

Сорбційні властивості глинистих мінералів і органічних кислот відносно основних дозоутворюючих радіонуклідів ^{137}Cs і ^{90}Sr

Розко А. М., Коромисліченко Т. І.

Інститут геохімії навколишнього середовища НАН та МНС України, Київ

Вивчено вплив органічних кислот на сорбційні властивості глинистих мінералів. Отримані результати можуть бути використані при створенні перспективних матеріалів та їх композицій для підвищення сорбції радіонуклідів.

Вивчення впливу органічних кислот на сорбційні властивості глинистих мінералів проводилося з метою пошуку шляхів відбору перспективних матеріалів та їхніх композицій для підвищення сорбції радіонуклідів.

Об'єкти дослідження – кислоти, які є продуктами метаболізму мікроорганізмів – аліфатичного ряду: лимонна, оксалатна, оцтова, піровиноградна, аспарагінова і ароматичного ряду: *p*-оксисбензойна, протокатехінова, і ванілінова, люб'язно надані лабораторією неорганічної і ядерної хімії бельгійського університету, а також гумінові кислоти. Структурні формули і молекулярна вага кислот наведені на рис. 1.

Гумінові кислоти виділено із торфу торф'яників південно-західної частини України за методикою М. Конової. Гумінові кислоти екстрагувалися 0,1 н розчином гідроксиду натрію з наступним осадженням їх соляною кислотою і відділенням їх від фульвокислот. Отримані гумінові кислоти знову розчиняли в 0,1 н розчині NaOH і осаджували 0,1 н розчином сірчаної кислоти. Процедура переосадження повторювали не

менше чотирьох разів. Неодноразово переосаджені гумінові кислоти діалізували проти дистильованої води до негативної реакції на іон SO_4^{2-} . Отриманий гідрозоль гумінових кислот висушували до повітряно-сухого стану у вакуумі за температури не вище 40 °C [1].

Із глинистих мінералів відібрано проснянівський каолінит, палигорскіт, бентоніт, каолінит глухівський – найбільш типові для України, виділені із каолінових глини методом седиментації. Мономінеральність каолінітів оцінювалась по даним рентгенівського фазового аналізу, термографії, хімічного аналізу [2].

Глинисті мінерали, модифіковані органічними кислотами, органо-глинисті сполуки одержували наступним методом. Наважку глини заливали розчинами кислот з концентраціями 0,01 М у співвідношенні 1:25, перемішували і залишали для насичення цими кислотами в середньому на 8–13 днів. Після цього глину відфільтровували, промивали дистильованою водою, висушували на повітрі і розтирали для подальшого експерименту.

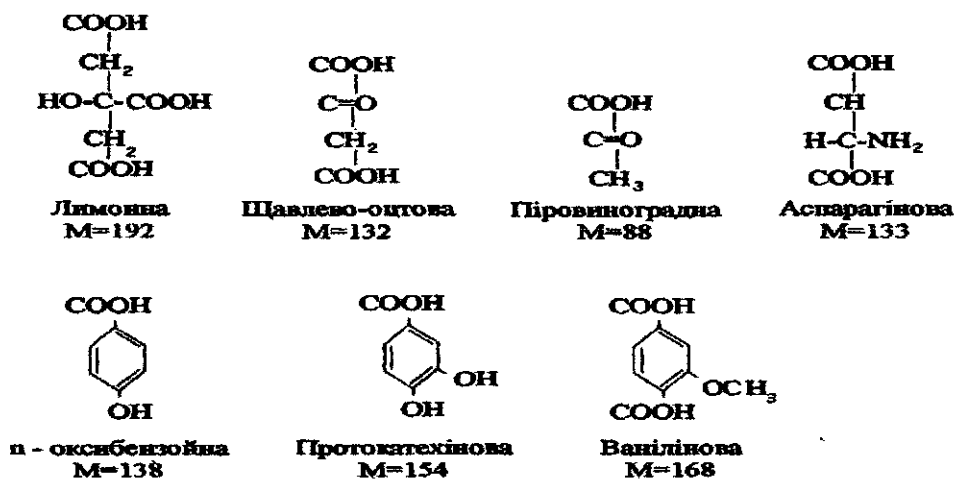


Рис. 1 Структурні формули органічних кислот, які є продуктами метаболізму мікроорганізмів.

При моделюванні міграційних процесів радіонуклідів та їхньої поведінки у навколишньому середовищі основним параметром є коефіцієнт розподілу K_d – відношення рівноважних концентрацій радіонуклідів в твердій фазі і в розчині:

$$K_d = A_{тв} / A_{р}$$

де $A_{тв}$ – концентрація радіонукліду на твердій фазі, Бк/г; $A_{р}$ – відповідна рівноважна концентрація в розчині, Бк/мл. Коефіцієнти розподілу для оброблених кислотами глинистих мінералів і мінералів без обробки подані в табл.

У цій таблиці по горизонталі розташовані назви глинистих мінералів по мірі зростання їх питомої поверхні. Наприклад, для каолініту просянівського питома поверхня складає приблизно 20 м²/г, для каолініту глухівського – 60, для палигорскіту черкаського – 90, для бентоніту черкаського – 150. По вертикалі вказані кислоти аліфатичного ряду (піровиноградна, щавлево-оцтова, аспарагінова, лимонна) і ароматичного ряду (пірооксibenзойна, протокатехінова, ванілінова) по мірі зростання молекулярної маси, а також гумінова кислота. У нижній графі наведені значення коефіцієнту розподілу для глинистого мінералу без обробки органічними кислотами. Відповідні значення коефіцієнту розподілу можна знайти на перетині вертикального і горизонтального рядів. Як видно з

таблиці, спостерігається дуже слабка тенденція зростання коефіцієнту розподілу K_d зі збільшенням питомої поверхні глинистих мінералів. Наприклад, K_d для каолініту просянівського без обробки органічними кислотами складає 95,3±9,5, а для бентоніту черкаського це значення збільшується незначно і складає 99,1±1,0. При обробці глинистих мінералів органічними кислотами ароматичного ряду спостерігається тенденція слабкого зменшення значень коефіцієнту розподілу. Так, для ванілінової кислоти K_d зменшується від 108,0±12,0 до 94,0±7,9. Така ж тенденція характерна і для інших кислот ароматичного ряду, зокрема для протокатехінової і п-оксibenзойної кислот. Для органічних кислот аліфатичного ряду спостерігається прямопротилежна залежність – зі збільшенням питомої поверхні глинистого мінералу збільшується K_d .

Для ⁹⁰Sr параметри інші. Спостерігається чітка тенденція збільшення K_d зі збільшенням питомої поверхні глинистого мінералу. Це відмічається як для не оброблених органічними кислотами глинистих мінералів, так і для оброблених. Причому не має значення до якого ряду – аліфатичного, чи ароматичного належить досліджувана кислота. Так, для ванілінової кислоти, наприклад, яка є кислотою ароматичного ряду, K_d змінюється від 40,0±11,0 до 84,2±5,9, а для піровиноградної кислоти (аліфатичний ряд) ці значення зміню-

Таблиця.

Коефіцієнти розподілу радіонуклідів на глинистих мінералах, оброблених органічними кислотами

Кислоти	Мінерали			
	Каолініт просянівський	Каолініт глухівський	Палигорскіт черкаський	Бентоніт черкаський
Sr⁹⁰				
Піровиноградна	46,5±20,2	68,4±24,5	58,0±21,7	89,0±4,2
Щавлево-оцтова	34,4±14,2	40,8±14,0	61,3±11,7	75,1±7,7
Аспарагінова	59,2±10,9	89,4±5,4	89,9±8,1	90,9±3,4
Лимонна	73,2±9,2	не отримано	82,8±5,9	95,4±6,0
п-оксibenзойна	38,8±11,6	61,5±9,3	не отримано	79,3±9,8
Протокатехінова	41,0±16,3	61,8±13,9	не отримано	87,2±9,2
Ванілінова	40,0±11,0	58,5±18,0	не отримано	84,2±5,9
Гумінова	55,7±12,1	не отримано	не отримано	не отримано
Без обробки кислотами	39,0±9,7	68,3±5,7	74,5±5,7	93,6±1,2
Cs¹³⁷				
Піровиноградна	не отримано	не отримано	100,2±1,1	94,7±6,7
Щавлево-оцтова	не отримано	не отримано	98,7±2,6	не отримано
Аспарагінова	98,5	99,1±0,5	97,7±2,0	99,1±1,3
Лимонна	97,1	95,6±1,8	98,9±0,3	99,7±0,3
п-оксibenзойна	107,1	99,4±4,4	не отримано	100,1±0,6
Протокатехінова	104	95,2±7,4	не отримано	81,7±6,3
Ванілінова	108	100,9±2,4	не отримано	94,0±7,9
Гумінова	99,2	не отримано	не отримано	не отримано
Без обробки кислотами	95,3±9,5	97,4±1,8	98,4±0,9	99,1±1,0

ються від $46,5 \pm 20,2$ до $89,0 \pm 4,2$. Практично для всіх глинистих мінералів, оброблених кислотами аліфатичного ряду, спостерігається збільшення K_d з ростом молекулярної маси кислоти. Так, для каолініту просянівського, обробленого щавлево-оцтовою кислотою K_d складає $34,4 \pm 14,2$, а для того ж мінералу, обробленого лимонною кислотою – $73,2 \pm 9,2$.

Додавання органічних кислот, які є продуктами метаболізму мікроорганізмів при вибраних концентраціях (0,01 М) і за співвідношенням рідкої фази до твердої 25:1 (аналогічні природним умови), суттєво не впливає на сорбційні здатності вибраних глинистих мінералів по відношенню до ^{137}Cs . Щодо ^{90}Sr , відповідні значення коефіцієнту пропорційності нижчі і коливаються від 39,0 для каолініту просянівського до 95,4 для бентоніту, обробленого лимонною кислотою. Обробка просянівського каолініту лимонною кислотою підвищує його сорбційну здатність по відношенню до ^{90}Sr майже вдвічі. Додавання органічних кислот до просянівського каолініту знижує вибірку сорбційну здатність, тобто $K_{\text{Cs}}/K_{\text{Sr}}$ становить 2,5–1,3.

Таким чином K_d залежить від виду органічної кислоти, її приналежності до аліфатичного чи арома-

тичного ряду, від значення молекулярної маси, а відповідно і розміру молекули органічної кислоти.

Висновки

1. При обробці глинистих мінералів органічними кислотами ароматичного ряду спостерігається тенденція слабого зменшення значень коефіцієнту розподілу ^{137}Cs із збільшенням питомої поверхні глинистого мінералу. Для органічних кислот аліфатичного ряду спостерігається прямо протилежне – зі збільшенням питомої поверхні глинистого мінералу збільшується K_d .

2. Для ^{90}Sr спостерігається чітка тенденція збільшення K_d зі збільшенням питомої поверхні глинистого мінералу. Це відмічається як для глинистих мінералів, оброблених органічними кислотами, так і для не оброблених.

3. Найбільший коефіцієнт розподілу належить каолініту просянівському, обробленому ваніліновою кислотою (ароматичний ряд, найбільша молекулярна маса) і становить $108,0 \pm 12,0$.

4. Одержані результати можуть бути використані для розробки нових композиційних матеріалів на основі органо-глинистих мінералів.

1. Кадошников В. М., Козак С. А., Пластинина М. А. Экспериментальные исследования влияния адсорбции почвенных кислот на растворение каолинов в условиях гипергенеза // Минерал. журн. – 1992. – 14, № 3. – С. 55–61.

2. Шаркина Э. В. Строение и свойства органо-минеральных соединений. – Киев: Наукова думка, 1976. – 90 с.

Изучено влияние органических кислот на сорбционные свойства глинистых минералов. Полученные результаты могут быть использованы при создании перспективных материалов и их композиций для повышения сорбции радионуклидов.

Influence of organic acids on sorption properties of clayey minerals has been studied. The obtained results can be used to create new challenging materials and their compositions to increase sorption of radionuclides.