

05;12

Диффузия натрия, калия, кальция, марганца, радона в туфе и клиноптилолите при выщелачивании

© Н.П. Дикий, А.Н. Довбня, Ю.В. Ляшко, Д.В. Медведев, Е.П. Медведева, В.Л. Уваров, К.В. Ачкасов

Национальный научный центр Харьковский физико-технический институт,
61108 Харьков, Украина
e-mail: ndikiy@kipt.kharkov.ua

(Поступило в Редакцию 26 сентября 2010 г. В окончательной редакции 8 ноября 2010 г.)

Ядерно-физические методы были использованы для определения коэффициентов диффузии Na, Ca, Mn, K и ^{222}Rn в клиноптилолите (Сокирицкое месторождение) и исходном и облученном γ -квантами с $E_{\text{max}} = 23 \text{ MeV}$ до дозы 10^7 Gy туфе (Юкка Маунти, Невада) при температуре выщелачивания 37°C . Обнаружена существенная разница в коэффициентах диффузии натрия и калия в клиноптилолите, значения которых составляют $4 \cdot 10^{-17}$ и $2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ соответственно, что свидетельствует о влиянии аквакомплексов на процессы переноса катионов. Определены коэффициенты диффузии радона в изучаемых материалах, которые для клиноптилолита составляют $2.5 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

Введение

Захоронение отработанного ядерного топлива предполагает использование комбинированной защиты, что позволило бы надежно изолировать радиоактивные отходы (РАО) в долговременных хранилищах [1]. Одной из составляющих частей этой защиты являются природные сорбционные материалы, которые позволяют предотвращать поступление радиоактивных изотопов в биосферу при экстремальных ситуациях. Сорбционные свойства таких материалов интенсивно исследуются [2]. Применение широко распространенного клиноптилолита экономически выгодно по сравнению с синтетическими сорбентами. Важной характеристикой сорбционных материалов является процесс выщелачивания подземными водами. Известно, что клиноптилолит имеет низкие скорости выщелачивания в нейтральных или щелочных условиях [3]. Использование ядерно-физических методов позволяет изучать предельно низкие значения скорости выщелачивания в условиях, которые реализуются при долговременном захоронении отработанного ядерного топлива.

В работе изучен процесс выщелачивания натрия, калия, кальция, марганца и радона из клиноптилолита и туфа как исходного, так и облученного γ -квантами.

Методика

В качестве исходных материалов были использованы природный клиноптилолит $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$ Сокирицкого месторождения и туф из месторождения Юкка Маунти, Невада, США с глубины 21.5 м и содержанием клиноптилолита около 10 wt.%. Размер кристаллов клиноптилолита и образцов туфа составлял 0.1–0.3 мм. Границы изменения отношения Si/Al для клиноптилолита лежат в пределах 4.25–5.25.

Образцы клиноптилолита, весом 1 г, исходного и облученного туфа (в дозе 10^7 Gy), весом 2.35 и 1.5 г со-

ответственно, для активации были помещены в алюминиевые контейнеры. Параметры облучения тормозным излучением линейного ускорителя электронов (ЛУЭ) составили: $E_{\text{max}} = 23 \text{ MeV}$, $I = 700 \mu\text{A}$. После совместной активации образцов и эталонов проведено измерение активности радиоизотопов, полученных в реакциях $^{23}\text{Na}(\gamma, n)^{22}\text{Na}$, $^{48}\text{Ca}(\gamma, n)^{47}\text{Ca} \rightarrow ^{47}\text{Sc}$, $^{55}\text{Mn}(\gamma, n)^{54}\text{Mn}$, которое осуществляли Ge(Li)-детектором объемом 50 cm^3 и энергетическим разрешением 3.2 keV по линии 1332 keV. Также было измерено выщелачивание калия и ^{222}Ra посредством регистрации излучения с энергией 1461 и 609 keV соответственно.

После облучения образцов было проведено выщелачивание в дистиллированной воде (объем 100 ml) при температуре 37°C в термостате. Выщелачивание проводилось последовательно в течение 55, 975, 1400, 4395 и 11 475 min. После определенного времени выщелачивания раствор сливался.

Известно, что клиноптилолит относится к микропористым алюмосиликатам, имеет субслоистое строение и двумерную систему каналов с апертурой 3.0×7.6 , 3.3×4.6 и $2.6 \times 4.7 \text{ \AA}$. Для исключения попадания мелких фрагментов клиноптилолита или туфа перед измерением содержания радиоактивных изотопов в нем раствор фильтровался.

Экспериментальная часть

Химический состав и содержание микроэлементов клиноптилолита, по данным Сокирицкого цеолитового завода МЧС Украины, приведены в табл. 1.

На рис. 1 и 2 приведены примеры γ -спектров образца облученного туфа и раствора-выщелата после второго цикла (975 min). Заметно существенное уменьшение регистрируемых радионуклидов в растворе.

Использованием выражения для количества вещества q , прошедшего через единицу поверхности за

время t :

$$q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 \sqrt{Dt},$$

где D — коэффициент диффузии, c_0 — концентрация изучаемого элемента в веществе, были рассчитаны коэффициент диффузии Na, Ca, Mn, K и ^{222}Rn в клиноптилолите и образцах туфа (рис. 3–7).

Результаты и обсуждение

На рис. 3 видно, что коэффициент диффузии натрия в исходном и облученном образцах туфа имеет одинаковые значения, в динамике отмечается тенденция к уменьшению выщелачивания, в то время как в клиноптилолите коэффициенты диффузии натрия остаются высокими на протяжении всех циклов исследования. Процесс диффузии калия (рис. 4) в исследуемых образцах по характеру совпадает с предыдущим процессом диффузии для натрия. Значения коэффициентов диффузии кальция (рис. 5) в клиноптилолите и облученном туфе практически совпадают и отмечаются падением

Таблица 1. Химический состав и содержание микроэлементов (МЕ) клиноптилолита

Химический состав, wt.%			МЕ, $\mu\text{g/g}$	
SiO ₂	Окись кремния	66.7	Mn	242
Al ₂ O ₃	Окись алюминия	12.3	Zr	235
Fe ₂ O ₃	Окись железа	1.05	Ba	232
FeO	Закись железа	0.78	Rb	110
TiO ₂	Окись титана	0.18	Ce	52
MnO	Окись марганца	0.19	Zn	45
CaO	Окись кальция	2.10	Y	22
Na ₂ O	Окись натрия	2.06	Nb	22
MgO	Окись магния	1.07	Ga	20
P ₂ O ₅	Окись фосфора	0.04	Th	12
K ₂ O	Окись калия	2.96		
SO ₂	Окись серы	0.04		
F	Фтор	0.03		
H ₂ O	Вода	10.0		

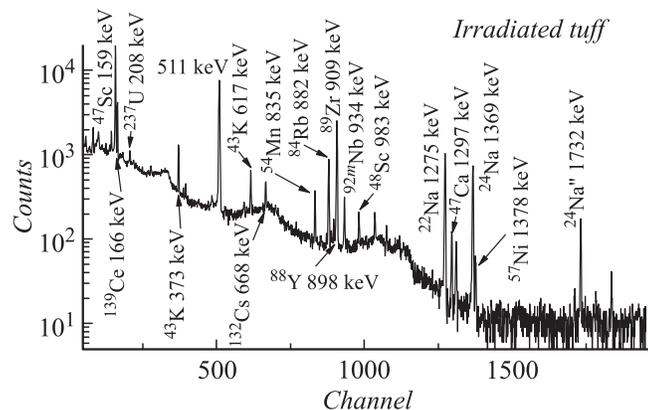


Рис. 1. γ -спектр образца облученного туфа после активации на ЛУЭ.

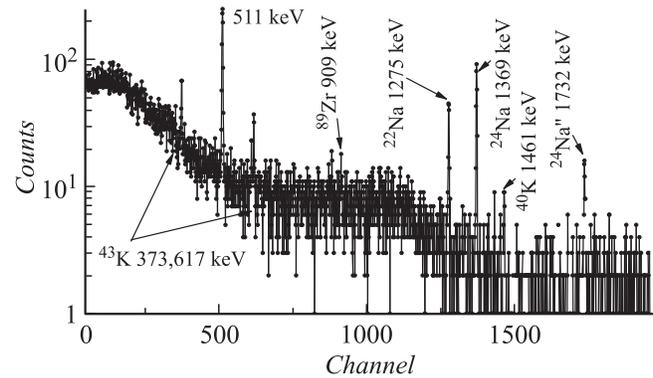


Рис. 2. γ -спектр раствора-выщелата облученного туфа после активации на ЛУЭ, время выщелачивания 975 min.

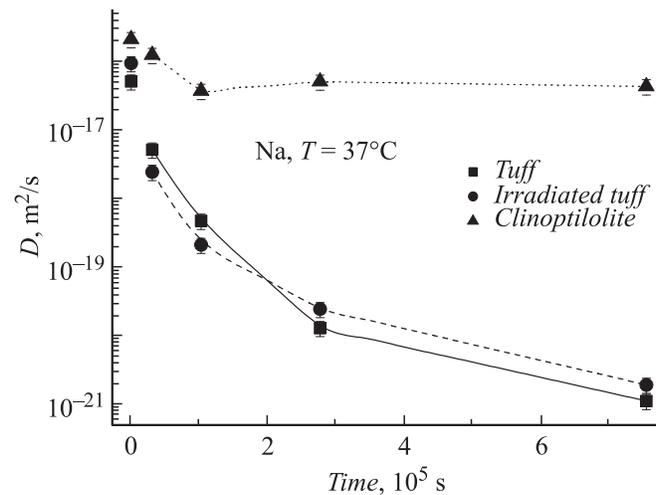


Рис. 3. Коэффициент диффузии натрия в клиноптилолите, в исходном и облученном туфе.

в динамике выщелачивания, в то же время как в исходном туфе кривая коэффициентов диффузии кальция имеет иной угол наклона и более высокие значения с незначительным падением к концу последнего цикла. На рис. 6 представлены коэффициенты диффузии марганца, которые имеют сходный характер в исследуемых образцах. Аналогичные выводы можно сделать и в отношении коэффициентов диффузии радона (рис. 7).

Согласно имеющимся данным, аквакомплексы, содержащиеся в полостях клиноптилолита в процессе выщелачивания, препятствуют движению катионов [4]. Существует и противоположное мнение, что процесс гидратации приводит к ослаблению электростатического взаимодействия катионов с каркасом и соответственно понижению барьеров миграции [5].

Полученный коэффициент диффузии натрия в клиноптилолите в процессе выщелачивания выходит на уровень $5 \cdot 10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$ и совпадает с результатами работы [3]. Коэффициент диффузии калия в клиноптилолите существенно ниже и достигает значения в конце процесса выщелачивания $2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$. Полученные значения коэффициентов диффузии натрия и калия в большей сте-

пени свидетельствуют о доминирующем влиянии аквакомплексов, содержащихся в полостях клиноптилолита, на движение катионов [4]. Необходимо отметить существенное влияние водной среды в процессах выщелачивания, так как практически все ионы в клиноптилолите находятся в комплексах, которые включают различное количество воды. Например, ионы натрия и кальция в клиноптилолите входят в комплексы с 5 молекулами воды, ион калия — с 3 молекулами воды, NH_4^+ — с 4 молекулами воды и т.п. Ионные радиусы натрия и калия составляют 0.098 и 0.133 нм соответственно. Так как гидратационный радиус ионов обратно пропорционален его кристаллографическому радиусу [6], то гидратационный радиус калия будет меньше (0.33 нм), чем у натрия (0.357 нм), что совпадает с усиленной ионнообменной диффузией калия с натрием и соответственно с более сильной связью аквакомплексов калия с поверхностью каналов.

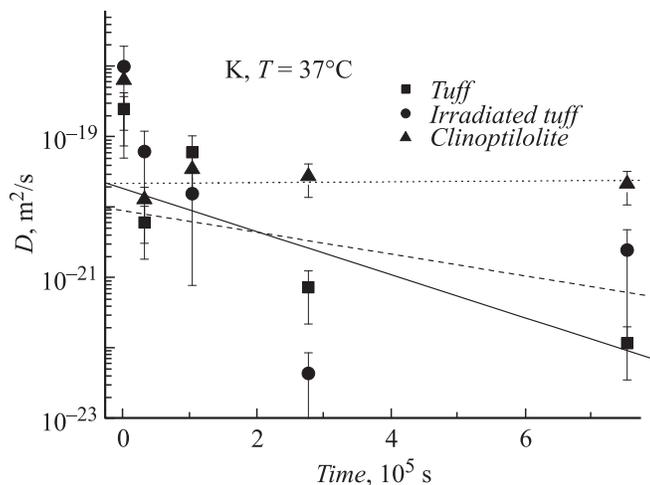


Рис. 4. Коэффициент диффузии калия в клиноптилолите, в исходном и облученном туфе.

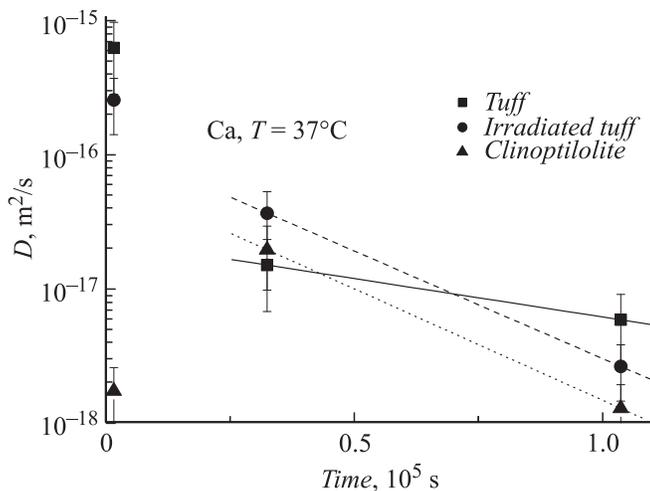


Рис. 5. Коэффициент диффузии кальция в клиноптилолите, в исходном и облученном туфе.

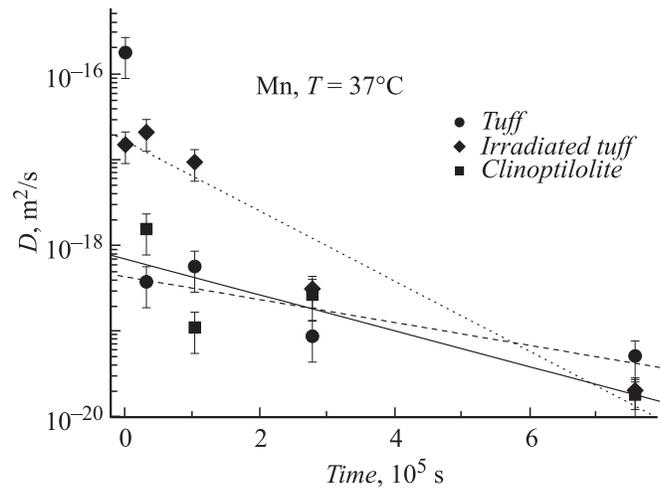


Рис. 6. Коэффициент диффузии марганца в клиноптилолите, в исходном и облученном туфе.

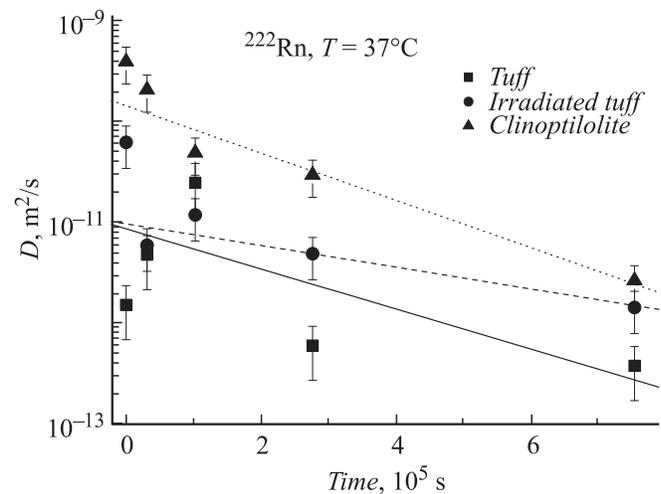


Рис. 7. Коэффициент диффузии радона в клиноптилолите, в исходном и облученном туфе.

Отметим высокое значение коэффициентов диффузии радона в клиноптилолите: на уровне $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Атомы радона в клиноптилолите находятся в нейтральном состоянии, поэтому в больших полостях цеолита движение газа определяется его столкновениями со стенками каналов (течение Кнудсена). Пористость туфа несколько меньше, чем клиноптилолита, что обуславливает более низкий коэффициент диффузии радона в туфе.

В состав туфа входит значительное число минералов (табл. 2) [6], поэтому влияние каркасных минералов на диффузию исследуемых элементов меньше.

Коэффициенты диффузии Na, Ca, Mn, K и ^{222}Rn в туфе существенно меньше, чем в клиноптилолите, что в большей степени соответствует конфигурационной диффузии.

Отметим более высокие коэффициенты диффузии кальция как в клиноптилолите, так и в туфе. Коэффициент диффузии стронция в клиноптилолите составляет

Таблица 2. Фазовый состав туфа Юкка Маунти, Невада

Клиноптилолит $(\text{Na},\text{K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \times 24\text{H}_2\text{O}$
Морденит $(0.5\text{Ca},\text{Na},\text{K})_{1.8}\text{Al}_{1.8}\text{Si}_{10.2}\text{O}_{24}\text{nH}_2\text{O}$
Анальцим $\text{Na}_{0.86}\text{Al}_{0.86}\text{Si}_{2.14}\text{O}_6\text{nH}_2\text{O}$
Монтмориллонит $(0.5\text{Ca},\text{Na})_{1.1}(\text{Mg},\text{Fe})_{0.9}\text{Al}_{3.3}\text{Si}_{7.8}\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{nH}_2\text{O}$
Иллит $\text{K}_{1.9}(\text{Mg},\text{Fe})_{0.9}\text{Al}_{4.1}\text{Si}_7\text{O}_{20}(\text{OH})_4$
Каолин $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
К — полевоы шпат KAlSi_3O_8
Альбит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Кальцит CaCO_3

около $10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ [7], поэтому можно предположить, что коэффициент диффузии кальция должен незначительно отличаться от этого значения. Гидратационные радиусы кальция и стронция практически равны. Высокий коэффициент диффузии кальция, по-видимому, может объясняться присутствием в клиноптилолите и туфе минерала CaCO_3 с незначительным включением магния [6], а именно он и гидролизуетс в процессе выщелачивания.

В результате облучения γ -квантами в туфах появляются участки, различающиеся по структурно-фазовому состоянию [8]. Согласно имеющимся данным, 60–85 vol.% основной массы представлено сгустково-крупнозернистым веществом, переполненным непрозрачной рудной (оксидной) вкрапленностью (величиной до 0.02 mm). В отдельных участках рудное вещество представлено в виде псевдоморфоз по пепловым частицам. В основной массе отмечено также появление кристаллических новообразований полевых шпатов (до $0.075 \times 0.1 \text{ mm}$). С увеличением дозы облучения увеличивается и число участков мозаично- и вееровидно-погасающих полевошпатовых агрегатов (до 20–25%), оптические константы которых ($N'_g = 1.540 \pm 0.003$; $N'_p = 1.530 \pm 0.003$; $\Delta = 0.010 \pm 0.001$; $Z = \pm$; $\angle < 3-10$; $M = +$) свидетельствуют о присутствии альбит-олигоклаза.

Коэффициенты диффузии различных элементов в облученном туфе (доза облучения 10^7 Gy) при более поздних циклах выщелачивания выше, чем в исходном туфе. Увеличение коэффициентов диффузии в облученном туфе, по-видимому, следует объяснять проявлением новообразованных продуктов пелитов — частиц осадочных пород, размер которых не превышает 0.01 mm. Они появляются на поверхности зерен полевых шпатов, облученных γ -квантами и пакетов глинистого (вермикулито-

вого) вещества в чешуйках цветной слюды, что приводит к образованию реакционно способной тонкодисперсной глинисто-слюдистой массы на поверхности большинства породообразующих минералов природных горных пород. Аналогичное увеличение диффузионной „проницаемости“ происходит при радиационно-стимулированной перекристаллизации основной массы туфогенных пород [8].

Заключение

Определены коэффициенты диффузии Na, Ca, Mn, K и ^{222}Rn в клиноптилолите, исходном и облученном туфе в процессе выщелачивания, которые представляют значительный научный и практический интерес.

Измерение γ -спектров исследуемых образцов дало возможность определить их элементный состав, что позволило судить о содержании различных радионуклидов, которые могут участвовать в процессе выщелачивания. Хотя в γ -спектрах отмечается значительное количество радионуклидов (Zr, Ni, Ce, Y, Rb, Ti и др.), в динамике выщелачивания эти элементы не обнаружены, по-видимому из-за их низкой скорости выщелачивания. В то же время Na, Ca, Mn, K и ^{222}Rn имеют высокие коэффициенты диффузии при выщелачивании. Отметим, что диффузия этих элементов из облученного туфа происходит более интенсивно, по сравнению с диффузией из исходного туфа, что обусловлено появлением новых продуктов пелитизации на поверхности зерен.

Обнаружено, что значение коэффициентов диффузии радона в клиноптилолите, исходном и облученном туфах соответствует области течения газа Кнудсена.

Согласно полученным результатам, природные минералы (туф и клиноптилолит), обладающие высокой сорбционной способностью, могут быть использованы в качестве дополнительных инженерных барьеров для долговременных хранилищ РАО.

Список литературы

- [1] Puig F., Dies J., Pablo J., Martinez-Esparza A. // J. Nucl. Mat. 2008. Vol. 376. P. 181–191.
- [2] Korkuna O., Lebeda R., Skubiczewzka-Zieba J. et. al. // Microp. Mesop. Mat. 2006. Vol. 87. P. 243–254.
- [3] Petrakakis Y., Mylona E., Georgantas D., Grigoropoulau H. // Global NEST J. 2007. Vol. 9. P. 207–213.
- [4] Kalemén G., Schön G. // J. Mat. Sci. 1992. Vol. 27. P. 6036–6040.
- [5] Мороз Н.К., Сереткин Ю.В., Афанасьев И.С., Бакакин В.В. // Журн. струк. хим. 2002. Т. 43. С. 642–648.
- [6] Papelis C., Um W. // Report DOE/NV/13609-18. 2003. N 45 189. 47 p.
- [7] Karger J., Ruthven D.M. Diffusion in zeolites and other microporous solids. NY: John Wiley & Sons, Inc., 1992. 333 p.
- [8] Шевякова Э.П., Саенко С.Ю., Березняк Е.П. и др. // Вест. ХНУ. Сер. Ядра, частицы, поля. 2006. № 732. Вып. 2(30). С. 105–107.