

SORPTION OF CESIUM ON LATVIAN CLAYS

CĒZIJA SORBCIJA LATVIJAS MĀLOS

R.Viņš, M.Drille, RTU, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Viena no lielākajām pagājušā gadsimta problēmām bija radioaktīvā cēzija ^{137}Cs saistīšana pēc 1986.g. Černobiļas AES avārijas. Radioaktīvā cēzija pussabrukšanas periods ir 26,6 gadu. Cēzijs pēc ķīmiskās dabas līdzīgs kālijam, tāpēc tas ir kustīgs gruntī, viegli asimilējas dzīvos organismos. Tas labi saistās muskuļu audos un lai gan nav tik noturīgs ķermenī kā stroncijs (saistās kaulos), tomēr tā atrašanās laiks organismā ir pietiekams, lai izsauktu mazasinību (anēmiju) vai leukēmiju (sarkano asinsķermenīšu trūkums).

Dabīgos hidrovislu saturošos mālos (illīti) cēzija jonu sorbcija ir niecīga, neskatoties uz to, ka katjonu adsorbcijas samazināšanās rinda sekojoša: $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ [1], jo gruntsūdens ir bagāts ar Na^+ un Ca^{2+} tāpēc tie pakāpeniski izkonkurē cēzija jonus. Lai gan montmorillonītu saturošo mālu katjonu apmaiņas kapacitāte 3 ... 5 reizes lielāka kā illītu saturošiem māliem, tomēr cēzijs uz illītiem sorbējas stiprāk/ilgstoši [1]. Smektītu māliem adsorbciju palielina veidojot t.s. "stabveida ieslēgumus" (pillared clay) [2,3], bet visu veidu māliem to var panākt saspiežot jeb presējot mālus ar piejaukuma minerāliem, līdz daļiņas tuvinās tiktāl, ka veidojas sīkporas, kurās var notikt vajadzīgo izmēru jonu adsorbcija [4].

Vēl viens veids, kā palielināt mālu sorbtīvās īpašības ir – mālu apstrāde ar skābēm. Mūsu pētījumos mālu apstrāde ar sērskābi veikta ņemot attiecību - māli : skābi = 1 : 10, 1 st. šķīduma viršanas temperatūrā. Pēc apstrādes māli skaloti ar destilētu ūdeni līdz $\text{pH} \geq 4$ (sīkāk mālu apstrāde ar skābi un nepolāru molekulu adsorbcija [5,6]).

Par izpētes objektiem izvēlēti Latvijā plaši izplatīti māli ar augstu mālvielu saturu: devona perioda izcelsmes Liepas dzeltenī - zaļganie un Kupravas sarkanī; kvartāra perioda izcelsmes Ugāles un Lažas; un smektītus saturošos Akmenes mālus (Lietuvas Republika, taču iegulas sniedzas arī mūsu republikā). Šo paraugu minerālais sastāvs zināms [7]: devona mālu pamata minerāli ir hidrovislas, kuras jauktas ar kvarcu, kaolinītu un "brīvo" jeb krāsojošo dzelzs oksīdu. Kvartārie māli bez iepriekšminētiem minerāliem satur vēl rupji dispersu kalcītu un dolomītu (dažādās koncentrācijās). Cēzija saturs dabīgos mālos nepārsniedz 0,0001%, taču pēc mālu apstrādes ar 2M CsF šķīdumu (100ml/2,3g māliem, iedarbības ilgums 3 diennaktis 20°C, pēc apstrādes māli uz filtrpapīra skaloti tik ilgi līdz skalojamais šķīdums nedevas reakciju ar $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$) Cēzija saturs paraugos (masas procentos) ir sekojošs:

Māli	Kupravas	Kupravas 25 %	Liepas 10 %	Liepas 25 %	Ugāles 25 %	Lažas 25 %	Akmenes
Cēzijs	1,4	3,0	1,5	1,1	1,1	2,0	3,4

Zem mālu atradnes nosaukuma uzrādīta sērskābes koncentrācija, ar kādu māli apstrādāti; ar skābi neapstrādātiem māliem % nav uzrādīti.

Visvairāk cēziju saista smektītus saturošie dabīgie Akmenes māli, taču pēc citu pētnieku rezultātiem [1], arī illītus saturošos mālos iespējama kālija katjoniem apmaiņa ar cēzija joniem. Perspektīvs cēziju saistošais sorbents ir ar 25% sērskābi apstrādātie Kupravas māli. Jāpiemin, ka šie māli ir perspektīvi kā sorbenti, jo pēc apstrādes ar 10% sērskābi šo mālu īpatnējā virsma adsorbējot nepolāras molekulas palielinās divkārt (salīdzinot ar dabīgiem māliem) un var sasniegt $140 \text{ m}^2 / \text{g}$ [6].

Tā kā Cs^+ rādiuss ir $1,67\text{Å}$, bet Rb^+ - $1,48\text{Å}$ un Ba^{2+} - $1,29\text{Å}$ (daļēji) ir tuvi cēzija jonu rādiusam, tad var prognozēt, ka arī šie katjoni labi sorbēsies uz māla minerālu virsmas, kuri apstrādāti ar sērskābi.

Slovaku pētnieki atraduši, ka cēzijs adsorbējas uz illīta kristāla šķautnēm [8], tas apstiprina arī mūsu agrāk izteikto hipotēzi [5], ka mālu apstrādē ar skābēm pastiprināti tiek noārdītas māla minerālu šķautnes (veidojas jaunas mikroporas), kas arī ir galvenie aktīvie adsorbcijas centri.

Literatūra.

1) S.Stauton, M.Raubaud. Adsorption of ^{137}Cs on montmorillonite and illite: effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid. *Clays and clay minerals*, Vol. 45, No 2, p.251 – 260, 1997.

2) W.Matthes, F.T.Madsen, G.Kahr. Sorption of heavy – metal cations by Al and Zr – hydroxyl -intercalated and pillared bentonite. *Clays and clay minerals*, Vol. 47, No 5, p.617 – 629, 1999.

3) Ю.И.Тарасевич. Физико – химические основы применения природных и полусинтетических сорбентов в процессах очистки воды. В.сб. Адсорбционные процессы в решении проблем защиты окружающей среды. Рига, Инст – т химии древесины Латв. АН, 1991, с. 3 – 7.

4) D.W.Oscarson, H.B.Hume, F.King. Sorption of cesium on compacted bentonite. *Clays and clay minerals*, Vol. 42, No 6, p.731 – 736, 1994.

5) R.Višs, A.Kosorukovs, I.Marcins. Latvijas devona un kvartāra mālu minerālais sastāvs un tā izmaiņas pēc apstrādāšanas ar sērskābes šķīdumiem. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1999, 4, 17.

6) R.Višs, M.Drille, I.Marcins. Latvijas mālu sorbtīvās īpašības un to palielināšana, apstrādājot mālus ar skābes šķīdumiem. RTU zinātniskie raksti, sērija “Materiālzinātne un lietišķā ķīmija”, RTU, 2000, 102.

7) Kosorukovs A., Višs R. Dažādi apstrādātu devona, kvartāra un triasa mālu rentgenogrāfiskie pētījumi. *Latvijas Ķīmijas Žurnāls*, 1999, Nr.3, 21 - 26.

8) P.Rajec, V.Šucha, D.D.Eberl, J.Srodon, F.Elsass. Effect of illite particle shape on cesium sorption. *Clays and clay minerals*, Vol. 47, No 6, p.755 – 760, 1999.

9) K.Rosso, J.Rustad, E.Bylaska. The Cs/K exchange in muscovite interlayers: an *AB INITIO* treatment. *Clays and clay minerals*, Vol. 49, No 6, p.500 – 513, 2001.

SUMMARY. Sorption of Cesium on Latvian Clays.

Cesium is like potassium – good solubility and mobile in a ground, easily assimilate in organism expressly brawn woof. It is a problem if pollutant is a radioactive ^{137}Cs . We made experiments to sorption a 2M CsF solution on some Latvian clays which mainly contain hydromicas (cesium content after good elute of clays are in table). We establish, that clay treated with 25% sulfuric acid adsorb cesium two times more that waste clay. Hereto unstuck elute Cs from clays.

Roberts Višs, SIA “Intego Plus”, Āzenes 14/24, Rīga, LV - 1048, tel. 7615797, e-pasts: roberts@ktf.rtu.lv.

Modris Drille, RTU, Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte, Fizikālās ķīmijas profesora grupa, Āzenes 14/24, Rīga, LV - 1048, tel. 7089277 vai 7089215, e-pasts: modris@ktf.rtu.lv.