

СОРБЦИЯ Ce(III) ГЛИНИСТЫМИ МИНЕРАЛАМИ**Г.Н. Пшинко, С.А. Кобец, А.А. Боголепов, И.А. Ковальчук**

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
Национальной академии наук Украины
пр. Акад. Вернадского 42, 03680 Киев-14*

Изучена сорбция церия(III) слоистыми силикатами: монтмориллонитом (с расширяющейся структурной ячейкой) и каолинитом (с жесткой структурной ячейкой и высоким совершенством структуры). Исследовано влияние на этот процесс осажденных на минералах гуминовых веществ и растворимых техногенных комплексообразующих реагентов на примере ЭДТА. Показано, что величины сорбции Ce(III) в значительной степени определяются структурой минерала, значением pH раствора и концентрацией комплексообразующего лиганда. Для образца минерала с осажденными гуминовыми веществами в присутствии ионов высокозарядного элемента – церия наблюдается десорбция гуминовых кислот с поверхности минерала с образованием растворимых комплексов ГК-Ce(III), что является энергетически более выгодным процессом, чем образование комплексов [поверхность минерала-ГК-Ce(III)].

Введение

После аварии на Чернобыльской АЭС для оценки уровня загрязнения грунтов ряда областей Украины, Беларуси и России долгоживущими радионуклидами (в частности плутонием), периоды полураспада которых составляют тысячи лет и определение которых является достаточно сложным (радиохимическое разделение с дальнейшим получением тонкослойных источников для α -спектрометрии), был предложен косвенный метод исследований – установление корреляции активности изотопов ^{239}Pu , ^{240}Pu с ^{144}Ce и ^{106}Ru [1], что позволяет, изучая сорбцию-десорбцию ионов Ce(III), делать достаточно точный прогноз о миграции ионов плутония в этих же условиях.

Известно, что одним из наиболее важных процессов, влияющих на миграцию как радионуклидов, так и тяжелых металлов, в окружающей среде, является сорбция, которая может происходить на различных компонентах почв: минералах [2–4], органических веществах [5, 6] и др. В литературе широко изучена сорбция церия(III) на (гидр-)оксидах марганца и железа [3, 7 – 11], где отмечается аномально высокая величина сорбции церия на марганецсодержащих минералах вследствие его окисления до четырехвалентного состояния с последующим осаждением коллоидных гидроксидов. Достаточно хорошо изучено взаимодействие церия(III) с природными органическими веществами [5, 6]. Однако сведения о взаимодействии Ce(III) с глинистыми минералами единичны [12], несмотря на то, что они являются типичными компонентами почв, способными в значительной мере влиять на миграцию тяжелых металлов и радионуклидов. Мало изучено также влияние на сорбцию растворимых и осажденных на поверхности комплексообразующих реагентов (изучено лишь влияние растворимых гуминовых веществ на сорбцию Ce(III) на оксидах марганца и железа [13 – 15]).

Поэтому цель работы – изучение взаимодействия Ce(III) с природными алюмосиликатами – монтмориллонитом и каолинитом, как типичными глинистыми компонентами почв с различной сорбционной емкостью, а также влияния на этот процесс осажденных на минералах гуминовых веществ и растворенных техногенных комплексообразующих лигандов на примере ЭДТА.

Экспериментальная часть

Исследование сорбции Ce(III) проводилось на природных алюмосиликатах – каолините Глуховецкого месторождения (К) и монтмориллоните Черкасского месторождения (М), а также на образце монтмориллонита с осажденными на его поверхности гуминовыми кислотами (ГК), массовая доля которых составляла 1 % (образец ГМ-1, приготовление которого описано в работе [16]). Исходные растворы церия(III) были приготовлены из $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 4H_2O$. Исходные растворы ЭДТА готовили из фиксаналов. Ионную силу растворов (0,01 или 0,1) устанавливали с помощью $NaClO_4$. Сорбцию Ce(III) проводили в статических условиях при непрерывном встряхивании на протяжении 1 ч (объем водной фазы 50 см³, навеска минерала с фракцией $\leq 0,25$ мм 0,100 г, исходная концентрация церия составляла $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³). После установления адсорбционного равновесия водную фазу отделяли центрифугированием (5000 об/мин), и определяли в ней равновесную концентрацию церия(III) спектрофотометрическим методом с арсеназо III при $\lambda = 650$ нм [17].

Величину сорбции (a_s), мкмоль/г, рассчитывали по формуле: $a_s = (c_0 - c_p) \frac{V}{m}$, где

c_0 , c_p – исходная и равновесная концентрации церия, мкмоль/дм³; V – объем водной фазы, дм³; m – навеска минерала, г.

Результаты и обсуждение

Для понимания особенностей сорбции Ce(III) на минералах необходимо знание химии водных растворов данного элемента. С этой целью, на основании констант гидролиза и образования комплексов с ЭДТА и карбонатных (возникающих вследствие контакта раствора с воздухом) комплексов, приведенных в табл. 1, было рассчитано распределение форм церия в водном растворе (рис. 1).

Таблица 1. Константы устойчивости комплексных соединений церия(III) при температуре 25 °С (I = 0)

Реакция	lgK
Гидролиз [18–20]	
$Ce^{3+} + H_2O = Ce(OH)^{2+} + H^+$	-9,90
$Ce^{3+} + 2H_2O = Ce(OH)_2^+ + 2H^+$	-17,10
$Ce^{3+} + 3H_2O = Ce(OH)_3 + 3H^+$	-26,80
$Ce^{3+} + 4H_2O = Ce(OH)_4^- + 4H^+$	-37,60
$2Ce^{3+} + 2H_2O = Ce_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	-16,13
$3Ce^{3+} + 5H_2O = Ce_3(OH)_5^{4+} + 5H^+$	-33,50
ПР _{Ce(OH)₃}	-20,15
Карбонатные комплексы [18]	
$Ce^{3+} + CO_3^{2-} = CeCO_3^+$	7,40
$Ce^{3+} + 2CO_3^{2-} = Ce(CO_3)_2^-$	12,63
$Ce^{3+} + HCO_3^{2-} = CeHCO_3^{2+}$	2,28
ПР _{Ce₂(CO₃)₃}	-27,10
Комплексы с ЭДТА (L⁴⁻) [19]	
$Ce^{3+} + L^{4-} = CeL^-$	15,98*
$Ce^{3+} + L^{4-} + H^+ = CeHL$	19,05*

* - I = 0,1

Как видно из рисунка, процесс гидролиза начинается только при pH > 7,5, т.е., Ce(III) мало склонен к образованию гидролизных форм, основными из которых

являются $\text{Ce}(\text{OH})_2^+$ и $\text{Ce}_3(\text{OH})_5^{4+}$ ($8,0 < \text{pH} < 10,0$). Достаточно высокая концентрация церия в проведенных экспериментах обуславливала выпадение осадка гидроксида церия(III) при $\text{pH} > 9,0$. Этот процесс подавляет образование растворимых карбонатных комплексов церия, которые преобладают в щелочной области pH при его более низких концентрациях, как отмечалось авторами [21]. Образование растворимого карбонатного комплекса CeCO_3^+ наблюдается в области $\text{pH} 6,0 \div 10,0$, однако доля его мала и, таким образом, существенной роли в распределении форм церия растворенная в водном растворе углекислота не играет.

На рис. 2 показана зависимость сорбции Ce(III) от pH водного раствора на исследованных минералах. Как видно из рисунка, сорбция церия происходит по нескольким механизмам, особенно это хорошо видно на примере каолинита (кривая 1), а также из кривых для монтмориллонита, полученных при разных ионных силах (кривые 2 и 4).

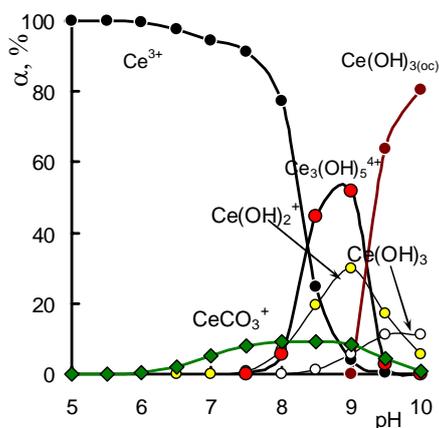


Рис. 1. Распределение форм Ce(III) в водном растворе, $p_{\text{CO}_2}=10^{-3,5}$ атм. Распределение построено на основании констант, приведенных в табл. 1.

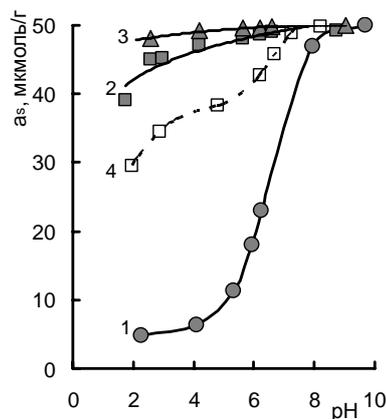


Рис. 2. Зависимость величин сорбции Ce(III) на каолините (1), монтмориллоните (2, 4) и ГМ-1 (3) от pH водного раствора; $I_{\text{NaClO}_4}=0,01$ (1-3) и 0,1 (4), $V_{\text{раствора}}/m_{\text{сорбента}}=500$ мл/г, $C_{\text{Ce}}=1 \cdot 10^{-4}$ М.

При низких значениях pH ($< 5,0$) сорбция церия происходит по механизму ионного обмена на центрах базальной поверхности минералов с образованием внешне-сферных комплексов. Поэтому в случае каолинита величины сорбции церия невелики из-за небольшой емкости (ПОЕ = 0,013 мг-экв/г) минерала. При повышении ионной силы раствора (кривая 4) происходит увеличение концентрации ионов Na^+ , способных конкурировать с ионами церия за место на центрах базальной поверхности минерала, и величины сорбции Ce(III) в этой области pH снижаются по сравнению с аналогичными величинами сорбции при более низкой ионной силе ($I_{\text{NaClO}_4}=0,01$). В области $\text{pH} 5,0 \div 9,0$ происходит связывание мономерных Ce^{3+} и, возможно, полимерных $\text{Ce}_3(\text{OH})_5^{4+}$ -ионов функциональными группами боковой поверхности минерала (наиболее вероятно алюминольными) с образованием прочных внутрисферных комплексов.

При $\text{pH} > 9,0$ церий переходит в нерастворимую форму гидроксида (рис. 1), величины сорбции в этом случае достигают максимальных значений за счет осаждения $\text{Ce}(\text{OH})_3$ на поверхности всех изученных минералов. Наличие осажденных ГК на поверхности минерала (кривая 3) приводит к увеличению сорбции церия в кислой области pH ($< 6,0$), однако относительное увеличение величин сорбции оценить в данном случае сложно из-за высокой сорбции церия на природной форме монтмориллонита (кривая 2).

Были получены изотермы сорбции церия ($pH = 5,0$) на всех исследованных сорбентах (рис. 3), а также проведена их обработка в соответствии с эмпирическим уравнением Ленгмюра на данном участке изотермы адсорбции, результаты которой представлены в табл. 2. Как видно, сорбция церия на каолините за счет механизма ионного обмена невелика, и максимальная величина сорбции составляет всего 19,2 мкмоль/г. Сорбция на монтмориллоните при данном значении pH существенно выше (более чем в 5 раз), максимальная величина сорбции составляет 109 мкмоль/г. Для образца ГМ-1 величина максимальной сорбции незначительно (менее чем на 5 %) выше, чем для образца природного монтмориллонита, что выглядит несколько удивительно, поскольку константа устойчивости гумата церия достаточно высока ($\lg K = 8,73$ для $pH = 4,0$ [5]). Как было показано ранее, для урана на этих же образцах увеличение a_{∞} составляет около 40 % для образца ГМ-1 по сравнению с природным монтмориллонитом [16], в то время как константа устойчивости гумата уранила на два порядка ниже. По-видимому, с увеличением концентрации ионов высокозарядного элемента церия в растворе происходит десорбция ГК с поверхности минерала с образованием растворимых комплексов ГК-Ce(III) (наблюдается незначительное окрашивание раствора комплексами церия с гуминовыми кислотами), что является энергетически более выгодным, чем образование тройных комплексов [поверхность минерала-ГК-Ce(III)].

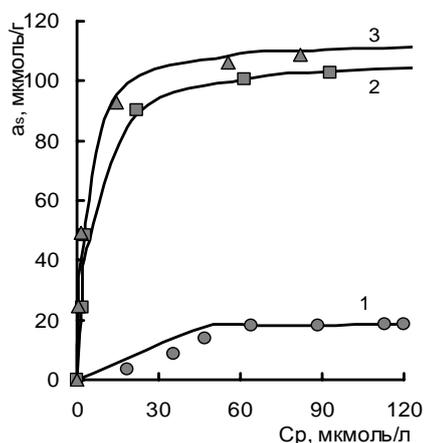


Рис. 3. Экспериментальные изотермы сорбции Ce(III) на исследованных сорбентах (точки) и изотермы, обработанные с помощью уравнения Ленгмюра (линии); обозначения 1, 2, 3 – см. рис. 2. $I_{NaClO_4} = 0,01$, $V/m = 500$ мл/г, $pH = 5,0$.

Таблица 2. Коэффициенты уравнения Ленгмюра* для сорбции Ce(III) на исследованных сорбентах при $pH = 5,0$

Сорбент	К	М	ГМ-1
k	0,2277	0,2058	0,3636
a_{∞}	19,19	108,70	113,64

* – $a_s = ka_{\infty}c_p/(1+kc_p)$.

Присутствие в водном растворе сильных комплексообразующих реагентов, таких как ЭДТА, НТА, лимонная кислота и др., приводит к образованию комплексных соединений металлов преимущественно анионного характера, вследствие чего сорбция радионуклидов снижается [16]. Поэтому нами исследовано влияние ЭДТА, как одного из наиболее сильных комплексообразующих реагентов, на химию водного раствора Ce(III) и его сорбцию на исследованных минералах.

В присутствии ЭДТА (H_2Na_2L) в эквимолярном соотношении церий образует два типа комплексов: $CeHL^0$ (с максимумом содержания при $pH = 2,5 \div 3,0$) и CeL^- , являющийся преимущественной формой церия при $pH > 3,0$ (рис. 4).

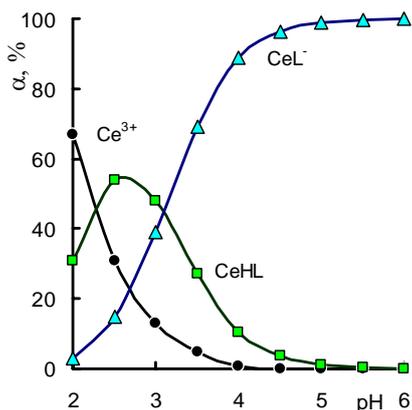


Рис. 4. Распределение форм Ce(III) в водном растворе в присутствии ЭДТА (H_2Na_2L), мольное соотношение ЭДТА:Ce = 1:1; $pCO_2 = 10^{-3,5}$ атм. Распределение построено на основании констант, приведенных в табл. 1.

Содержание иона Ce^{3+} в растворе комплексона снижается с повышением pH и практически равно 0 при $pH > 4,0$.

На рис. 5 показана зависимость величин сорбции Ce(III) на исследованных сорбентах в присутствии ЭДТА. При сорбции Ce(III) на каолините (кривая 1) снижение величин сорбции в области $pH 2,0 \div 4,0$ связано с соответствующим уменьшением содержания иона Ce^{3+} в растворе (рис. 4), который сорбируется в этой области pH по механизму ионного обмена на базальных гранях минерала.

Для образцов М и ГМ-1 в этой области pH также происходит снижение величин сорбции церия, однако полного подавления сорбции не наблюдается, несмотря на отсутствие в растворе ионов Ce^{3+} ($pH = 4,0$). По-видимому, это обусловлено частичным связыванием формы $CeHL^0$ с катионами кальция, компенсирующими постоянный отрицательный заряд минералов, в межслоевом пространстве исследованных образцов. Снижение сорбции для образцов М и ГМ-1 происходит вплоть до $pH = 6,0$, что обусловлено образованием формы CeL^- . При $pH > 6,0$ происходит постепенное повышение величин сорбции, обусловленное разрушением трилонатных комплексов церия в растворе и связыванием последнего в прочные внутрисферные комплексы на боковых гранях минералов (по аналогии с сорбцией церия из чистого водного раствора).

С повышением содержания ЭДТА в растворе величина сорбции Ce(III) снижается (рис. 6): уже при двукратном избытке ЭДТА по отношению к церию наблюдается полное подавление сорбции при $pH = 3,5$. При этом различий между величинами сорбции на образцах М и ГМ-1 практически не наблюдается, что еще раз подтверждает предположение о связывании церия при данном значении pH в виде $CeHL^0$ с ионами кальция в межслоевом пространстве, а не на боковой поверхности минерала.

Таким образом, в работе изучены общие закономерности сорбции церия на глинистых минералах с различной структурой и обменной емкостью. Показано, что величины сорбции Ce(III) в значительной степени определяются структурой минерала, значением pH раствора и концентрацией комплексообразующего лиганда: сорбция церия(III) происходит по механизму ионного обмена на центрах базальной поверхности минералов с образованием внешнесферных комплексов в области $pH < 5,0$. В диапазоне $pH 5 \div 9$ сорбция обусловлена связыванием церия(III) функциональными группами боковой поверхности с образованием внутрисферных комплексов. Для образца минерала с осажденными гуминовыми веществами в присутствии ионов высокозарядного элемента – церия, наблюдается десорбция гуминовых кислот с поверхности минерала с образованием растворимых комплексов ГК-Ce(III), что является энергетически более выгодным процессом, чем образование комплексов [поверхность минерала-ГК-Ce(III)]. Полученные данные позволяют косвенно оценивать поведение плутония и других радиоактивных редкоземельных элементов в районах, прилегающих к ЧАЭС.

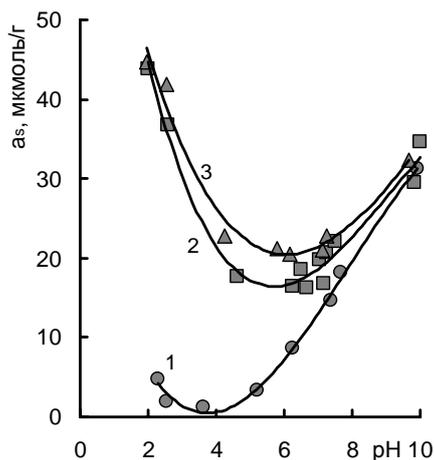


Рис. 5. Влияние рН на сорбцию Ce(III) в присутствии ЭДТА; обозначения 1, 2, 3 – см. рис. 2.
 $I_{\text{NaClO}_4}=0,01$, $V/m=500$ мл/г,
 $C_{\text{Ce}}=10^{-4}$ М, мольное соотношение ЭДТА:Ce=1:1.

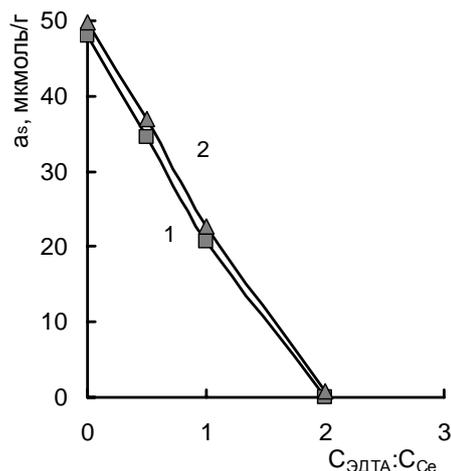


Рис. 6. Влияние соотношения молярных концентраций ЭДТА и Ce(III) на его сорбцию на монтмориллоните (1) и ГМ-1 (2);
 $I_{\text{NaClO}_4}=0,01$, $C_{\text{Ce}}=1 \cdot 10^{-4}$ М, рН = 3,5,
 $V/m=500$ мл/г.

Литература

1. Определение корреляции активности изотопов плутония ^{239}Pu , ^{240}Pu с ^{144}Ce и ^{106}Ru в пробах грунта из 30-километровой зоны Чернобыльской АЭС / Л.В. Садовников, Л.И. Бернадина, В.И. Гаврилюк, А.Н. Масько, С.В. Недеря, Г.Н. Пшинко, А.В. Шустов, А.М. Щербаченко // Весці АН БССР, Сер. Фізіка энергет. навук. – 1990. – № 4. – С. 83 – 87.
2. Tertre E., Hofmann A., Berger G. Rare earth element sorption by basaltic rock: Experimental data and modeling results using the “Generalised Composite approach” // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2008. – V. 72. – P. 1043 – 1056.
3. Koeppenkastrup D., De Carlo E.H. Uptake of rare earth elements from solution by metal oxides // *Env. Sci. Technol.* – 1993. – V. 27, N 9. – P. 1796 – 1802.
4. De Carlo E.H., Wen X.Y., Irving M. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles // *Aqua. Geochem.* – 1998. – V. 3, № 4. – P. 357 – 389.
5. Sonke J.E., Salters V.J.M. Lanthanide-humic substances complexation. I. Experimental evidence for a lanthanide contraction effect // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2006. – V. 70. – P. 1495 – 1506.
6. Rare earth elements complexation with humic acid / O. Pourret, M. Davranche, G. Gruau, A. Dia // *Chem. Geology.* – 2007. – V. 243. – P. 128 – 141.
7. Kawabe I., Ohta A., Miura N. Distribution coefficients of REE between Fe oxyhydroxide precipitates and NaCl solutions affected by REE-carbonate complexation // *Geochem. J.* – 1999. – V. 33. – P. 181 – 197.
8. Ohta A., Kawabe I. Rare earth element partitioning between Fe oxyhydroxide precipitates and aqueous NaCl solutions doped with NaHCO_3 : Determinations of rare earth element complexation constants with carbonate ions // *Geochem. J.* – 2000. – V. 34. – P. 439 – 454.
9. Ohta A., Kawabe I. Theoretical study of tetrad effects observed in REE distribution coefficients between marine Fe-Mn deposit and deep seawater, and in REE(III)-carbonate complexation constants // *Geochem. J.* – 2000. – V. 34. – P. 455 – 473.

10. Ohta A., Kawabe I. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂ // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2001. – V. 65, № 5. – P. 695 – 703.
11. Quinn K.A., Byrne R.H., Schijf J. Sorption of yttrium and rare earth elements by amorphous ferric hydroxide: Influence of pH and ionic strength // *Marine Chemistry.* – 2006. – V. 99. – P. 128 – 150.
12. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite / F. Coppin, G. Berger, A. Bauer, S. Castet, M. Loubet // *Chem. Geology.* – 2002. – V. 182. – P. 57 – 68.
13. Impact of humate complexation on the adsorption of REE onto Fe oxyhydroxide / M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau, A. Dia // *J. Coll. Interface Sci.* – 2004. – V. 277. – P. 271 – 279.
14. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption / M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, D. Jin, D. Gaertner // *Chem. Geology.* – 2008. – V. 247. – P. 154 – 170.
15. Adsorption of REE(III)-humate complexes onto MnO₂: Experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression / M. Davranche, O. Pourret, G. Gruau, A. Dia, M. Caren // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2005. – V. 69, № 20. – P. 4825 – 4835.
16. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Боголепов А.А. Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми компонентами почв // *Радиохимия.* – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 525 – 528.
17. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / пер. с пол. Матвеевой И.В., Немодрука А. А. – М.: Мир, 1971. – 503 с.
18. Janssen R.P.T., Verweij W. Geochemistry of some rare earth elements in groundwater, Vierlingsbeek, The Netherlands // *Water Research.* – 2003. – V. 37. – P. 1320 – 1350.
19. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979. – 376 с.
20. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. – М.: Наука, 1966. – 380 с.
21. Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F. Rare earth element complexation behavior in circumneutral pH groundwaters: Assessing the role of carbonate and phosphate ions // *Earth Plane. Sci. Lett.* – 1996. – V. 139, № 1-2. – P. 305 – 319.

SORPTION OF Ce(III) BY CLAY MINERALS

G.N. Pshinko, S.A. Kobec, A.A. Bogolepov, I.A. Kovalchuk

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water of National Academy of Sciences of Ukraine
Academician Vernadsky Prospect 42, 03680, Kyiv-142*

The sorption of cerium(III) has been studied by layered silicates: montmorillonite (with a broadening structural cell) and kaolinite (with a hard structural cell and high perfect structure). An effect has been examined on this process of humic substances as deposited on minerals and that of soluble technogenic complexing reagents, EDTA being taken as example. Sorption of Ce(III) has been shown to be determined to a great extent the structure of mineral, pH value of solution, and concentration of complexing ligand. For the sample of mineral with deposited humic substances in the presence of ions of highly-charged element - cerium, desorption of humic acids is observed from the surface of mineral with formation of soluble complexes of HA-Ce(III), which is a more favorable process energetically, than formation of complexes [of mineral surface -HA-Ce(III)].