

Физико-химические особенности аккумуляции уранил-иона на рутиле

Л. И. Разворотнева, Т. И. Маркович
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

rasvorot@igm.nsc.ru

Гидратированный рутил проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к водорастворимой форме урана (UO_2^{+2}) и может быть использован как сорбент. Значения предельной величины сорбции, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, составили от 150 $мкг/м^2$ до 1.2 $мг/м^2$ в зависимости от величины pH растворов. Замедление кинетики сорбции при увеличении концентрации урана в растворе до 10^{-3} М (т.е. при высоком заполнении поверхности ионами уранила) свидетельствовали о диффузионных процессах в поровом пространстве рутила. Методом ИК и ЭПР-спектроскопии показана роль дефектов структуры в формировании сорбционных комплексов урана на поверхности рутила.

Ключевые слова: радионуклиды, сорбция, геохимические барьеры, рутил

Ссылка: Разворотнева, Л. И., Т. И. Маркович (2012), Физико-химические особенности аккумуляции уранил-иона на рутиле, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Для определения факторов, влияющих на миграционное поведение урана в окружающей среде, необходимо исследовать взаимодействие растворимых форм радионуклида с поверхностью вмещающих пород и коллоидальных частиц в жидкой фазе. В ландшафтной миграции химических элементов, в том числе водорастворимых форм урана, важное значение имеют геохимические барьеры, где снижается их миграция и происходит концентрирование. При изучении мобильности радиоактивных элементов в поверхностных условиях большое внимание уделяется сорбционным свойствам барьеров на основе различных природных минералов. Одним из природных сорбентов является рутил, который наряду с глинистыми минералами часто входит в состав почвенного поглощающего комплекса. Гидратированный рутил проявляет высокую адсорбционную активность в отношении водорастворимой формы урана - иона уранила (UO_2^{+2}). Цель настоящей работы – оценка эффективности сорбционных показателей рутила в качестве адсорбента в отношении урана.

В качестве объекта исследования использовалась суспензия рутила, состоящая из 75% природного рутила (твердая фаза 20 меш) и 25% воды.

Образцы природного рутила измельчали до размера 20–30 мкм. Согласно рентгеноструктурным данным, изучаемый образец соответствовал фазе рутила. Кристаллохимическая формула, рассчитанная на 2 атома кислорода получилась следующая: $(Ti_{0,973} V_{0,016} Fe_{0,007} Cu_{0,008} Si_{0,006} Al_{0,004} Ca_{0,002})_{1,014} O_2$.

Эксперименты по сорбции проводились в широком диапазоне pH (от 1.5 до 10) при $20 \pm 1^\circ C$. Растворы урана готовились из азотнокислой соли уранила ($UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$). Эксперименты по сорбции велись при активном перемешивании на магнитных мешалках. Отделение жидкой фазы от твердой проводилось на центрифуге при 13–15 тыс. обор/мин. Концентрацию урана определяли на лазерном спектрометре «Ангара». Термический анализ образцов проводился на дериватографе «Paulik-J», фазовый состав контролировался рентгеноструктурным методом на дифрактометре ДРОН-3. ЭПР-исследования выполнены на радиоспектрометре «Kadioran» SE/X254. Измерения площади поверхности и размеров пор проводились на приборе ASAP-2400 («Майкромеритикс», США) по адсорбции азота при $77^\circ K$. Перед измерениями образцы прогревали до $300^\circ C$ в динамическом вакууме ($2 \cdot 10^{-3}$ торр) в течение 12 часов. Изотермы адсорбции анализировали методом БЭТ.

Ранее было установлено, что эффективность иммобилизации урана на рутиле обусловлена особенностями его поверхностных функционально-активных групп, зависящих от pH раствора, а также наличием различных типов нерегулярности структуры. Исследование сорбции в диапазоне pH от 1.5 до 9 показало значительную зависимость процесса от кислотности среды. Так, при $pH < 3.5$ сорбируется 0.5–1 % уранила. С возрастанием значений

РАЗВОРОТНЕВА И ДР.: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

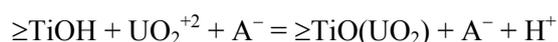
pH раствора от 3.5 до 5.5 наблюдается резкое увеличение показателей сорбции (до 45 – 57%) (таблица 1). Возрастание показателей pH до 8–9 приводит к дальнейшему увеличению количества урана, сорбируемого поверхностью рутила.

Таблица 1. Зависимость сорбции уранил-иона от pH раствора и удельной поверхности рутила

pH	Сорбция уранил иона, %	Удельная поверхность рутила, м ² /г
4.0	3	40.8
4.3	8	45.2
4.5	21	46.0
5.0	40	46.4
5.3	60	47.0
5.5	85	49.3
6.0	92	54.2
7.0	99	58.0
8.0	100	60.1

Изучение кинетики сорбции показало, что подвижное равновесие из разбавленных растворов урана (10^{-4} – 10^{-5} М), т.е. с низкой степенью насыщения поверхности рутила достигается за 20 минут проведения эксперимента. Увеличение концентрации урана в растворе приводит к возрастанию времени достижения равновесия, что указывает на высокую степень насыщения ионами уранила химически-активных групп поверхности, а также о возрастании участия в процессе сорбции поверхностного порового пространства. Об этом свидетельствует изменение объема микропор от 0.08 см³/г до 0.11–0.23 см³/г, а диаметр микропор меняется от 76 до 115–165 Å. Полученные изотермы сорбции при pH 3.5 и 5.5 а также 8–9 описаны с помощью уравнения Ленгмюра. Рассчитанное значение предельной величины сорбции составило 170 мкг/м² при pH до 5.5, а при возрастании pH до 8 оно составило 1.2 мг/м².

Рентгеноструктурный анализ рутила в кристаллографических направлениях (110) и (001) показал, что ионы U(VI) связываются с атомами рутила в направлении (110). Атомы кислорода, относящиеся к поверхности рутила, в кислой среде часто остаются протонированными после сорбции урана и не участвуют активно в дальнейшем процессе. А непротонированные участки поверхности рутила наоборот сорбируют уран по реакции:



При низких значениях pH уран в растворе присутствует в виде UO_2^{+2} , а на поверхности рутила преобладают $\geq\text{TiOH}_2^+$ группы атомов. При значениях $\text{pH} > 5.5$ в растворе присутствуют комплексы $\text{UO}_2(\text{OH})^+$ или $(\text{UO}_2)(\text{OH})_5^+$, а на поверхности рутила возникают поверхностные группы, где доминирует TiO^- форма. При контакте с рутилом фиксируются комплексы: TiOUO_2OH и $\text{TiO}(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5$, о чем свидетельствует смещение полос поглощения в оптических адсорбционных спектрах (232, 443 и 610 см⁻¹) по сравнению с исходным образцом рутила (232, 447 и 613 см⁻¹).

Другой, не менее значимый вклад в понимание механизма иммобилизации урана рутилом, вносят исследования о роли поверхностных дефектов структуры. Это особенно важно учитывать при изучении ландшафтной миграции урана, где под действием различных природных факторов происходит не только измельчение рутила со значительным увеличением удельной поверхности (от 0.8 до 36 м²/г), но и появление глубоких структурных нарушений. Методом термического анализа на кривых ДТА при нагревании в области 400–700 °С образцов природного рутила проявляются экзотермические эффекты, отсутствующие у стандартных образцов рутила. Оценка по площадям пиков показала величину теплового эффекта равную 26 кДж/моль. Однако, при взаимодействии с уранил-ионом величина эффекта снижается за счет окислительно-восстановительного взаимодействия. Так, методом ЭПР зарегистрировано появление трехвалентного титана по реакции: $e^- + \text{Ti}^{4+} = \text{Ti}^{+3}$. Таким образом, локальное разрушение кислородного каркаса, появление атомов титана в межузловом пространстве

РАЗВОРОТНЕВА И ДР.: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ

кристаллической решетки приводит к повышению количества парамагнитных химически активных состояний. Результатом этого является повышение сорбционных возможностей рутила по отношению к урану.

Таким образом, сорбционное поведение урана на минеральном сорбенте – рутиле определяется: с одной стороны, значениями pH раствора, концентрацией урана (U(VI)), а с другой стороны, различными поверхностными группами на поверхности рутила, качеством порового пространства и наличием различных типов дефектов структуры.