

Сорбция актинидов океаническими Fe-Mn корками из морской воды

К. В. Мартынов¹, А. М. Асавин², Л. И. Константинова¹, И. Б. Широкова¹, Е. В. Захарова¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

mark0s@mail.ru

В статическом режиме при нормальных условиях проведены эксперименты по сорбции U-233, Np-237, Pu-238, Am-241 из водного раствора отвечающего модели морской воды на дробленных пробах железомарганцевых корок с гайотов Магеллановых гор. Кинетику сорбции изучили на примере урана, который уже за первый час сорбировался на 96.0%, а после первых суток был достигнут уровень близкий к предельному извлечению – 99.0%. Равновесная степень сорбции изученных радионуклидов оказалась для «молодой» корки была немного выше чем для «древней» и увеличивалась для обоих образцов в ряду Np<U<Pu<Am от 96.7% до 99.6%.

Ключевые слова: актиниды, радиоактивные отходы, сорбция, железомарганцевые корки

Ссылка: Мартынов, К. В., А. М. Асавин, Л. И. Константинова, И. Б. Широкова, Е. В. Захарова (2012), Сорбция актинидов океаническими Fe-Mn корками из морской воды, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Поиск новых эффективных природных сорбентов для токсичных отходов, в частности радиоактивных, а также интерес к геохимии океанических процессов побудили нас провести изучение сорбционных характеристик океанических Fe-Mn хемогенно-осадочных пород. В литературе имеется ряд публикаций указывающих на высокие сорбционные свойства железомарганцевых корок в отношении элементов имеющих искусственные долгоживущие изотопы [Scott, et al., 2005; Duff, et al., 2002; Koschinsky & Hein, 2003]. Однако прямые экспериментальные исследования по сорбции радионуклидов корками не известны. Задачей настоящего исследования было определение параметров сорбции радионуклидов: U-233, Np-237, Pu-238, Am-241 из близонейтрального (pH=8.0) солевого водного раствора на материале океанических Fe-Mn корок при нормальных условиях.

Солевой состав используемого раствора отвечал модели морской воды (табл. 1). Радионуклиды вводили в форме растворов нитратов, их содержание в рабочих растворах: Am - $3.27 \cdot 10^{-9}$, Np - $5 \cdot 10^{-6}$, Pu - $5 \cdot 10^{-10}$, U - $2 \cdot 10^{-7}$ М.

Таблица 1. Солевой состав раствора (общая соленость – 35 ‰)

Na	468 mM
Mg	53 mM
S	28 mM
Cl	546 mM
K	10.2 mM
Ca	10.3 mM
N(NO ₃ ⁻)	45 μM
N(N ₂)	610 μM
Sr	90 μM

В качестве сорбента использовали усредненные пробы железомарганцевых корок с гайотов Магеллановых гор. Опыты проводили с двумя составами, отвечающими усредненному верхнему «молодому» (III) слою корок (образец T2) и комбинированной пробе из нижних «древних» слоев I-1, I-2 (образец RT). В опытах использовали фракции 0.2–0.04 мм. Составы проб приведены в табл. 2.

Для определения фазового состава порошковые образцы исследовали на рентгеновском

МАРТЫНОВ И ДР.: СОРБЦИЯ АКТИНИДОВ

дифрактометре D/MAX-2500 (Rigaku). Съемку проводили в CuK α -излучении со скоростью 10⁰/мин и шагом 0.02⁰2 Θ . Преобладающими фазами в обоих образцах были вернадит и асболан-бузерит (рис. 1). Кроме них в древнем слое, лучше раскристаллизованном, присутствовали карбонаты, гематит, барит, анальцим, гетит, а в молодом – большое количество вероятно терригенного кварца.

Таблица 2. Химический состав использованных сорбентов

Образец/ компонент	RT (древний)	T2 (молодой)	Образец/ компонент	RT (древний)	T2 (молодой)
wt. %			Ppm		
SiO ₂	4.64	9.06	V	577	2
TiO ₂	1.39	1.54	Co	2880	4350
Al ₂ O ₃	1.38	2.02	Ni	2476	3396
CaO	11.71	3.24	Cu	1220	1080
Fe ₂ O ₃	19.48	21.31	Zn	591	511
K ₂ O	0.45	0.60	Sr	1557	1136
MgO	1.14	1.35	Zr	637	550
MnO	20.45	22.15	Mo	546	361
Na ₂ O	1.91	1.86	Nb	58	49
P ₂ O ₅	4.72	1.15	La	212	173
S	0.27	0.17	Ce	1228	766
Total	67.55	64.45			
ppp	31.09	34.2			
Sum	98.64	98.65			

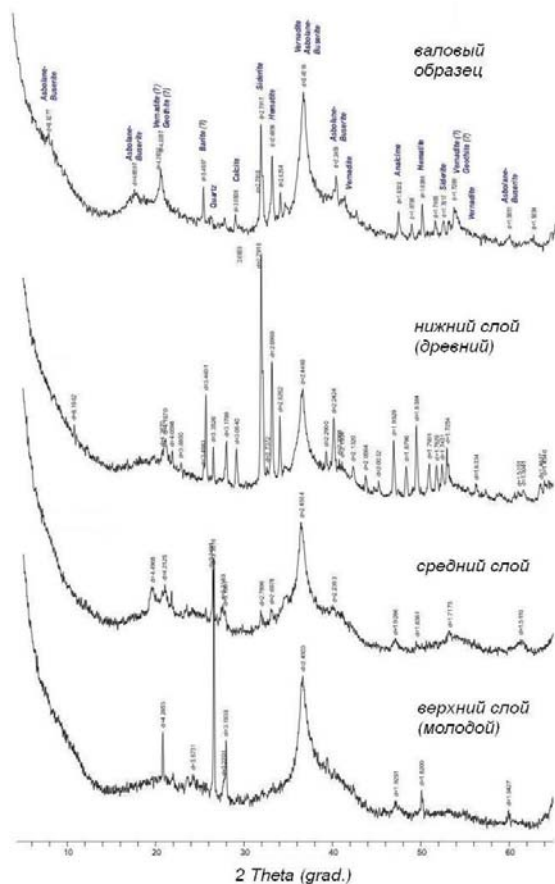


Рис. 1. Дифрактограммы и фазовый состав образцов Fe-Mn корок, CuK α -излучение

МАРТЫНОВ И ДР.: СОРБЦИЯ АКТИНИДОВ

Эксперименты по выщелачиванию и сорбции проводили в статическом режиме в полипропиленовых пробирках с периодическим перемешиванием. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:20 (0.5 г : 10 мл). Аликвоты для анализа отбирали после центрифугирования. Содержание Fe и Mn определяли на атомно-абсорбционном спектрометре AAnalyst-400 (Perkin Elmer). Активность радионуклидов определяли жидкосцинтилляционным методом на альфа-, бета-спектрометре СКС-07П-Б11 с блоком детектирования УДБТ-003 (Грин Стар Инструментс). В качестве сцинтиллятора использовали Optiphase HiSafe III (Perkin Elmer).

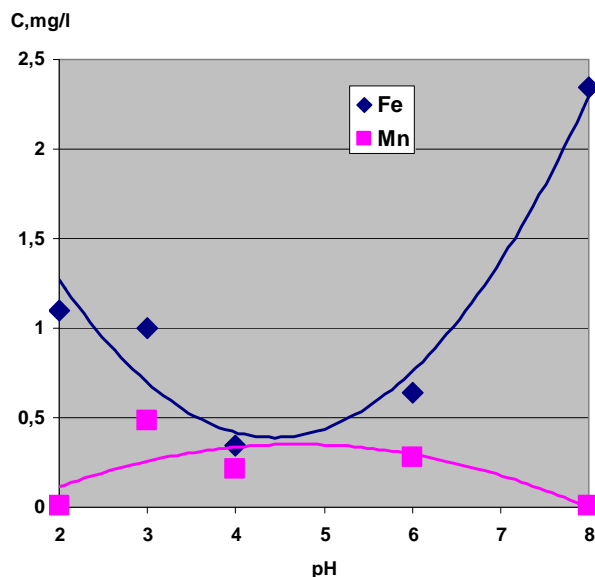


Рис. 2. Зависимость концентрации Fe и Mn в растворе от pH при выщелачивании образца T2 в течение 1 суток

Для оценки устойчивости материала корок в средах с различным pH изучили выщелачивание Fe и Mn из образца T2 растворами HNO_3 с pH=2, 3, 4, 6 и раствором NaOH с pH=8. Время контакта составляло 1 сутки. Установлено, что изученные элементы ведут себя противоположным образом (рис. 2). Выщелачивание Mn ниже чем Fe и не имеет в отличие от последнего тенденции к увеличению как при повышении, так и при понижении pH.

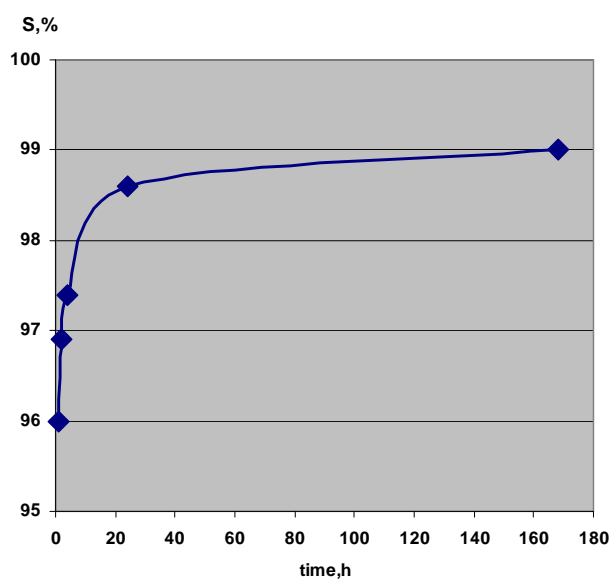


Рис. 3. Кинетическая кривая сорбции урана на образце T2

МАРТЫНОВ И ДР.: СОРБЦИЯ АКТИНИДОВ

Скорость процесса изучили на примере сорбции урана образцом Т2. График зависимости извлечения урана из раствора от времени контакта с образцом приведен на рис. 3. Как видно из графика, уран достаточно быстро сорбируется материалом корки: уже за первый час сорбируется 96.0% вещества из раствора, а после первых суток достигается уровень близкий к предельному извлечению – 99.0%.

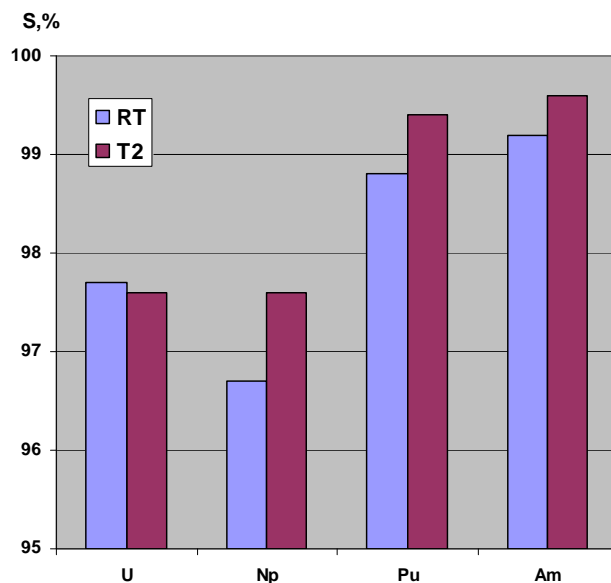


Рис. 4. Степень извлечения радионуклидов из рабочего раствора образцами RT и T2 за 10 суток контакта

Эксперименты по определению сорбции всех четырех радионуклидов на обоих образцах провели при времени контакта 10 суток, заведомо большем, чем необходимо для установления сорбционного равновесия (рис. 4). Степень сорбции изученных радионуклидов из раствора для «молодой» корки несколько выше чем для «древней» и увеличивается для обоих образцов в ряду $Np < U < Pu < Am$ от 96.7% до 99.6%.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показали перспективность использования материала природных железомарганцевых корок как сорбента для извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных солевых растворов с рН близким к нейтральному. Кроме того, благодаря активности сорбционного механизма, следует признать возможность самоочистки океанических вод при загрязнении океана радионуклидами. При наличии мощных геологических процессов рудогенеза на поверхности подводных гор и океанического ложа радиоактивные осадки, попадающие в океан способны быстро выводиться из геохимического цикла.

Литература

Scott, T. B., et al. (2005). The extraction of uranium from groundwaters on iron surfaces, *Proc. R. Soc. A.*, vol. 461, pp.1247–1259.

Duff, M. C., et al. (2002). Uranium co-precipitation with iron oxide minerals, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 66, N. 20, pp. 3533–3547.

Koschinsky, A., J. R. Hein (2003). Uptake of elements from seawater by ferromanganese crusts: solid-phase associations and seawater speciation, *Marine Geology*, vol. 198, pp. 331–351.