

УДК 546. 294 ; 574:539.1.04

ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ, ДЕСОРБЦИИ И ФИЛЬТРАЦИИ РАСТВОРОВ РАДИОЦЕРИЯ В ПОЧВАХ

Л. П. Фирсова

(кафедра радиохимии)

Изучено поведение церия в почвогрунтах, в том числе обработанных водными эмульсиями битума с целью пылеподавления. Исследование проведено с радиоактивным изотопом Се-144. Определены параметры процессов сорбции и десорбции церия в почвах, фильтрации растворов церия через почвогрунты. Получены данные по степеням адсорбции и коэффициентам распределения церия в системах почва – раствор и их зависимости от pH растворов, от содержания в растворах гумусовых веществ и карбонат-ионов. Изучено влияние добавок битума в почвах на параметры процессов, определяющих миграцию церия в природной среде.

Обработка битумами широко применяется для закрепления подвижных песков и других почвогрунтов [1], в пылезащитных мероприятиях, в частности на территориях, загрязненных радионуклидами или вредными химическими веществами [2, 3]. Как и любое широкомасштабное мероприятие в природной среде, обработка почв битумами требует всестороннего экологического контроля с целью выяснения вероятности побочных вредных эффектов. В случае обработки почвогрунтов различными химическими веществами не исключена возможность изменения параметров процессов сорбции – десорбции, фильтрационного переноса поллютантов, их ландшафтной миграции и накопления. Хотя битумы и смолы являются природными компонентами, априори нельзя отрицать влияния такого фактора, как изменение (увеличение) их содержания в результате обработки почв на подвижность химических элементов и их радиоактивных изотопов в почвенном комплексе. Известно [4], что органическое вещество в значительной мере определяет химические равновесия в почвах и природную геохимическую миграцию элементов.

В данной работе изучено влияние добавок битума на процессы сорбции – десорбции в почвенном комплексе церия. Исследование проведено для двух типов почв (дерново-подзолистая и песчаная), для кислых и нейтральных растворов церия, содержащих различные примеси, способные образовывать церийсодержащие комплексы

Экспериментальная часть

Препараты ^{144}Ce . При изучении адсорбции использовали водные растворы ^{144}Ce , предварительно очищенного от изотопов стронция и бария последовательной обработкой растворами гидроксида аммония, щавелевой кислоты и KIO_3 с осаждением соответственно гидроксида, оксалата и иодата церия [5]. Очищенные растворы имели pH от 3,5 до 7,4. Определения значений pH растворов проводили с использованием прибора «MV-88 Labor-pH-MESSGERAT» (PRACITRONIC PRAZISIONS, Germany) с точностью +0,01 ед. pH. Для получения кислых растворов исходный раствор церия подкисляли азотной кислотой до заданного значения pH. Для подщелачивания растворов и получения pH 7,2 или

7,4 к кислому раствору церия добавляли раствор аммиака, после чего сразу использовали смесь или выдерживали в течение 2–3 сут. Для получения препаратов церия, содержащих значительные фракции коллоидов, растворы сначала подщелачивали аммиаком до pH ~10, затем разбавленной азотной кислотой pH растворов доводили до 7,2 или 7,4. В некоторых случаях значение pH 7,4 устанавливали с помощью растворов карбоната натрия.

Активность растворов ^{144}Ce (в равновесии с ^{144}Pr) измеряли сцинтилляционным методом на установках «MARK-1», «MARK-3» («Tracor Europa», Netherland). Активность растворов и твердых образцов измеряли на одноканальном гамма-спектрометре «VEB RFT Messelektronik» («Ottoschon», Dresden). Погрешность измерения составляла 5%.

Образцы почвогрунтов. Исследовали дерново-подзолистые и песчаные почвы. Дерново-подзолистые почвы имели pH водной вытяжки 4,3–4,9 и содержали до 1,6 % гумуса. Среднее содержание гумуса в песке составляло 0,2%. Из отобранных почвогрунтов были удалены камни, крупные остатки неразложившихся корней, коры и других частей растений. После вышеописанной подготовки образцы почвогрунтов измельчали, высушивали на воздухе до постоянного веса и просеивали. При просеивании отбирали частицы с диаметром 0,25–0,5 мм.

Часть песчаного грунта для удаления следов битума и смол была перед высушиванием и просеиванием промыта спирто-бензольной смесью (1:1), для удаления следов гумуса песок промывали раствором NaOH с концентрацией 0,2 моль/л, затем подкисленной водой [6].

Часть подготовленных таким способом образцов была обработана водными эмульсиями битума. Для обработки почв использовали водные эмульсии битума, стабилизированные добавками ПАВ (производные алкиламинов). Эмульсии содержали от 0,12 до 1,2% битума и от 0,0005 до 0,05% ПАВ соответственно. Обработку эмульсиями битума почвенных образцов проводили при комнатной температуре при соотношении тв:ж, равном 1:1 или 1:2. Обработанные эмульсиями образцы почв были вновь высушены на воздухе и просеяны.

Изучение адсорбции церия в почвогрунтах. В опытах по изучению адсорбции ^{144}Ce навески воздушно-сухих образцов дерново-подзолистой почвы помещали в цилиндрические сосуды с мешалкой со скоростью вращения лопастей 500 об/мин, затем в сосуды добавляли активный раствор церия. Активные растворы были кислыми (pH 4,0) или имели pH 7,4 и содержали ^{144}Ce в концентрациях $1,9 \cdot 10^{-6}$ или $9,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В опытах по изучению адсорбции соотношение тв:ж = 1:1000. Опыты проводили при комнатной температуре (19–22°).

Была исследована кинетика сорбции церия почвогрунтами при периодическом отборе проб раствора в течение 1–3 сут. После измерения их активности пробы соединяли с оставшимся раствором для продолжения перемешивания до очередного отбора пробы. При достижении постоянной активности в растворе опыты прекращали. В результате исследования кинетических закономерностей адсорбции было найдено, что для установления равновесных концентраций церия в системе почва–раствор требу-

ется не более 12 ч (рис. 1, 2). Все последующие определения равновесных концентраций церия в исследуемых системах проводили с 12-часовым перемешиванием.

Из результатов определения активности жидких проб рассчитывали концентрацию церия в растворе и твердой фазе, а также степени адсорбции радиocerия (S_t), в том числе равновесные степени адсорбции (S_p). Полученные данные по равновесным степеням адсорбции были использованы для расчета коэффициентов распределения (K_p , см³/г) радиocerия между почвогрунтами и контактирующими с ними растворами (табл. 1). Результаты кинетических исследований показали, что время достижения сорбционного равновесия в системе дерново-подзолистая почва – раствор церия практически не зависело от того, были ли образцы почв предварительно обработа-

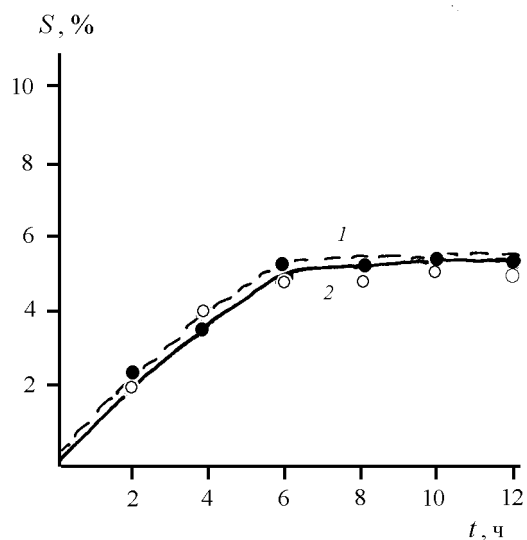


Рис. 1. Кинетика адсорбции ^{144}Ce из растворов с pH 4,0: 1 – природная дерново-подзолистая почва, 2 – почва, модифицированная добавками битума

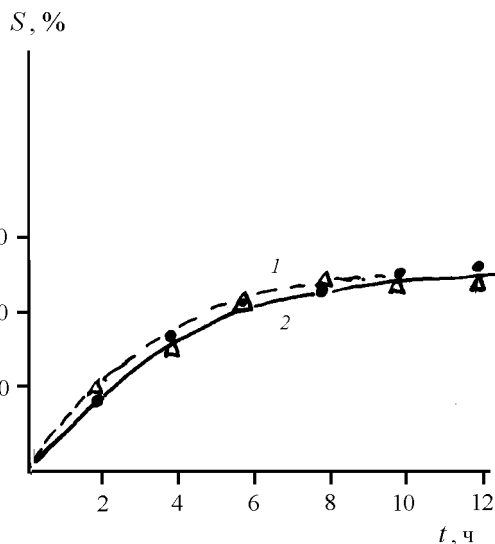


Рис. 2. Кинетика десорбции ^{144}Ce из растворов с pH 7,4: 1 – природная дерново-подзолистая почва, 2 – почва, модифицированная добавками битума

ны эмульсией битума или нет. Результаты определения показали, что равновесные величины степеней адсорбции и соответственно коэффициентов распределения церия между жидкой и твердой фазой в системе почва – почвенный раствор также слабо зависят от присутствия в почвогрунтах малых количеств использованных антидефляционных композиций.

В то же время величины S_p и K_p для церия в значительной мере зависят от pH среды. С переходом от кислых растворов церия к нейтральным величины S_p и K_p значительно возрастают. Характер зависимостей параметров адсорбции от pH среды может быть связан с наличием нескольких возможных различающихся по свойствам физико-химических форм церия в системах раствор – почвогрунт, в том числе с наличием нескольких типов церийсодержащих коллоидов, доля которых мала в кислых средах и существенна в нейтральных и щелочных [7–10]. Изучение процессов фильтрации растворов радиоцерия с различными pH через почвогрунты подтверждает такое предположение.

Заметные различия обнаружены для параметров сорбции церия почвами из растворов, в которых pH 7,4 устанавливалось добавлением к исходным кислым растворам аммиака или карбоната натрия. Как видно из табл. 1, наличие карбоната натрия в растворе церия с pH 7,4 привело к снижению коэффициентов распределения церия в системе почва – раствор, независимо от того, обрабатывалась ли почва антидефляционными реагентами. По-видимому, это обусловливается возможностью образования в присутствии карбонат-ионов карбонатных комплексов церия. На образование в растворах карбонатов щелочных металлов различных комплексов редкоземельных элементов общей формулой $[M(CO_3)_k]^{(2-k-3)}$, где $k \in 2$, указывается, например, в [11]. Известно также, что наличие карбонат-ионов влияет на сорбцию скандия, тория и т.п. гидроксидом железа. В [12–15] показано, что торий и трансураниевые элементы при наличии растворенного CO_2 также могут образовывать карбонатные комплексы, например $[Th(CO_3)_4]^{4-}$ или $[Th(CO_3)_5]^{6-}$ в зависимости от соотношения Th:CO₂. Образование таких комплексов значительно изменяет параметры сорбции указанных

элементов на гематите и некоторых других сорбентах. Данные работ [12–15] позволяют предположить, что наблюдаемое влияние карбоната натрия на адсорбцию церия в системах раствор – почва (содержащая окислы железа) может быть связано с образованием карбонатных комплексов церия, значительно изменяющих картину адсорбции. Следует отметить, что в серии опытов с кислыми растворами церия при введении небольших добавок мела в дерново-подзолистые почвы существенного изменения параметров сорбции радиоцерия по сравнению с данными, представленными для pH 4,0 в табл. 1, обнаружено не было. Это наблюдение не противоречит результатам работы [14].

Изучение влияния добавок битума на подвижность церия в почвогрунтах. В серии исследований подвижных форм церия в почвенном комплексе в качестве изучаемых были использованы образцы кислой (pH 4,8) дерново-подзолистой почвы Московской области; контрольными являлись образцы песка, содержащие малые количества органических соединений.

После подсушивания на воздухе все предварительно обработанные пылеподавляющими реагентами и необработанные образцы смешивали при встряхивании с раствором, содержащим ¹⁴⁴Ce, в соотношении ж:тв = 5:1. Радиоактивный раствор имел pH 3,5. Контакт твердой фазы и радиоактивного раствора поддерживали при комнатной температуре в течение длительного времени (от 2 сут до 1 года), после чего активный раствор удаляли при фильтровании с воронкой Бюхнера под вакуумом. На фильтре твердый образец промывали (спиртом или ацетоном) и сушили на воздухе.

Навески воздушно-сухих образцов, содержащих радиоцерий, обрабатывали выщелачивающими реагентами. При выщелачивании для определения доли водорастворимой, обменной и кислоторастворимой форм радиоцерия использовали дистиллированную воду, растворы ацетата аммония (1 моль/л), соляной кислоты (1 моль/л).

Кроме того, десорбцию радиоцерия изучали после дополнительной обработки твердых образцов по схеме, предложенной в [6, 7]. Эта схема аналогична схеме извлечения из почв различных фракций гумуса [6, 7]. Схема включает выщелачивание радиоцерия растворами Na₂C₂O₄ (0,05 моль/л) + NaOH (0,1 моль/л) с целью извлечения свободных и рыхлосвязанных фульвокислот и гуминовых кислот, а также связанного с ними церия. При обработке твердых фаз раствором Тамма, содержащим (NH₄)₂C₂O₄ (0,2 моль/л) + H₂C₂O₄ (0,1 моль/л), должны растворяться аморфные гидроксиды алюминия и железа, образующие пленки на поверхности почвенных частиц и сорбирующие радиоцерий, при этом облегчается также доступ растворителя к внутренним слоям гумуса, который далее растворяется в результате повторной обработки твердого остатка раствором щавелевокислого натрия и щелочи. Десорбция по этой схеме дает возможность определить долю радионуклида, связанного с органоминеральной фракцией почвы.

Все опыты по выщелачиванию радиоцерия из почвенных образцов проводили при комнатной температуре с навесками в 1 г при соотношении ж:тв = 5:1. Время кон-

Т а б л и ц а 1

Логарифмы коэффициентов распределения церия между почвогрунтами и раствором в зависимости от pH при концентрации церия в растворе $9,3 \cdot 10^{-6}$ моль/л

| Твердые фазы | lg K_p (см ³ /г) для раствора с pH | | |
|-----------------|---|--------------------------|--|
| | 4,0 | 7,4 (NH ₄ OH) | 7,4 (Na ₂ CO ₃) |
| Почва | 1,74 | 2,52 | 1,89 |
| Почва + битум* | 1,79 | 2,55 | 1,84 |
| Почва + битум** | 1,77 | 2,51 | 1,88 |

Примечания. * – содержание битума в эмульсии 0,12%,
** – содержание битума в эмульсии 1,2%.

Т а б л и ц а 2

Степени десорбции ^{144}Ce из органической компоненты твердых образцов

| Твердый образец | Степени десорбции (%) для выщелачивающих растворов | | |
|-----------------|--|--|---|
| | $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$ | $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ | $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{NaOH}$ |
| Почва | 8,1±1,3 | 12,8±2,3 | 2,5±0,3 |
| Почва+битум* | 8,9 ±1,6 | 12,9±2,5 | 3,0±0,5 |
| Песок | 3,7±0,5 | 1,3±0,3 | 0,9±0,2 |
| Песок+битум* | 5,3±1,3 | 5,2±1,6 | 0,9±0,3 |

* Приведены данные для наиболее концентрированных эмульсий битума, так как влияние меньших концентраций не выходило за пределы погрешностей эксперимента.

такта фаз при периодическом встряхивании выбирали в интервале 1–10 сут. Через заданные промежутки времени раствор отделяли центрифугированием и пропускали через фильтр с «синей лентой», предварительно насыщенный солями церия.

По результатам измерения активности растворов и твердых фаз рассчитывали степени десорбции радиоцерия. Степени десорбции ^{144}Ce дистиллированной водой, растворами ацетата аммония (1 моль/л) и соляной кислоты (1 моль/л) из необработанной эмульсией битума почвы оказались равными 0,2; 38,1 и 89,2% соответственно. Для обработанной битумной эмульсией почвы соответствующие величины составили 0,1; 32,0 и 90,6%. Погрешность определения степеней десорбции не превышала 30%.

Из полученных данных следует, что предварительная (до контакта с радионуклидами) обработка почв эмульсиями битума незначительно влияет на десорбцию радиоцерия с почвогрунтов и распределение в последних радиоцерия по фракциям (водорастворимая, обменная и кислоторастворимая).

Результаты, приведенные в табл. 2, указывают лишь на слабое увеличение степени выщелачивания ^{144}Ce из органических фракций подзолистых почв, содержащих более 1 % гумуса, после их обработки битумными эмульсиями. По-видимому, эти результаты можно объяснить тем, что доля радиоцерия, связанного с битумной фракцией почв, мала и не только из-за незначительности содержания в почве этой фракции, но и вследствие более эффективного связывания ^{144}Ce фракцией гуминовых веществ (гумусовых и фульвокислот и т.п.) по сравнению с удерживанием битумной фракцией.

Для проверки этого предположения была проведена серия опытов с обработкой почвенных образцов, содержащих адсорбированный ^{144}Ce , смесью этанол:бензол = 1:1, способной удалить из почв их природные компоненты, такие как битумы и смолы. Измерения показали, что активность спирто-бензольных вытяжек практически не отличается от фоновой. Таким образом, результаты, полученные при отмывании радиоактивных почв спирто-бензольной смесью, растворяющей смолы и битумы, присутствующие в почвах, подтвердили сделанное предположение.

Исследование фильтрационного переноса церия. Навески почвы или песка вносили в колонки из тефлона (диаметр 0,5 см, высота 6 см) или стекла (диаметр 0,5 см, высота 15 или 6 см). Песок или почвы уплотняли, измеряли высоту полученного слоя сорбента и рассчитывали объем сорбционного слоя (колонки). Затем через колонки с заданной скоростью ($8 \pm 0,5$ мл/ч) пропускали активный раствор, содержащий ^{144}Ce (до 100 объемов колонки активного раствора с различным pH (4,3 или 7,2) и разной концентрацией церия ($1,9 \cdot 10^{-6}$ или $6,3 \cdot 10^{-7}$ моль/л)). На выходе из колонки отбирали жидкие пробы для измерения их удельной активности. Активность проб с ^{144}Ce (в равновесии с ^{144}Pr) измеряли сцинтилляционным методом.

Серия опытов по указанной методике была проведена с растворами церия при pH 4,3. Измерение активности на выходе из адсорбирующей колонки показало, что при pH 4,3 степень проскока церия через слой дерново-подзолистой почвы заметно выше, чем через аналогичный слой песчаной почвы. Из экспериментальных

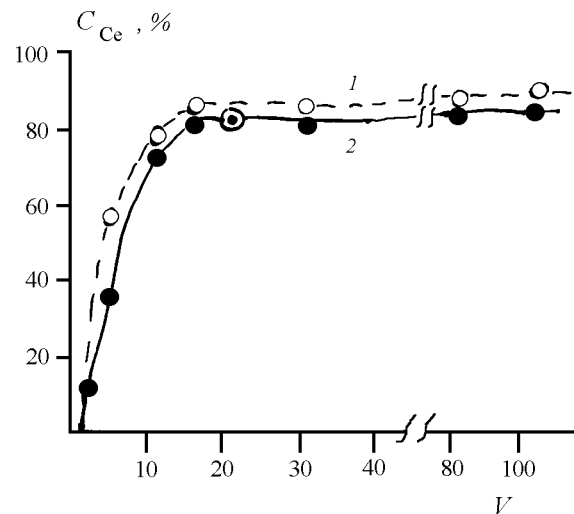


Рис. 3. Доля ^{144}Ce в фильтрате для растворов с pH 4,3: 1 – природная песчаная почва; 2 – песчаная почва, обработанная эмульсией битума

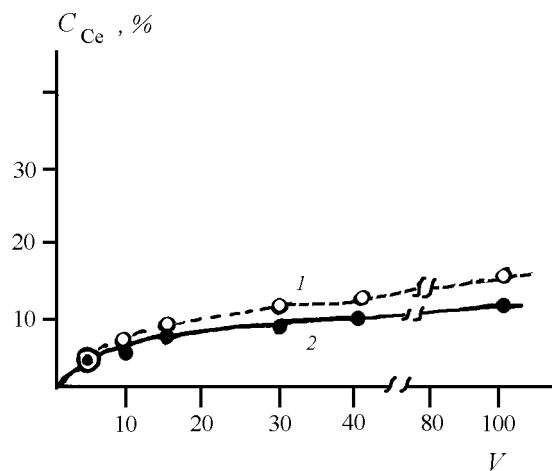


Рис. 4. Доля ^{144}Ce в фильтрате для растворов с pH 7,2: 1 – природная песчаная почва; 2 – песчаная почва, обработанная эмульсией битума

данных следует, что если при пропускании через дерново-подзолистый почвенный слой количества раствора более 30 объемов в фильтрате регистрировалась близкая к исходной активность (в среднем $98 \pm 10\%$), то в кислом фильтрате, полученном на выходе колонок с песчаной почвой, активность была ниже (в среднем $84 \pm 8\%$ от исходной). Как видно из рис. 3, 4, в пределах погрешности определений были получены одинаковые результаты для почв как обработанных эмульсиями битума, так и необработанных.

Анализ всей совокупности полученных данных показывает, что поведение церия в почвогрунтах, параметры процессов его адсорбции и десорбции слабо зависят от присутствия в почвогрунтах битумов в небольших количествах (порядка 2%). Таким образом, побочных вредных экологических эффектов, которые могли бы значительно

изменить картину миграции радиоцерия в системах почвенного комплекса и самоочищения почв, загрязненных радиоцерием, не обнаружено. В то же время установлено, что параметры адсорбции-десорбции, фильтрации растворов церия в почвах могут в большой степени определяться многими другими факторами, в частности рН почвенных растворов, присутствием в них карбонат-ионов и гумусовых веществ. Характер зависимостей параметров адсорбции, десорбции и фильтрации растворов церия в почвах определяется разнообразием физико-химических форм церия и его способностью образовывать комплексные соединения в почвах.

Автор выражает искреннюю благодарность канд. хим. наук В.Ф. Комарову за предоставленные образцы эмульсий битума и полезные рекомендации по методам работы с эмульсиями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арипов Э.А., Нуриев Б.Н., Аразмурадов М.А. Химическая мелиорация подвижных песков. Ашхабад, 1983.
2. Зимон А.Д., Пикалов В.К. Дезактивация. М., 1994.
3. Фирсова Л.П. // Радиохимия. 1999. **41**. №3. С. 276.
4. Lindsay W.L. Chemical equilibria in soil. N.Y., 1979.
5. Руководство к практическим занятиям по радиохимии / Под ред. Ан.Н. Несмеянова. М., 1963. С. 594.
6. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. М., 1980.
7. Тимофеев-Ресовский Н.В., Титлянова А.А., Тимофеева Н.А. и др. / Радиоактивность почв и методы ее определения. М., 1966. С. 35.
8. Кривохатский А.С., Смирнова Е.А., Брызгалова Р.В., Рогозин Ю.М. // Радиохимия. 1994. **36**. №5. С. 466.
9. Morse J.W., Choppin G. R. // Rev. Aquat. Sci. 1991. **4**. P. 1.
10. Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Торопов И.Г. // Радиохимия. 1997. **39**. С. 191.
11. Francine F. // C. R. Acad. Sci. 1969. **268**. P. 1764.
12. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Жаров В.А. // ЖПХ. 1971. **16**. С. 2347.
13. Зонов А.Л., Кустов Л.В., Оносов В.Н., Пузако В.Д. // Радиохимия. 1990. **32**. С. 86.
14. Flamme La B.D., Murray J.W. // Geochim. Cosmochim. Acta 1987. **51**. P. 243.
15. Hunter K.A., Hawke D.J., Choo L.K. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1988. **52**. P. 627.

Поступила в редакцию 20.10.99