

УДК 550.424:504.06(045)

**Т.В. Дудар**, к. геол.-мінерал. н., доц.  
**С.П. Бугера**, студ.  
**В.М. Кадошніков**, н. с.  
**Б.П. Злобенко**, с.н.с.

## БАР'ЄРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПРИРОДНИХ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ

*Розглянуто особливості сорбції урану на глинистих мінералах на прикладі бентоніту та палигорськіту з Черкаського родовища, а також використання глини як матеріалу для бар'єрів.*

*Clay minerals is a perfect material for geochemical barrier due to their high water resistivity, plasticity, high sorbing capacity, well developed surface and cheapness in extraction and processing. This work studies the peculiarities of uranium sorption on clay minerals on the example of bentonite and palygorskite clay from Cherkassy deposit, and clay usage as a barrier material.*

### Постановка проблеми

Геохімічні методи нині широко використовуються для вирішення різних екологічних проблем. Зокрема, проблеми попередження міграції радіонуклідів та інших токсичних елементів з місць їх локалізації, використовуючи для цього вже існуючі природні бар'єри та створюючи техногенні.

Глинисті мінерали – один з найпридатніших матеріалів для геохімічних бар'єрів, оскільки вони є водоупорними, пластичними, мають велику сорбційну місткість та високорозвинену поверхню, а також прості і дешеві в добуванні й обробці. Для вирішення екологічних проблем у зонах підвищеного скупчення радіоактивних та інших токсичних відходів важливе використання геохімічних методів, котрі враховують природні механізми формування акумуляцій радіоактивних елементів.

Для зменшення міграції радіоактивних та токсичних елементів з осередків забруднення в навколишнє середовище використовуються інженерні геохімічні бар'єри, основним завданням яких є переведення забруднюючих компонентів у малорухомі форми.

Можливість проникнення радіонуклідів у біосферу має бути настільки низька, наскільки це досяжне з урахуванням соціальних та економічних факторів, тому стає актуальною роль різних бар'єрів безпеки, які використовуються для захисту навколишнього середовища при локалізації радіоактивних і токсичних відходів [1].

Геологічний бар'єр – ділянка геологічного середовища, в якій на короткій відстані відбувається зменшення інтенсивності масопереносу.

Бар'єри поділяються на дві групи:

- природні;
- техногенні.

У природних бар'єрах використовуються кристалічні породи з низькою тріщинуватістю, солі (за умов сухого середовища), глини різного походження. Для створення техногенних бар'єрів використовують:

- будівельні матеріали, що дають можливість створити конструкцію, яка ізолює осередок забруднення від навколишнього середовища;
- природні та штучні сорбенти.

Використання глинистих сорбентів обумовлено високими водоупорними та поглинальними властивостями. Властивості глини забезпечують високу ефективність геохімічних бар'єрів, у яких основна частина – глина. Природні високодисперсні силікатні мінерали (глини) мають високорозвинену поверхню, широко розповсюджені в природі, прості й дешеві у використанні, що вигідно відрізняє їх від штучно створених сорбентів. Природні бентонітові глини з Черкаського родовища бентонітових та палигорськітових глини широко застосовують для будівництва приземних сховищ відпрацьованого ядерного палива. Використання глини Черкаського родовища в технологіях бар'єрної затримки радіонуклідів і важких металів зумовлено специфікою взаємодії багатозарядних іонів з бентонітовою глиною.

**Мета** досліджень – вивчення особливостей сорбції урану на глинистих мінералах на прикладі бентоніту та палигорськіту з Черкаського родовища глини. Бентонітові та палигорськітові глини – природний матеріал, котрий має унікальні властивості щодо застосування в сучасних промислових технологіях. Спектр застосування цих глини – надзвичайно широкий: починаючи виготовленням косметичних засобів і закінчуючи виготовленням сорбентів та каталізаторів та створення бар'єрів.

## Черкаське родовище бентонітових та палигорськітових глин

Черкаське родовище бентонітових і палигорськітових глин знаходиться на території Звенигородського та Жашківського районів Черкаської області і частково на території Таращанського і Ставищенського районів Київської області. Регіонально воно розміщено в центральній частині Українського кристалічного щита. Родовище площею приблизно у 700 км<sup>2</sup> має суцільне поширення, за винятком ділянок розмиву в долинах річок і глибоких балок (рис. 1).

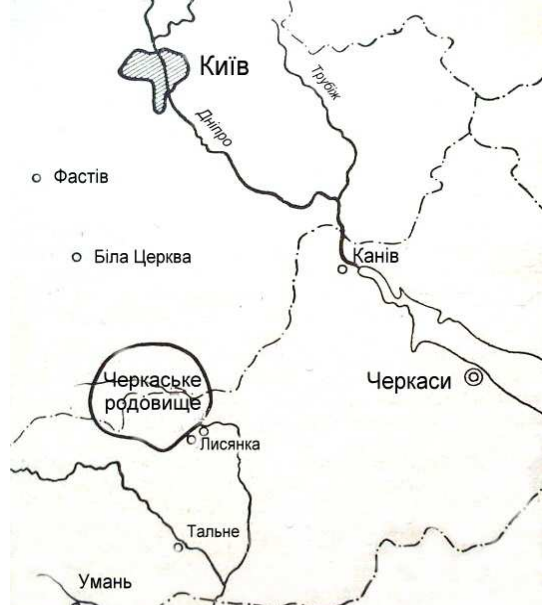


Рис. 1. Карта Черкаського родовища глин

Родовище було відкрите у 1954 р., запаси глин продуктивної товщі було оцінено в 22 000 млн т, а її потужність у 0,5 – 43 м. Його продуктивна товща за ініціативою першовідкривачів розділена на п'ять шарів. Перший шар - темно-сіра полімінеральна глина з великою кількістю карбонатів. Цей шар має суцільне залягання та середню товщину по родовищу 14,1 м. Другий шар має середню потужність 5,9 м, складений, переважно, бентонітовою глиною, і найбільшу економічну цінність з-поміж інших шарів. Третій шар складається з чотирьох основних лінз і має середню потужність 2,7 м. Він складений палигорськітовою глиною. Четвертий шар родовища потужністю 1,7 м складено генетичною сумішшю бентоніту та палигорськіту. П'ятий шар є найнижчою частиною продуктивної товщі родовища, що залягає у вигляді окремих лінз. Цей шар має середню потужність 2,3 м та складений гідроллюдою з домішками піску і монтморилоніту [2].

## Структура глин та їх властивості

Глинисті мінерали становлять групу шаруватих і шарувато-стрічкових силікатів, частинки яких мають чітко виражену кристалічну структуру і розміри не більше 0,5 – 5 мкм [3]. Вони характеризуються гідрофільною поверхнею, здатністю до сорбції і іонного обміну й утворюють у концентрованих та розбавлених суспензіях тиксотропні коагуляційні структури. Дисперсність кристалів глинистих мінералів – це той критерій, який визначає їх основні фізико-хімічні властивості: здатність до сорбції, іонного обміну, каталітичної дії, тиксотропного коагуляційного структуроутворення, - тобто властивості, пов'язані з ефективною поверхнею кристалів [4].

Класифікація глин ґрунтується на принципі систематизації мінералів за особливостями їх кристалічної будови. Розрізняють такі типи глин: глини типу 1:1, основним представником яких є каолініт; глини типу 2:1, з-поміж яких основне місце належить набухаючим (монтморилоніт, сопоніт та ін.) і ненабухаючим глинам – гідроллюди; глини типу 2:1:1; шарувато-стрічкові силікати, до яких відноситься палигорськіт.

У цій роботі досліджуються бентоніт (тип 2:1) та палигорськіт (тип шарувато-стрічкові силікати) з Черкаського родовища бентонітових та палигорськітових глин. У структурі типу 2:1 кристали монтморилоніту складаються з шарів, що, у свою чергу, складені з двох шарів кремнійкисневих тетраедрів, з'єднаних шаром алюмогідроксилкисневих тетраедрів. Тетраедричні положення заповнені катіонами кремнію. У разі заміщення частини його катіонами алюмінію дефіцит у позитивних зарядах, який виникає, компенсується обмінними катіонами ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ), розміщеними між шарами (рис. 2).

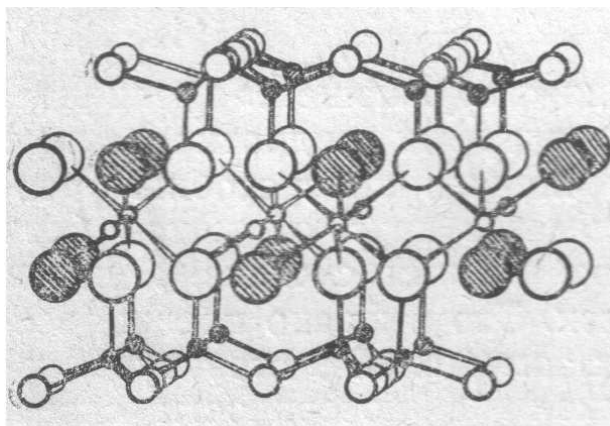


Рис. 2. Структура бентоніту

Структура шарувато-стрічкових мінералів складається зі здвоєних або строєних у стрічки одновимірних піроксенових ланцюгів (рис. 3).

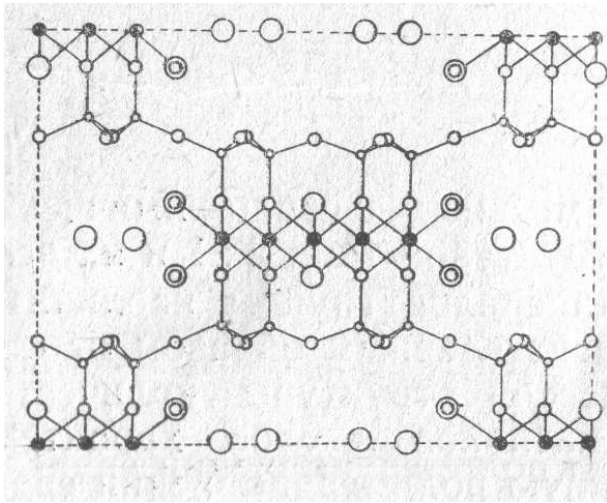


Рис. 3. Структура палигорськиту

Сусідні стрічки з'єднуються вздовж подовження основи тетраедрів так, що вершини в кожній черговій стрічці направлені у протилежні боки. Завдяки цьому через наступну стрічку в одному напрямку повторюється співрозмірний з нею простір, тобто канал, який іде паралельно стрічці. У каналах палигорськита розміщено два типи молекул води: вільна вода, зв'язана електронегативною поверхнею основ тетраедрів, і молекули води, які мають зв'язок з октаедричними катіонами на бокових стінках каналів.

#### Визначення характеру сорбції урану глинистими мінералами

Визначення сорбції урану глиною з водного розчину проводилось у лабораторних умовах за визначених значень рН та іонної сили.

Ураховуючи, що рівновага між кислотою та глиною уповільнена, визначено, що рівноважна кислотність встановлюється приблизно за добу [5]. Для визначення рівноважного рН було проведено потенціометричне титрування глин соляною кислотою, під час якого отримано кількість кислоти, потрібної для встановлення конкретної кислотності при взаємодії з сорбентом через добу за співвідношення твердого до рідкого 1:100. Так само було проведено титрування глини розчином лугу. Іонна сила відповідно 0,001 0,01 та 0,1 N створювалася  $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ . Ця сіль була обрана, тому що перхлорати не утворюють комплексних сполук з ураном.

#### Проведення дослідів

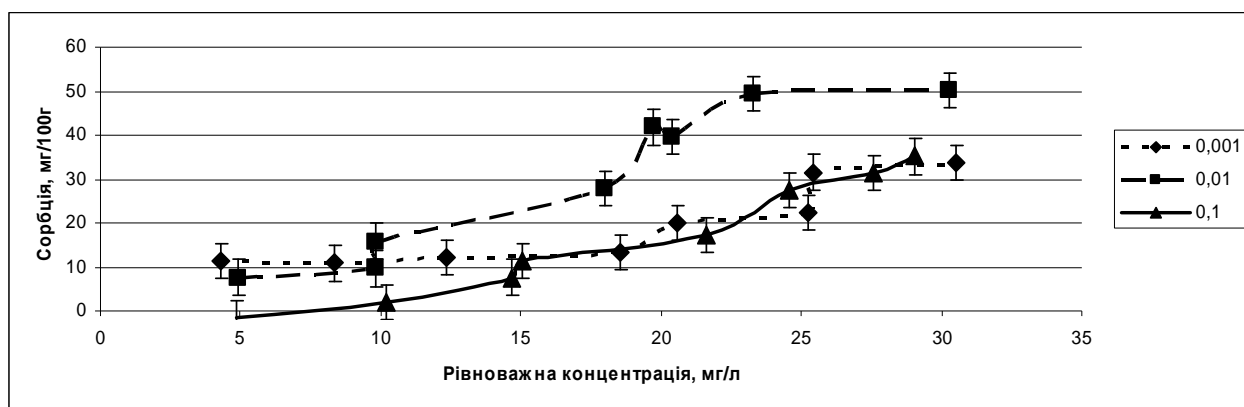
У три конічні колби місткістю 250 мл вносилося по 1 г досліджуваної глини та доливалось розраховану кількість  $\text{HClO}_4$  або  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  відповідно до кривих титрування. Кислотність контролювали вимірюванням рН суспензії за відповідного значення іонної сили розчину. Для створення розрахункового значення концентрації урану в підготовлену систему додавалася відповідна кількість уранілу з концентрацією в перерахунку на уран 1мг/мл, створюючи таким чином початкову концентрацію урану. Потім проводилася корекція кислотності розчинами  $\text{HClO}_4$  або  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Паралельно готувались аналогічні три системи, тільки без додавання уранілу – для отримання холостої проби.

Дослідні та холості системи перемішувались за допомогою магнітної мішалки протягом 5–10 хв та залишались на добу. Через розрахований час (24 год) відбирали у пробірки проби по 5 мл відповідного розчину. На місце відібраних 5 мл дослідні системи доливали по 5 мл розчину уранілу з відповідною іонною силою для збільшення концентрації урану у дисперсному середовищі, створюючи таким чином концентрацію урану на крок більшу. Далі дослідні системи знову перемішували і залишали на добу. Через 24 год процедура підвищення концентрації урану повторювалась.

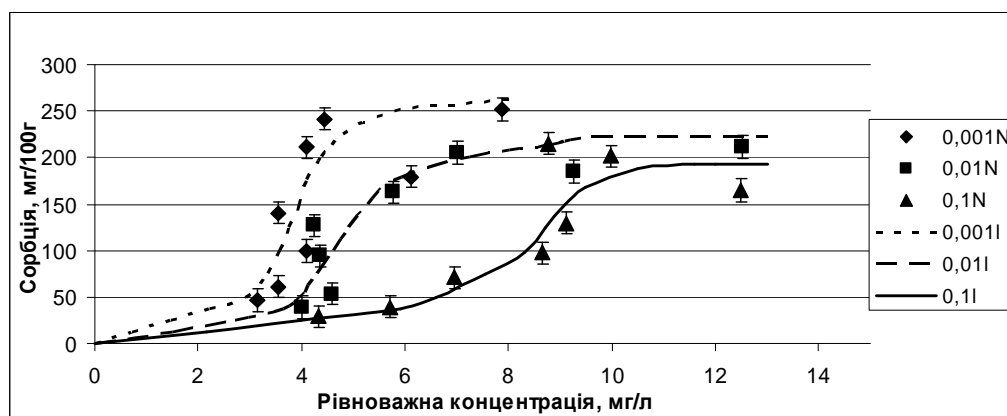
#### Результати дослідів

За результатами дослідів отримано такі ізотерми сорбції (рис. 4).

З таких ізотерм сорбції за рН = 2 та рН = 8 кількість урану, поглинена грамом глини, значною мірою залежить від рН системи [6]. Сорбція урану за рН = 8 значно більша, ніж за рН = 2, що значною мірою визначається як ступенем іонізації відповідних центрів сорбції (силанольних та алюмінільних груп) поверхні часток бентоніту, так і структурою подвійного електричного шару частинки глини. Значна кількість іонів водню в дисперсній фазі (рН = 2) зменшує дисоціацію ОН-груп з одного боку та знижує електрокінетичний потенціал (дзета потенціал) частинок глини, що відповідно відображається на величині сорбції. Гіпотезу підтверджує те, що збільшення іонної сили розчину зменшує величину сорбції. Це справедливо як для кислих розчинів (рН = 2), так і для слаболужних (рН = 8).



а



б

Рис. 4. Сорбція урану за рН = 2 (а) та рН = 8 (б)

Установлено, що незалежно від рН середовища характер ізотерм сорбції близький один до одного, але відрізняється величиною сорбції. У разі низьких концентрацій урану початкові ділянки ізотерм мають лінійний характер та можуть бути описані ізотермами Френдліха ( $Y = kX$ ). Схожий характер ізотерм сорбції описаний багатьма дослідниками, які вивчали сорбцію урану з його концентрацією в розчині не більше  $10^{-5}$  моль/л. Коефіцієнт  $k$  у рівнянні Френдліха може характеризувати ступінь розподілу урану між твердою та рідкою фазами та визначається як тангенс кута нахилу відповідної ізотерми.

За більш високих концентрацій урану залежно від рН системи спостерігається різке збільшення сорбції, що пов'язуємо зі зміною структури подвійного електричного шару [7].

На рис. 5 схематично зображено структуру частинки глини, на поверхні якої відбувається сорбція. Поверхня частинки 1 утворена з декількох шарів: активних центрів 2, які визначають повний заряд частинки, абсорбційної води 3, шарів протиіонів 4 та дифузного 5. Уран у вигляді уранілу іону 6 надходить до дифузного шару з середовища.

За низьких концентрацій поглинання відбувається у зовнішньому дифузному шарі. Якщо концентрації урану вищі, його частина з дифузного шару переходить в шар протиіонів, що значно збільшує кількість урану та силу його утримання на поверхні. Цей момент переходу від одного механізму сорбції до другого видно на ізотермах сорбції, де крива сорбції починається лінійно, а далі різко піднімається, коли починається обмін з шаром протиіонів.

Незважаючи на складний характер механізму сорбції, маємо величину сорбційної місткості бентонітової глини. Цей показник становить 0,5–0,6 г/кг у кислому середовищі та поступово збільшується до 2–2,5 г/кг у лужному середовищі. Така величина сорбції достатня для використання цієї глини у проектуванні та створенні засобів захисту довкілля. Значення сорбції також залежить від виду глини, зокрема, в палигорській вона менше. Визначення сорбційної місткості глини та характеру процесу сорбції за методами, схожими до тих, що описані, є невід'ємною частиною створення засобів захисту довкілля та для використання природних покладів як бар'єрів.

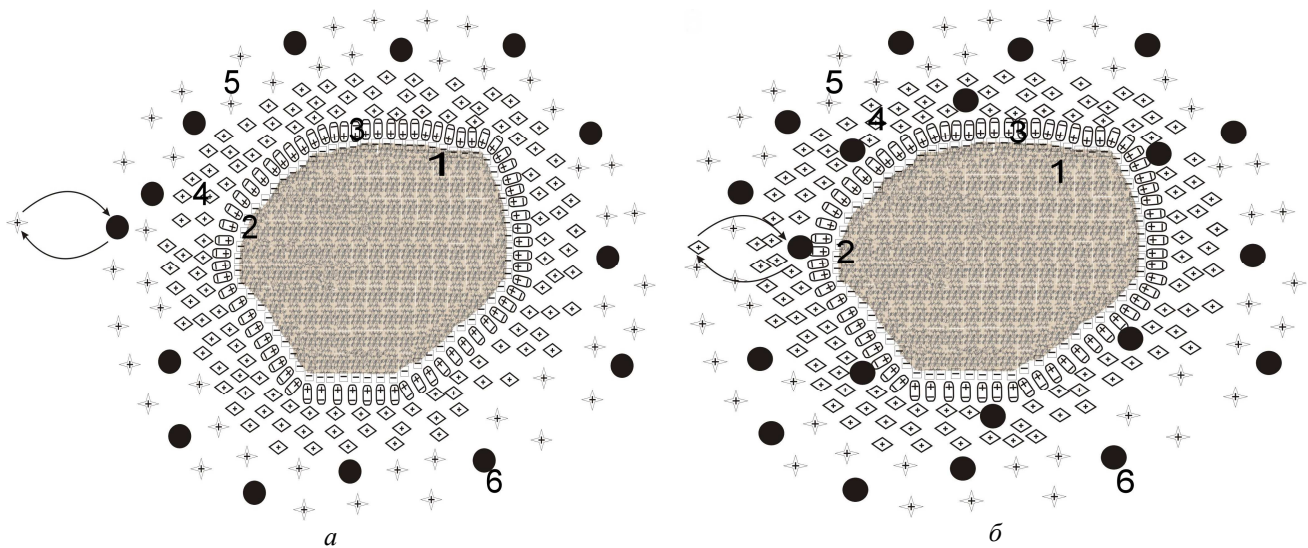


Рис. 5. Сорбція урану за низьких (а) та високих (б) концентрацій:

- 1 – частинка глини;
- 2 – активні центри;
- 3 – адсорбційна вода;
- 4 – шар протиіонів (обмінні іони);
- 5 – дифузний шар;
- 6 – ураніл іон

## Висновки

1. З метою запобігання поширенню радіоактивних і токсичних елементів у навколишнє середовище доцільно використовувати геохімічні бар'єри, основним завданням яких є переведення забруднюючих компонентів у малорухомі форми. Глинисті сорбційні бар'єри є одним з найбільш дієвих через широкий розвиток у природному середовищі особливості фізико-механічних властивостей (низькі фільтраційні показники і пластичність), що забезпечує сумісну дію сорбційних і фільтраційних бар'єрів.
2. Використання бентонітових та палигорськітових глин Черкаського родовища в технологіях бар'єрної затримки радіонуклідів і важких металів зумовлено специфікою взаємодії багатозарядних іонів з бентонітовою глиною. Глинисті мінерали мають величину сорбції, достатню для їх використання як природних бар'єрів у проектуванні та створенні засобів захисту довкілля. Черкаське родовище має достатньо запасів сировини та виробничих потужностей для забезпечення створення технологій бар'єрної затримки.
3. Кінцева величина сорбції глиною важких металів та радіонуклідів залежить від таких параметрів, як рН та іонна сила. Проте характер сорбції залишається незмінним. Тому під час розрахунку місткості бар'єра слід урахувати ці параметри.

## Література

1. Хрущов Д.П., Курпач Ю.В. Бар'єрні властивості геологічного середовища та їх роль в деяких напрямках його використання і охорони // 3-тя Міжнар. конф. «Екологічна безпека: проблеми та шляхи вирішення»: зб. наук. пр., 10-14 верес. 2007 р. – Алушта: Бриз, 2007. – С. 157–161.
2. Овчаренко Ф.Д., Кириченко И.Г., Островская А.Б., Довгий М.Г. Черкасское месторождение бентонитовых и палигорскитовых глин. – К.: Наук. думка, 1966. – С. 27.
3. Куковский Е. Г. Особенности строения и физико-химические свойства глинистых минералов. – К.: Наук. думка, 1966. – С. 45–50.
4. Сабодина М.Н., Калмыков С.Н., Сапожников Ю.А. Сорбционные свойства бентонитовых глин по отношению к некоторым радионуклидам // Вестник Отделения наук о земле. – 2004. – № 1 (22) – С. 78–81.
5. Бугера С.П., Дудар Т.В., Кадошников В.М. Розробка методики визначення іонообмінної ємності глин. Екологічна безпека держави // Матеріали Всеукр. наук. конф. студ. та асп. «Екологічна безпека держави», 17-20 квіт. 2007 р. – К.: НАУ, 2007. – С. 81–84.
6. Kadoshnikov V. M., Zlobenko B. P., Bugera S. P. Study of uranium sorption by bentonite // Uranium, Mining and Hydrogeology, 2008. – P. 949–950.
7. Bugera S. P., Kadoshnikov V. M., Zlobenko B.P. Study of Uranium Sorbtion on From Cherkasy deposit // 38 Journées des Actinides. Materials of conf. – April 12-15 2008. – Wrocław, 2008. – P. 95.