

Влияние процессов замораживания–оттаивания на устойчивость природных геохимических барьеров при сорбции на них радионуклидов

Л. И. Разворотнева, Л.И., Л. Г. Гилинская, Т. И. Маркович
Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН Новосибирск
mark@igm.nsc.ru, факс: (383) 333 2792; тел.: (383) 333 3112

Ключевые слова: радионуклиды, сорбция, геохимические барьеры, торф

Ссылка: Разворотнева, Л.И., Л. Г. Гилинская, Т. И. Маркович (2011), Влияние процессов замораживания–оттаивания на устойчивость природных геохимических барьеров при сорбции на них радионуклидов, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6081, doi:10.2205/2011NZ000211.

Современные периодические вариации климата оказывают влияние на установившиеся равновесные процессы как в природных, так и техногенных системах. Выявление закономерностей влияния изменений климатических параметров на окружающую природную среду с целью прогноза экологических последствий является актуальной задачей. Для защиты окружающей среды в последние десятилетия наметилась тенденция безопасного захоронения радиоактивных отходов с использованием природных материалов. Использование торфов в качестве матрицы для связывания и долговременного удержания радионуклидов позволяет с одной стороны гарантировать надежность и длительность консервации, с другой стороны снизить затраты производства, так как они дешевы в получении.

Содержащиеся в торфах гумусовые вещества (ГВ) образуют прочные соединения с радионуклидами и могут быть использованы как мощный геохимический барьер. Кроме того, ГВ демонстрируют высокую устойчивость к химической и термической деструкции. Однако, в условиях глобального изменения климата наблюдаются изменения как в структурных параметрах минеральных матриц, так и в их способности поглощать элементы-токсиканты в качестве сорбционных барьеров.

Ниже излагаются экспериментальные результаты по поглощению урана из растворов образцами торфа разного генезиса (верхового, переходного и низинного), а также установление взаимосвязи между структурными изменениями под влиянием климатических вариаций и их сорбционной способностью. В работе использовались образцы торфов различного генезиса – верховой, переходный и низинный, взятые из различных месторождений Сибири.

Пробоподготовка включала в себя просеивание образцов торфа, затем разделение на фракции седиментационным путем. Для опытов по сорбции уранила использовались фракции торфа менее 2 мкм. Сорбционную емкость определяли по изменению концентрации исходных растворов уранила в жидкой фазе после контакта с навеской торфа в течение фиксируемых промежутков времени. Соотношение жидкой и твердой фаз варьировалось в интервале 100:1 – 100:3. Разделение фаз (после сорбции) проводилось на центрифуге при 15 тыс. об/мин. Концентрации урана в диапазоне 10^{-1} – 10^{-7} г/л измерялись на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage. Для анализа низких концентраций радионуклидов использовался метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) высокого разрешения ELEMENT фирмы FINNIGAN MAT (Germany) с магнитным сектором и двойной фокусировкой. ЭПР-исследования выполнены на радиоспектрометре «Kadiopan», $f_{\text{мод.}}=100$ кГц, $T=293^{\circ}\text{C}$. Съемка ИК-спектров проводилась на двухлучевом спектрометре Specord 75 IR в области $400\text{--}4000$ cm^{-1} с таблеткой чистого KBr в канале сравнения.

В табл. 1 представлены результаты поглощения урана с исходной концентрацией $1\cdot 10^{-3}$ г/л образцами торфа разного генезиса: верховым, переходным и низинным. Следует отметить, что скорость взаимодействия двух фаз наибольшая на начальных участках кинетических кривых (в первые 20–30 мин. эксперимента), а далее скорость связывания урана торфами оставалась постоянной.

Наилучшими сорбционными показателями отличается переходный торф (снижение концентрации урана в растворе с $1 \cdot 10^{-3}$ до $3.6 \cdot 10^{-6}$ г/л за первые 30 мин опыта). Несколько ниже поглощающая способность у верхового и низинного торфов (до $1.3 \cdot 10^{-5}$ и $1.6 \cdot 10^{-5}$ г/л), при соотношении твердой и жидкой фазы 1:100. При изменении соотношения торф - раствор до 2:100 и 3:100, эффективность поглощения за 30 мин. несколько снижалась – для переходного, верхового и низинного – до значений $7.4 \cdot 10^{-5}$ – $3.8 \cdot 10^{-5}$ г/л; $5.4 \cdot 10^{-5}$ – $8.9 \cdot 10^{-5}$ г/л; $7.8 \cdot 10^{-5}$ – $1.1 \cdot 10^{-4}$ г/л, соответственно. Но далее с увеличением времени контакта раствора с торфом показатели поглощения увеличивались, что указывает на диффузионный характер процесса. Высокая обменная ёмкость гумусовых кислот (1200–1950 мг-экв/100г) обеспечивает образование прочных комплексных соединений с радионуклидами, что играет решающую роль в процессах распространения и отложения их в природных условиях.

Таблица 1. Изменение концентрации урана в растворе в процессе сорбции разными типами торфов (г/л). Исходная концентрация урана $1.0 \cdot 10^{-3}$ г/л

Образец	Время сорбции, мин				
	5	10	20	30	50
Торф верховой	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-6}$
Торф переходный	$0.9 \cdot 10^{-4}$	$0.8 \cdot 10^{-5}$	$6.8 \cdot 10^{-6}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	$2.3 \cdot 10^{-6}$
Торф низинный	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$9.8 \cdot 10^{-5}$	$3.9 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$

Современные колебания климатических условий (резкое изменение температуры, изменение количества воды в структуре, увеличение ионной силы растворов за счет повышенного выщелачивания солей из минералов) приводят к изменению равновесных параметров сорбции. Это влияет на поглощающую и удерживающую способность торфов. Известно, что ионообменные свойства торфа связаны со способностью функциональных групп, в основном карбоксильных и аминогрупп органических кислот, к химическому взаимодействию. Для оценки структурных изменений в торфах и определения роли различных функциональных групп в устойчивом связывании молекул радионуклидов использовался метод ИК-спектроскопии. Важную роль в работе торфяных геохимических барьеров играют молекулы воды, которые являются участниками образования надмолекулярных структур. По данным дифференциального термического анализа было установлено, что вода в торфах находится в различных формах (физически и химически связанная, структурно-захваченная и вода механического удерживания). Нами было установлено, что в зависимости от количества воды в исходных структурах торфов (от 41.7 до 65.9%) происходит ионизация карбоксильных групп гумусовых кислот торфов. При возрастании количества циклов замораживания-оттаивания происходит преобразование в карбоксилатную группировку: $-COOH \rightarrow -COO^-$ с последующим взаимодействием с положительно заряженным ионом уранила. Появление полос поглощения в области валентных колебаний $1580-1590 \text{ см}^{-1}$ в ИК-спектрах является прямым доказательством взаимодействия $-COOH$ группы гумусовых кислот с катионами уранила, влияя на способность торфов поглощать радионуклиды. Наряду с этим возрастает количество гидроксо-форм урана, которые активно взаимодействуют с другими функциональными группами гумусовых кислот с образованием донорно-акцепторных и водородных связей. Доказательством этого является значительное снижение интенсивности пиков в ИК-спектрах, принадлежащих фенольным гидроксидам торфяных фульвокислот.

В ИК-спектрах урансодержащих образцов наблюдаются существенные изменения по сравнению с исходными образцами как в области валентных, так и деформационных колебаний ионизированной карбоксильной группы, спиртовых групп. При возрастании циклов термических колебаний с замораживанием – оттаиванием уран-содержащих торфов для области ниже $950-980 \text{ см}^{-1}$ проявляется характерное поглощение замещенных ароматических структур гуминовых кислот. В дальнейшем появляются полосы при $600, 1100-1160 \text{ см}^{-1}$, что указывает на колебания в торфе групп $RCH=CH_2$, CH_2-O-CH_2 и т.д. Проявление этих групп, относящихся к компонентам

гуминовых кислот, указывает на глубокие структурные изменения в торфах. В целом ИК-спектрометрические исследования торфов, подвергнутых многократным операциям замораживания – оттаивания, показали наличие деформационных нарушений, а также частичного разрушения исходных надмолекулярных структур.

Наряду с наличием в гумусовом веществе значительного количества функциональных групп минеральная матрица торфов содержит разного рода дефекты структуры. Для фиксации такого рода состояний и оценки их количества нами был использован метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Методом ЭПР в изученных образцах торфа регистрируется свободный органический радикал (СР) и комплексы ионов Fe^{3+} . Спектр СР представлен одиночной, симметричной линией в образцах верхового и переходного торфов и ассиметричной (из-за суперпозиции двух центров) в образце низинного торфа с g-фактором, близким к таковому для свободного электрона, с неразрешенной сверхтонкой структурой. Такой парамагнитный центр характерен для высокомолекулярных природных соединений, к которым и относятся гуминовые кислоты. К настоящему времени установлено, что неспаренный электрон СР локализован на разорванной связи боковых ответвлений в системе конденсированных углеродных колец. Образование СР в торфах можно представить как результат разрыва связи углерод-водород при резких колебаниях температур. Кроме того, причиной разрыва связей могут быть дегидроксилирование (отрыв ОН-групп), деметилирование (отрыв метильных групп, разрыв алифатических цепей). Одновременно происходит увеличение размеров сеток (количества колец). Отрыв боковых групп от кольца приводит к образованию новых связей С–С, что способствует росту системы колец. Параметры спектров СР представлены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры спектров свободных органических радикалов

Торф	№ 1 верхов.	№2 переходн.	№3 низин.
ΔН мТл	0.4	0.4	0.6
g-фактор	2.0027	2.0026	2.0032
Форма линии	симметр.	симметр.	ассимметр.
Инт., отн. ед.	355	912	879(1270)*

* В скобках указана суммарная интенсивность двух центров.

Величина ΔН (ширина линии спектра) определяется неразрешенным расщеплением, возникающим в результате взаимодействия неспаренного электрона с окружающими протонами (показано методом ДЭЯР), а не прямого взаимодействия с другими неспаренными электронами или спин-решеточного взаимодействия с остальной молекулой.

Значения g-фактора близкое к g_e (2.0023) свидетельствует о том, что наблюдаемый сигнал подчиняется закону Кюри и обусловлен локализованными центрами ароматической природы. Если $g > 2.0023$, то это могут быть электроны проводимости, которые подчиняются статистике Ферми-Дирака.

Таблица 3. Параметры спектров органических радикалов в образцах торфов разного генезиса, подвергнутых замораживанию–оттаиванию

образец	Орг.радикал Nх спин/г $\times 10^{17}$	ΔН мТл	g-фактор
Торф верх. исх.	0.61	0.42	2.0027
Торф перех. исх.	1.52	0.41	2.0026
Торф низин. исх.	1.87	0.55	2.0028
Торф верх. (-18 ⁰ С)	1.43	0.38	2.0028
Торф перех. (-18 ⁰ С)	2.84	0.41	2.0027
Торф низин. (-18 ⁰ С)	3.73	0.48	2.0033

В табл. 3 приведены результаты изменения параметров структуры при пятикратном замораживании-оттаивании образцов торфа разного генезиса из месторождений Западной Сибири. Экспериментально было показано, что многократное замораживание-размораживание торфов приводит к значительному возрастанию дефектности структуры, а в дальнейшем к

РАЗВОРОТНЕВА И ДР.: ПРИРОДНЫЕ ГЕОХИМИЧЕСКИЕ БАРЬЕРЫ

разрушению приповерхностного слоя. При этом наблюдается возрастание количества высокодисперсных обломков, которые уносятся поверхностными водами на значительные расстояния.