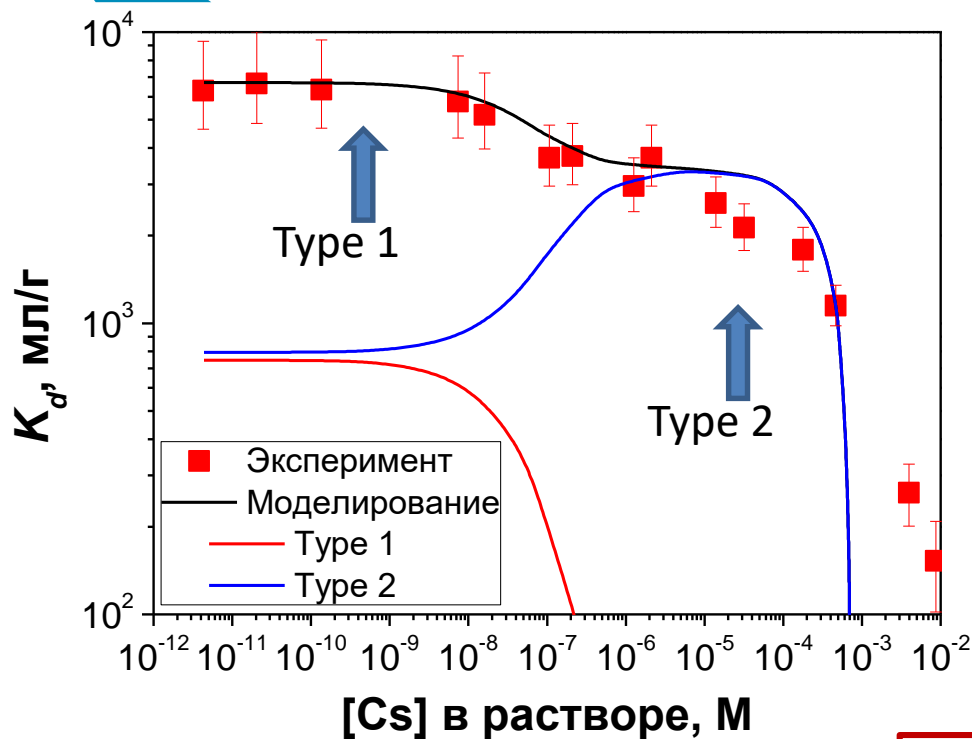
✓ Влияние присутствия конкурирующих ионов на сорбцию Cs

## Purified Kutch

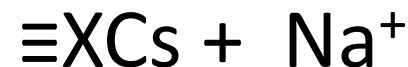




# Сорбция Cs на глине Kutch



Ионный обмен:



Тип центров	lgK	Концентрация центров, моль/г
Type 1	6,09	$2,9 \cdot 10^{-8}$
Type 2	1,68*	$7,2 \cdot 10^{-4}$

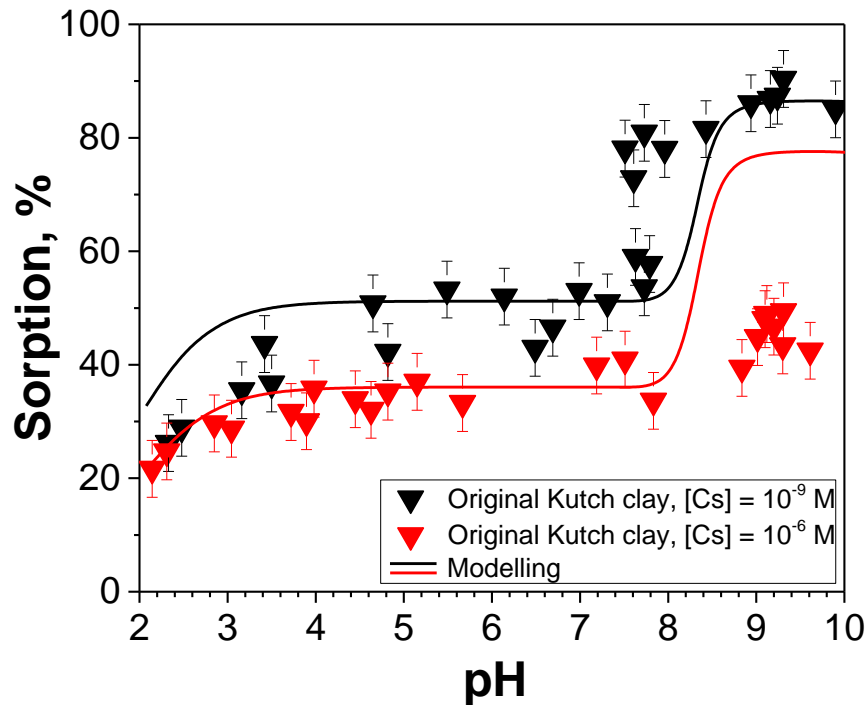
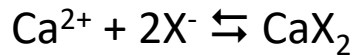
Два типа сорбционных центров по отношению к Cs(I) обнаружено на глине Катч.

Свойства высокоселективных сорбционных центров (Type 1) зависят от природы глины.

# Моделирование конкуренции при сорбции

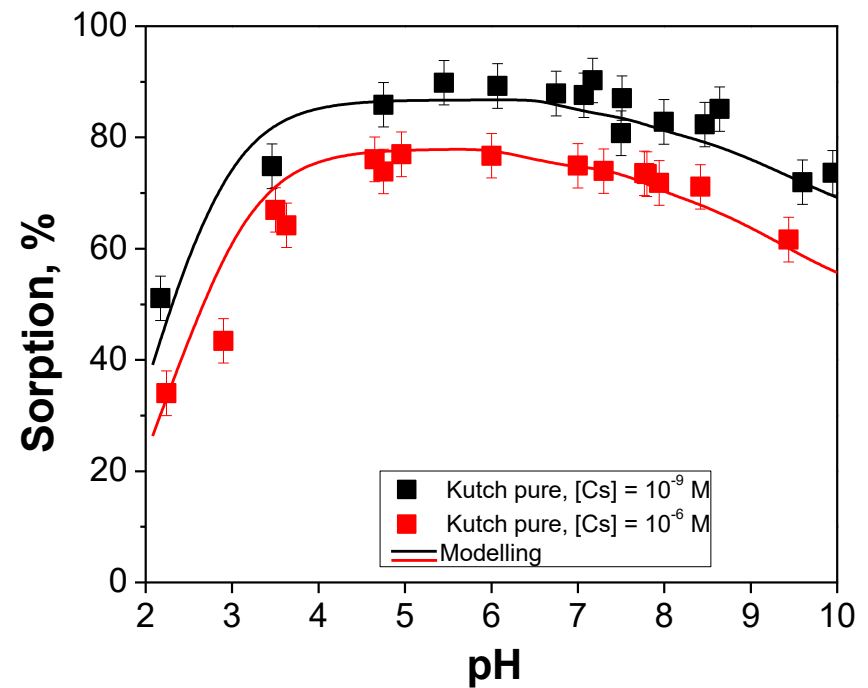
## Original Kutch

Учет конкуренции  $\text{Cs}^+$  с  $\text{Ca}^{2+}$



## Purified Kutch

Учет изменения ионной силы



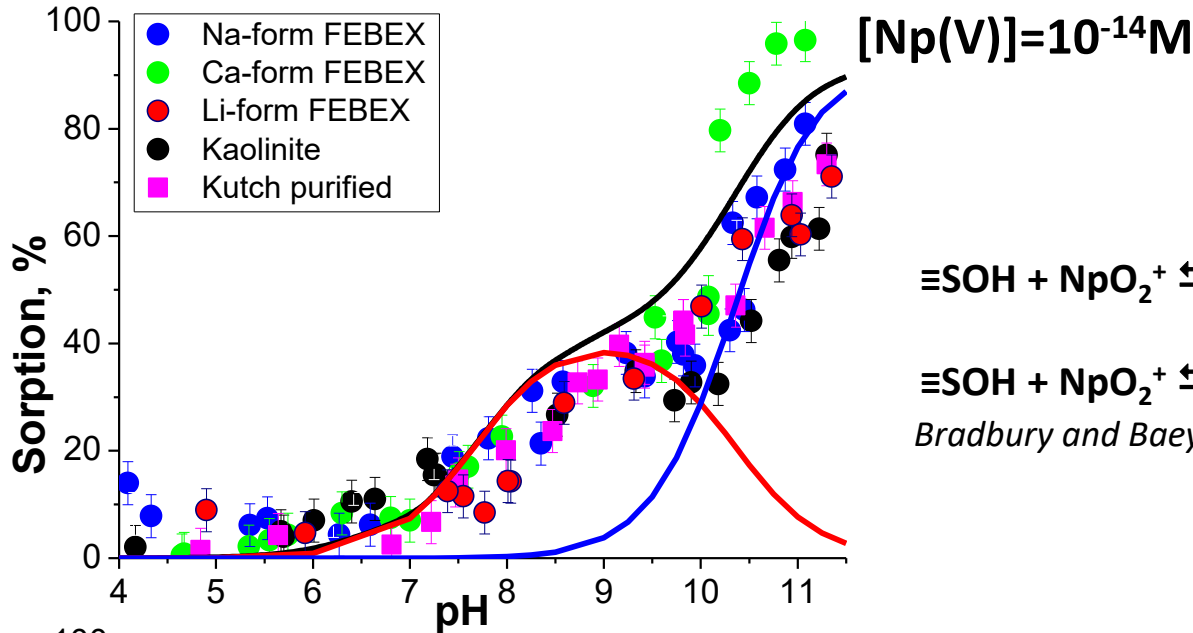
# Cs conclusions:



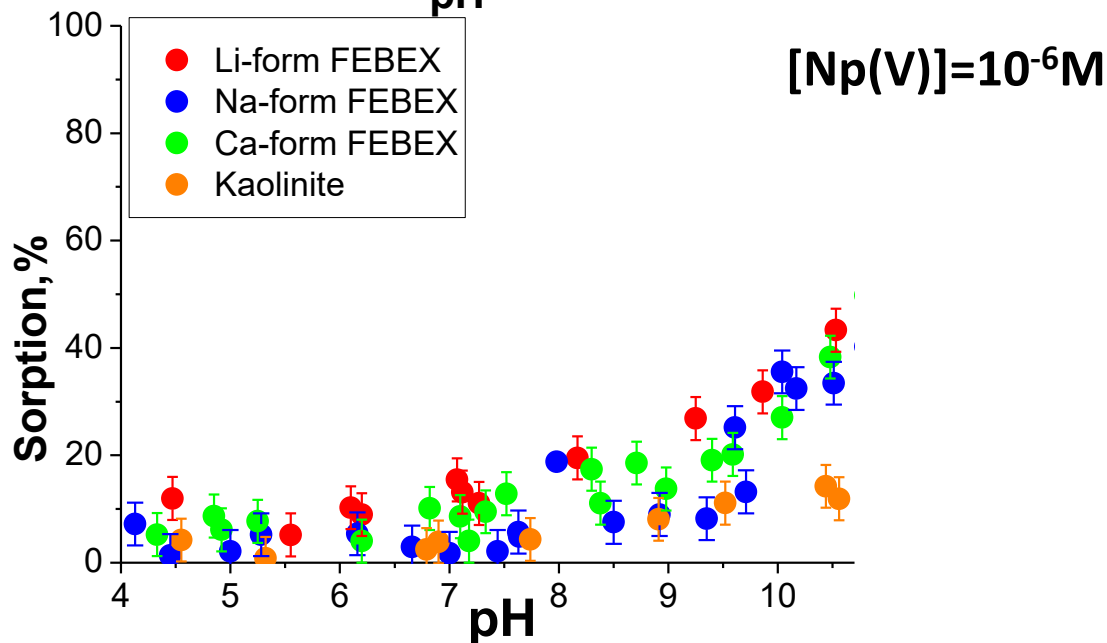
- Показано влияние межслоевого катиона на сорбцию Cs(I), которое особенно проявляется при высоких концентрациях радионуклида
- Влияние структуры глинистого минерала также было показано.
- Присутствие конкурирующих катионов в растворе и ионной силы оказывает сильное влияние на сорбцию Cs(I)

# Сорбция Np(V)

0.01M NaClO<sub>4</sub>; 25°C;  
pH 2-12  
<sup>239</sup>Np (C<sub>Np</sub> 10<sup>-14</sup>M);  
<sup>237</sup>Np (C<sub>Np</sub> 10<sup>-6</sup>M);  
C<sub>clay</sub> = 0.5g/L



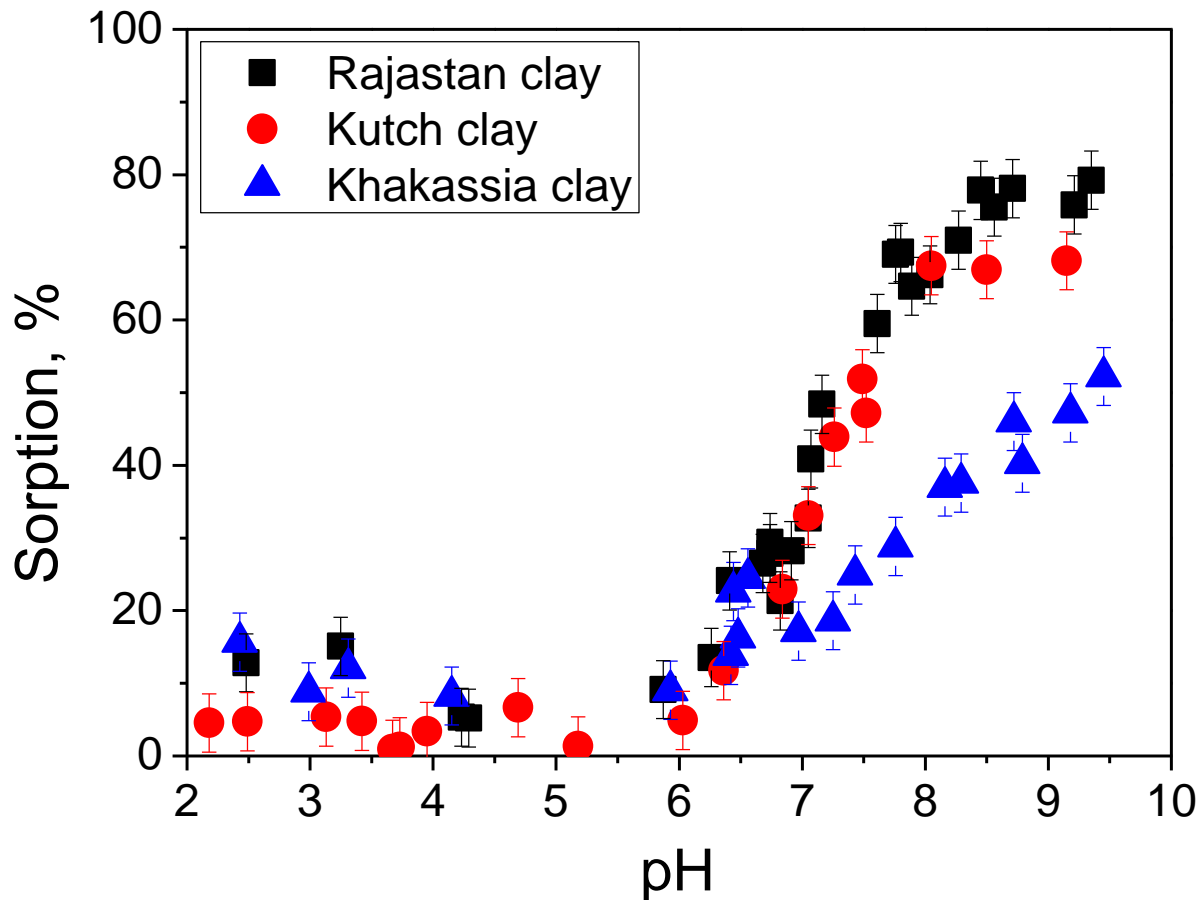
*Bradbury and Baeyens, RCA 2006*



Структура и межслоевой катион не оказывают столь значительного влияния на сорбцию Np(V) при 10<sup>-14</sup>M (pH 4÷10)

При более высоких конц разница начинает быть значимой

# Зависимости сорбции Np(V) от pH



[Np(V)] =  $10^{-14}$  M  
[clay] = 0.5 g/L  
I = 0.01 M NaClO<sub>4</sub>

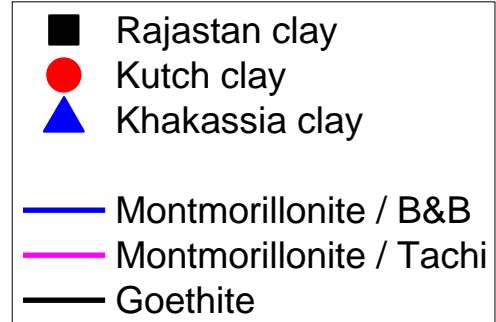
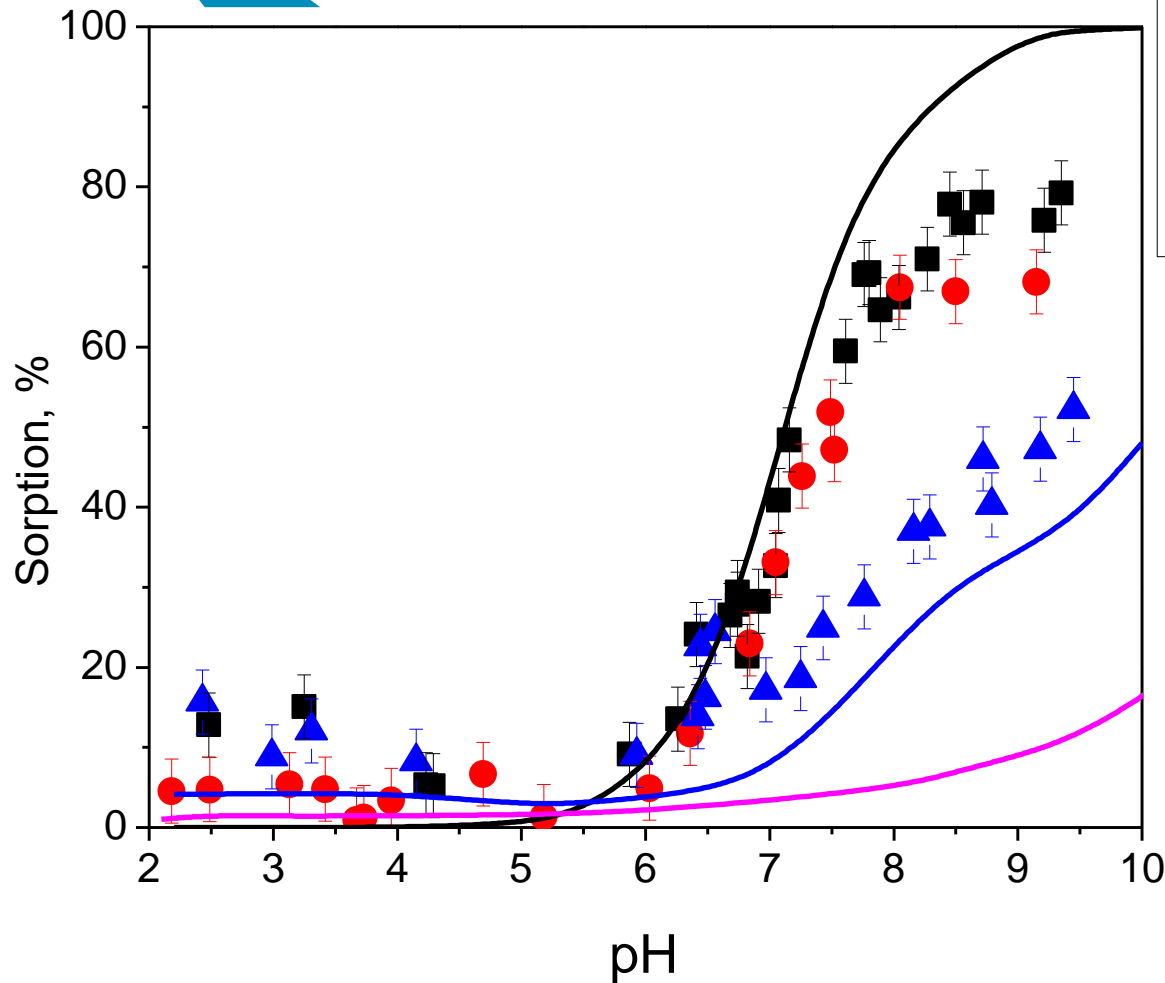
✓ Сорбция Np(V) на исследуемых образцах



**Смектит не определяющий при сорбции Np(V)???**

# Результаты моделирования

$[\text{Np(V)}] = 10^{-14} \text{ M}$

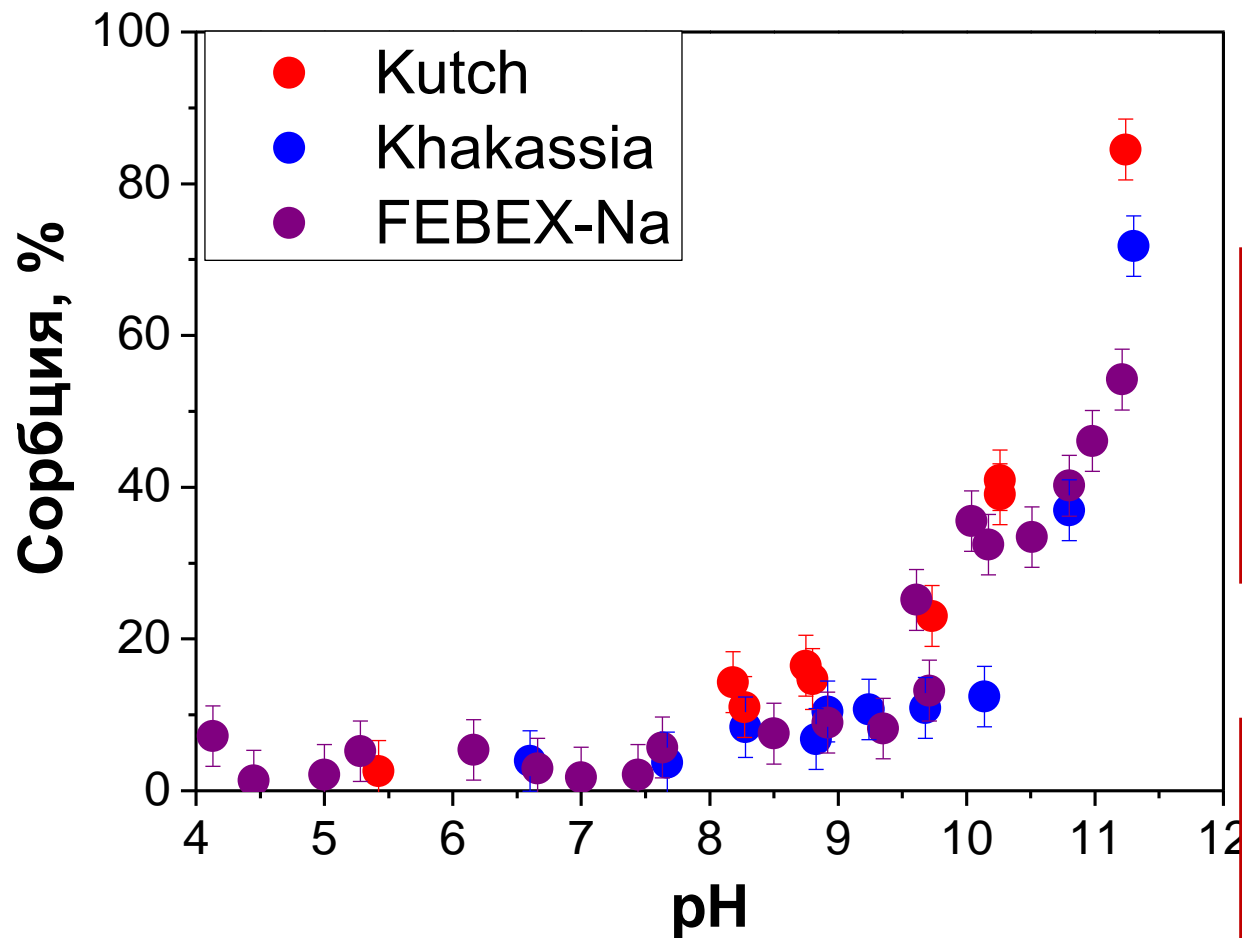


- ✓ Модель для сорбции  $\text{Np(V)}$  на гетите согласуется с экспериментальными данными для глин Катч и Раджастан
- ✓ Катионы в растворе не уменьшают сорбцию  $\text{Np(V)}$ , как было в случае  $\text{Cs(I)}$  !!!

**Гетит контролирует сорбцию  $\text{Np(V)}$  при его следовых концентрациях**

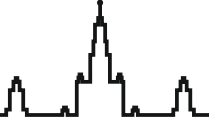
# Зависимости сорбции Np(V) от pH

[Np(V)] =  $10^{-6}$  М



Отсутствие влияния  
гетита при высоких  
концентрациях  
нептуния

Важен диапазон  
исследуемых  
концентраций!!!

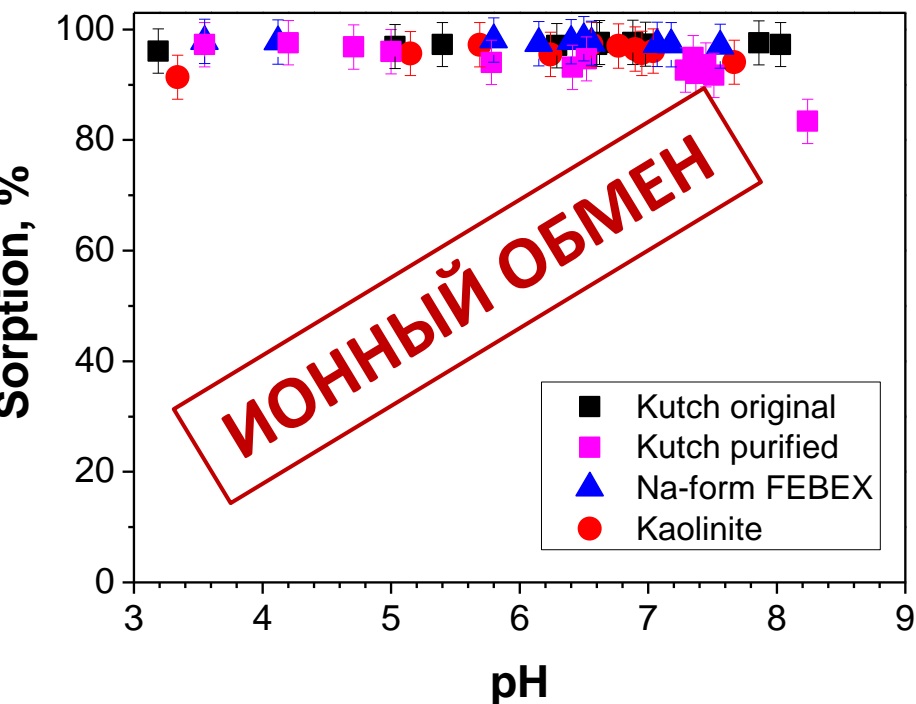


- Структура глинистого минерала и межслоевой катион не оказывают такого значительного влияния на сорбцию Np(V)
- Присутствие примеси гетита (около 3%) значительно увеличило сорбцию Np(V)
- Состав раствора не оказал такого сильного влияния на сорбцию как в случае Cs(I)

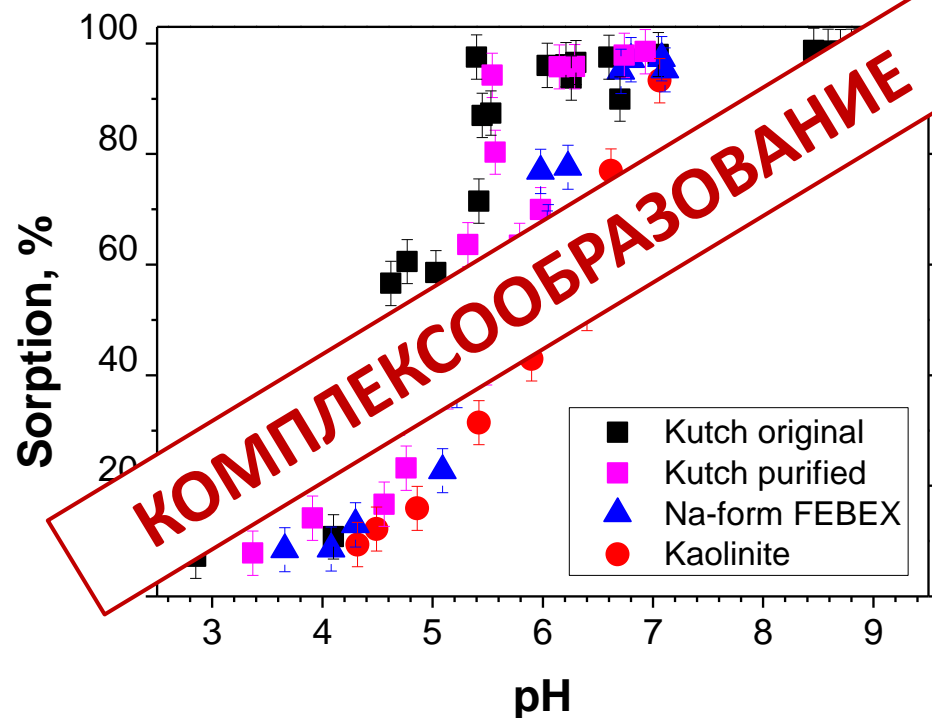


# Зависимости сорбции Eu(III) от pH

**I = 0,01 M**



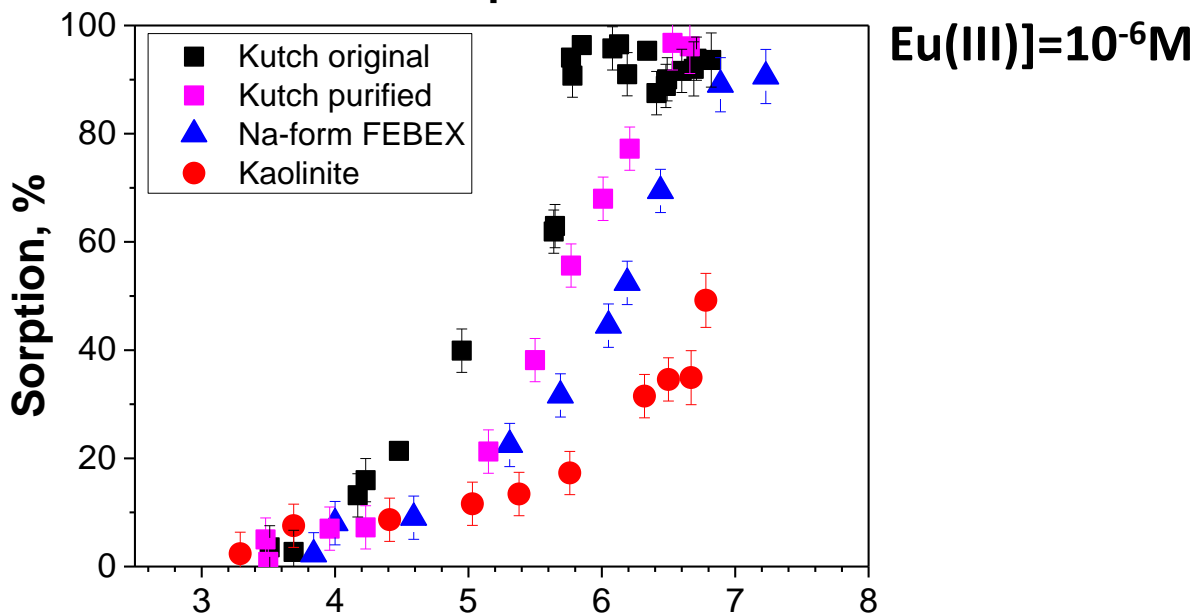
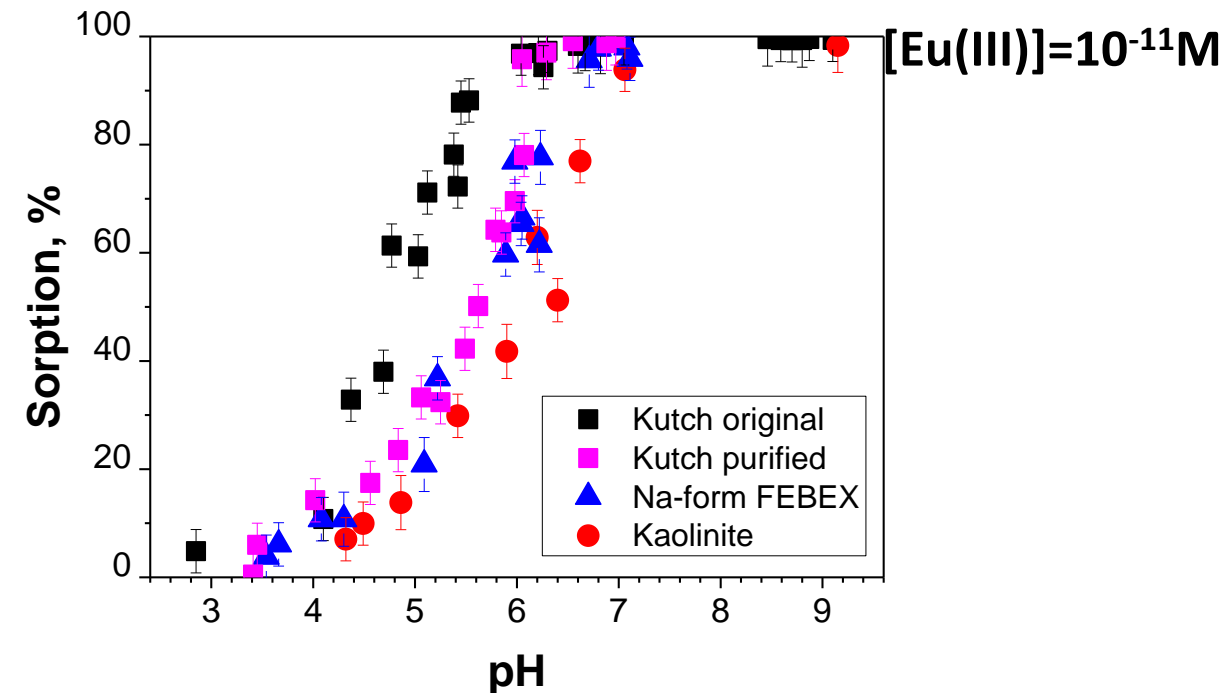
**I = 1 M**



- ✓ Ионная сила оказывает сильно влияние на сорбцию Eu(III)
- ✓ При I=1M разные глины показывают разную зависимость сорбции от pH

# Сорбция Eu(III) при I=1M

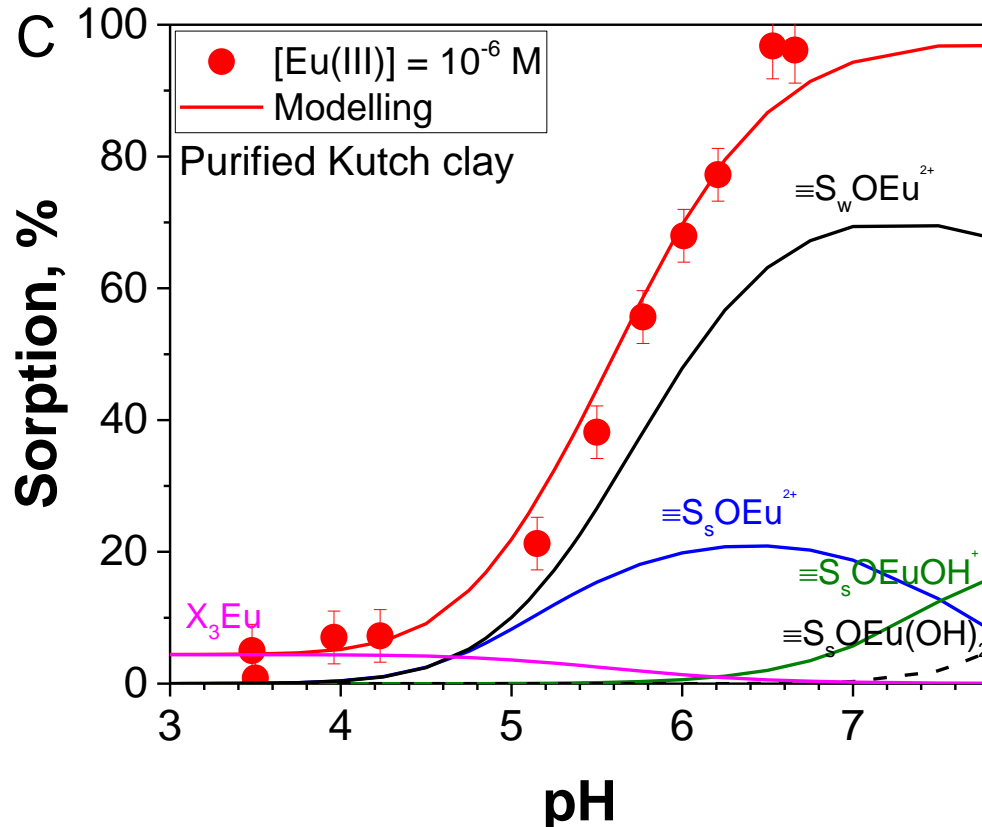
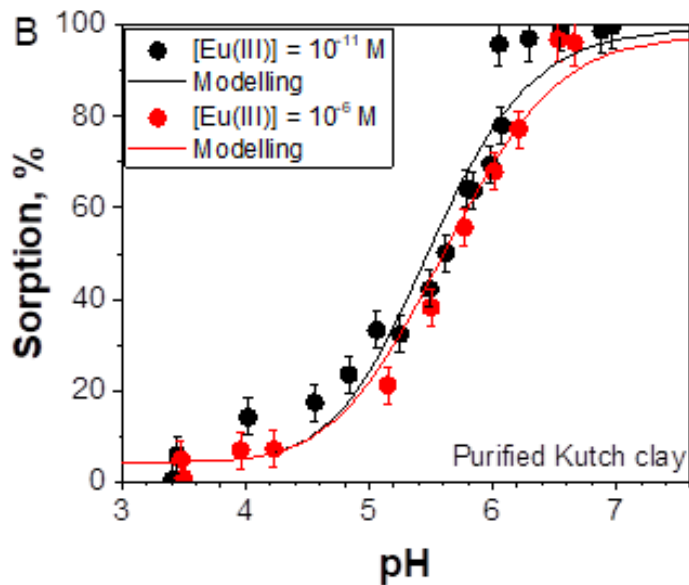
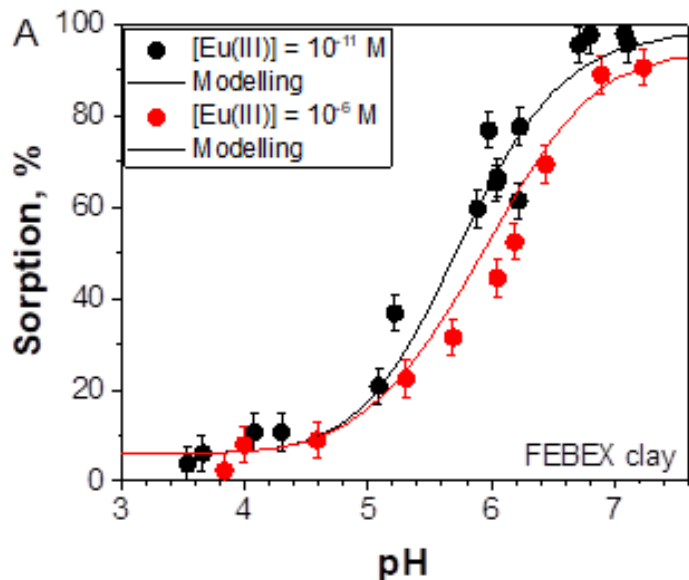
1M NaClO<sub>4</sub>; 25°C;  
pH 2-12  
C<sub>clay</sub> = 0.5g/L



Примеси гетита  
увеличивают сорбцию  
Eu(III) при следовых  
концентрациях

Структура и тип  
минерала оказывают  
существенно влияние  
при высоких  
концентрациях Eu(III)

# Моделирование



Surface complexation reaction	lgK
$\equiv S_s OH + Eu^{3+} \rightleftharpoons \equiv S_s OEu^{2+} + H^+$	1.6
$\equiv S_s OH + Eu^{3+} + H_2O \rightleftharpoons \equiv S_s OEuOH^+ + 2H^+$	-5.9
$\equiv S_s OH + Eu^{3+} + 2H_2O \rightleftharpoons \equiv S_s OEu(OH)_2 + 3H^+$	-14.2
$\equiv S_w OH + Eu^{3+} \rightleftharpoons \equiv S_w OEu^{2+} + H^+$	-0.20
Cation exchange reactions	
$3XNa + Eu^{3+} \rightleftharpoons X_3Eu + 3Na^+$	3.53

# Факторы, определяющие сорбцию радионуклидов на глинистых минералах

Ионная сила раствора: **Cs(I), Eu(III)**

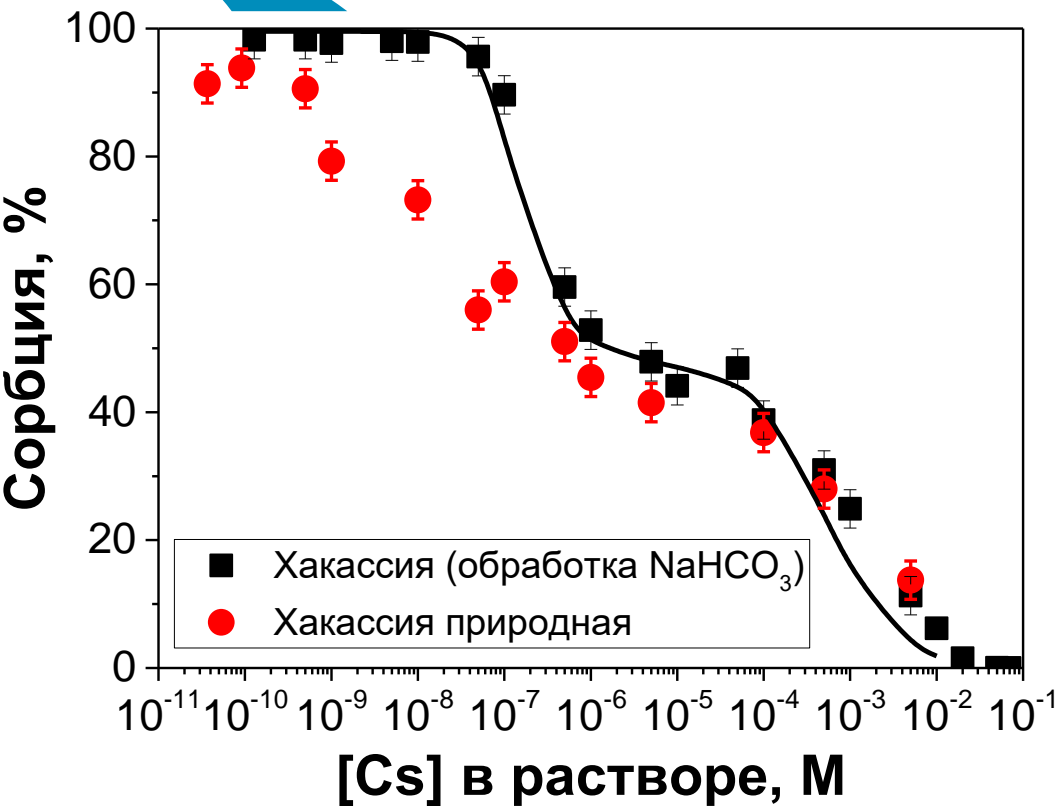
Конкурирующие катионы в растворе: **Cs(I)**

Примеси (оксиды железа): **Eu(III), Np(V)**

Структура глины: **Eu(III), Np(V), Cs(I)** (*зависит от общей концентрации*)

Межслоевой катион: **Cs(I)**...

.....



**Механизмы**

**Конкретные глины**

Тип центров	$\lg K$	Концентрация центров, моль/г
Type 1	7,59*	$6,6 \cdot 10^{-8}$
Type 2	1,68*	$1,9 \cdot 10^{-4}$

\*Missana et al., Appl. Geochem. 2014

