

P6-2008-5

М. Ф. Филиппов, О. Д. Маслов, Г. А. Божиков, Ш. Цэрэнпил,
М. В. Густова, М. В. Миланов*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ U(VI) ПОЧВОЙ
ИЗ РАЙОНА ХРАНИЛИЩА РАДИОАКТИВНЫХ
ОТХОДОВ

Направлено в журнал «Радиохимия»

*ПХРАО, Нови-Хан, Болгария

Филиппов М. Ф. и др.

P6-2008-5

Исследование сорбции U(VI) почвой из района хранилища радиоактивных отходов

Исследована сорбция U(VI) почвой из района хранилища радиоактивных отходов. В качестве трассера использовали радионуклид ^{237}U , получаемый в фотоядерной реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ на ускорителе электронов — микротроне MT-25 ЛЯР ОИЯИ. Формы состояния U(VI) в растворе при различных концентрациях урана рассчитаны в диапазоне pH 1–7 с использованием программы «Speciation».

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флерова ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 2008

Filippov M. F. et al.

P6-2008-5

Investigation of U(VI) Sorption by Soil from the Region of Repository for Radioactive Waste

The uranium (VI) sorption onto soil from the region of repository for radioactive waste was investigated. The experiments were carried out with the ^{237}U radioactive nuclide, which was produced in the photonuclear reaction $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ at an electron accelerator, the MT-25 microtron of the FLNR, JINR. The forms of the U(VI) state in the solution for various uranium concentrations in the range pH 1–7 were calculated using the programme «Speciation».

The investigation has been performed at the Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 2008

Актуальной проблемой современной радиоэкологии, связанной с радиационной безопасностью человека, является определение естественных и искусственных радионуклидов, динамики их изменения со временем, форм состояния и путей миграции в окружающей среде. Источниками радионуклидных загрязнений могут быть предприятия по добыче и переработке урана и тория, глобальные загрязнения в результате ядерных взрывов, АЭС, предприятия по переработке ядерного топлива и хранилища радиоактивных отходов. Поэтому для территорий, где возможны радиоактивные загрязнения, проводятся эксперименты по определению коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов между водой и почвой, которые позволяют оценить их мобильность в почве [1].

Распределение нуклидов урана между природными растворами и почвой зависит от многих факторов, в том числе и от состава почвы. В работах [2, 3] даны K_d для урана в системе почва–раствор с четырьмя типами почв: песчаными, глинистыми, глинисто-песчаными и органическими.

Целью настоящей работы было определение распределения U(VI) между водными растворами и почвой из района расположения хранилища радиоактивных отходов в Болгарии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование сорбции и выщелачивания U(VI) проводили на образцах бурой лесной почвы, отобранных в районе хранилища радиоактивных отходов. Средний химический состав исследуемой почвы представлен в табл. 1 [4].

Таблица 1. Химический состав бурых лесных почв

Потери при прокаливании (органическое вещество+CO ₂), %	Содержание оксидов в почве, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃
5,57	76,62	10,67	3,35	0,92	2,02	0,59	0,75	0,15

Пробы почвы просеивали через сито 200 меш (размер частиц 0,074 мм) и высушивали при температуре 100–105 °С до постоянной массы. Содержание

урана в почве определяли методом инструментального гамма-активационного анализа, описанным в [5, 6].

При изучении сорбции U(VI) почвой из водных растворов использовали нуклид ^{237}U ($T_{1/2} = 6,75$ сут, $E_{\gamma} = 59,54$ кэВ (34,5 %); 208,00 кэВ (21,2 %)), который получали в реакции $^{238}\text{U}(\gamma, n)^{237}\text{U}$ на электронном ускорителе — микротроне МТ-25 [7].

Сорбцию урана на почве проводили в пластиковых пробирках объемом 50 мл. Образец исследуемой почвы массой 0,2 г помещали в пробирку, добавляли 5 мл азотнокислого раствора с рН, определяемым рН-метром с точностью $\pm 0,1$, и 100 мкл раствора, содержащего 0,2 кБк ^{237}U . Сорбционное равновесие между почвой и раствором достигалось в течение 1 сут при комнатной температуре ($T = 20 \pm 0,5$ °С). Это время было выбрано для проведения опытов по сорбции ^{237}U почвами из водных растворов [8].

Активности раствора и осадка до и после сорбции определяли с помощью многоканального амплитудного анализатора импульсов с HPGe-детектором разрешением 1,5 кэВ на линии 1,33 МэВ (^{60}Co). Определение ^{237}U проводили по линии $E_{\gamma} = 208,00$ кэВ (21,2 %).

Расчет коэффициента распределения между почвой и раствором производили исходя из значений активности ^{237}U в растворе до и после сорбции по формуле

$$K_d = \frac{A_0 - A_i}{A_i} \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где K_d — коэффициент распределения при сорбции урана на почве, мл/г; A_0 — активность нуклида в растворе до сорбции, Бк; A_i — активность нуклида в растворе после сорбции, Бк; V — объем раствора, мл; m — масса почвы, г.

Степень выщелачивания урана из почв определяли по нуклиду ^{237}U . Исследуемые образцы в виде порошка помещали в полиэтиленовые цилиндрические кассеты с внутренним диаметром 35 мм и высотой 12 мм, закрытые с одной стороны лавсановой пленкой. Образцы облучали на микротроне в течение 4 ч. Максимальная энергия ускоренных электронов равнялась 23,5 МэВ. Ток электронов был равен 15 мкА.

После 1-часового «охлаждения» образец почвы массой 1 г помещали в пробирку объемом 50 мл, добавляли 10 мл водного раствора при определенном рН. Время контакта почвы с раствором было более 24 ч, смесь периодически перемешивали. Затем разделяли осадок и раствор и проводили измерения образцов на детекторе.

Процент выщелачивания урана из почвы определяли по формуле

$$L = \frac{A_0 - A_i}{A_0} \cdot 100, \quad (2)$$

где L — степень выщелачивания урана из почвы, %; A_0, A_i — удельная активность нуклида в почве до и после обработки водным раствором, Бк/г.

Формы состояния урана в растворе определяли с использованием программы «Speciation» [9]. Для расчетов были взяты константы устойчивости гидроксидных комплексов U(VI), уранилнитратного комплекса UO_2NO_3^+ [10] (табл. 2) и константы растворимости ($\lg K_p = 5,6$) гидроксидного комплекса $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ [11].

Таблица 2. Константы устойчивости комплексов уранила, $\lg \beta$ (ионная сила $I = 0$)

Комплексные формы U(VI)	$\lg \beta$	Комплексные формы U(VI)	$\lg \beta$
$\text{UO}_2(\text{OH})^+$	-5,2	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_4^{2+}$	-11,9
$\text{UO}_2(\text{OH})_2^0(\text{aq})$	-11,5	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$	-15,6
$\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$	-20,0	$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_7^-$	-31,0
$\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$	-33,0	$(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$	-21,9
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_3^{3+}$	-2,8	UO_3NO_3^-	0,3
$(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$	-5,6		

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемой бурой лесной почве из Софийского региона Болгарии содержание урана равнялось $(2,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ г/г.

Коэффициенты распределения урана в системе почва–раствор и их зависимости от pH растворов при общей концентрации урана в растворе $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л представлены в табл. 3.

Таблица 3. Сорбция U(VI) почвой из водных растворов

Адсорбционные характеристики U(VI) на почве	pH раствора						
	1	2	3	4	5	6	7
K_d , мл/г *	-4	1,7	14	28	58	14	24
$\lg K_d$, мл/г	< 0	0,2	1,1	1,4	1,8	1,1	1,4

* Среднее отклонение при определении значений K_d равно 2 %.

На рис. 1 представлена зависимость сорбции урана на почве от pH раствора.

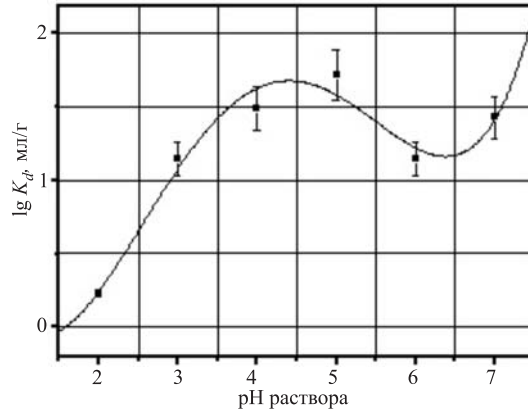


Рис. 1. Зависимость сорбции U(VI) на почве от pH раствора, $C_U = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рассчитанные формы состояния урана в растворе при концентрациях урана $C_U = 1 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л представлены на рис. 2, а, б.

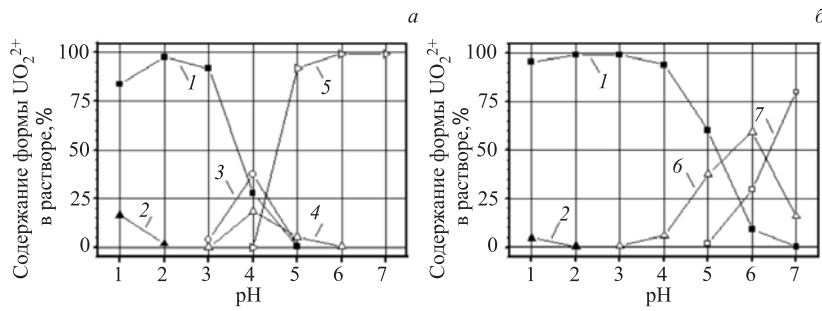


Рис. 2. Основные формы состояния U(VI) в азотнокислом растворе: а — $C_U = 1 \times 10^{-2}$ моль/л; б — $C_U = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л; 1 — UO_2^{2+} , 2 — $UO_2NO_3^+$, 3 — $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, 4 — $(UO_2)_3(OH)_5^+$, 5 — $UO_2(OH)_2(тв)$, 6 — $UO_2(OH)^+$, 7 — $UO_2(OH)_2^0(aq)$

Из табл. 3 и рис. 1 видно, что коэффициент распределения урана увеличивается от pH 2 до pH 5 в 35 раз, а от pH 6 до pH 7 — в 2 раза. Это объясняется различием сорбционных свойств различных гидролизованных форм уранила в системе почва–раствор.

На рис. 2, а, б показано соотношение между гидролизными формами уранила, которые изменяются в зависимости от содержания урана при различных значениях pH раствора.

При $C_U = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л форма UO_2^{2+} существует от pH 1 до pH 5, а $UO_2NO_3^+$ — при pH 1–2. Содержание в растворе формы UO_2^{2+} уменьшается до 0 при pH 5.

Формы $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ и $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ существуют в диапазоне pH 3–5 с максимумом при pH 4. Увеличение сорбции урана от pH 1 до pH 4,5 можно объяснить сорбцией на почве UO_2^{2+} , UO_2NO_3^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ и началом осаждения $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{тв})$ выше pH 4. В диапазоне pH 5–7 наблюдается некоторое уменьшение сорбции в результате появления растворимых гидролизных форм $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0(\text{aq})$, существующих при меньших концентрациях урана ($C_U \leq 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л). Коэффициент распределения K_d между исследуемой почвой и раствором увеличивается от pH 7 и выше за счет полного гидролиза уранила (рис. 1).

При обработке исследуемой почвы водным раствором при pH 7 и $T = 20 \pm 0,5$ °C извлекается 25 % урана, что соответствует литературным данным [12]. Концентрация урана в растворе при этом не превышает $1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Из данных по формам состояния урана, представленных на рис. 2, б, можно сделать вывод, что в раствор переходит уран в виде $\text{UO}_2(\text{OH})_2^0(\text{aq})$ и $\text{UO}_2(\text{OH})^+$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены коэффициенты распределения K_d урана в системе почва–раствор из района расположения хранилища радиоактивных отходов.

Представлены формы нахождения U(VI) в растворе в диапазоне pH 1–7, определенные с использованием программы «Speciation» при различных концентрациях урана.

Определена сорбция различных форм урана исследуемой почвой.

Определенные сорбционные характеристики U(VI) в системе почва–раствор позволяют прогнозировать миграционное поведение урана в бурой лесной почве при аварийных ситуациях и кислотных дождях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химия актиноидов / Ред. Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. Морсс. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 525; 1999. Т. 3. С. 647.
2. *Thibault D. H., Sheppard M. I., Smith P. A.* A Critical Compilation and Review of Default Solid/Liquid Partition Coefficients K_d for Use in Environmental Assessments. AECL-10125. WNRE. AEL, Pinawa, Canada, 1990.
3. *Sheppard M. I., Thibault D. H.* // Health Physics. 1990. V. 59, No. 4. P. 471–482.
4. *Виноградов А. П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1950. С. 279.

5. Эрнандес А., Кулькина Л. П. Определение содержания урана методом активации тормозным излучением микротрона. ОИЯИ, 18-80-846. Дубна: ОИЯИ, 1980. С. 10.
6. Гэрбиш Ш. и др. Активационный анализ урана и тория в углях и продуктах их сжигания с использованием микротрона // ХТТ. 1992. №3. С. 127–133.
7. Густова М. В. и др. Способ получения радиоизотопа урана-237. Патент № 2262759 от 18.11.2003 г. (заявка 2003133380/06) // Бюл. № 29, 20.10.2005.
8. Pathak P. N., Choppin G. R. Kinetics and thermodynamics of uranium (VI) sorption on hydrous silica // Radiochim. Acta. 2007. V. 95, No. 9. P. 507–512.
9. Academic Software: Sol-Eq, Aqueous Solutions. <http://acadsoft.co.uk/>
10. Kohler M. et al. // Environ. Sci. Technol. 2004. V. 38, No. 1. P. 240–247.
11. Omar H. A., Aziz M., Shakir K. // Radiochim. Acta. 2007. V. 95, No. 1. P. 17–24.
12. Тутаева Н. А. Ядерная геохимия. М.: Изд-во МГУ, 2000. С. 336.

Получено 23 января 2008 г.

Редактор *Е. В. Сабеева*

Подписано в печать 28.03.2008.

Формат 60 × 90/16. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 0,56. Уч.-изд. л. 0,68. Тираж 295 экз. Заказ № 56122.

Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований
141980, г. Дубна, Московская обл., ул. Жолио-Кюри, 6.

E-mail: publish@jinr.ru

www.jinr.ru/publish/