

# VPLYV RÔZNYCH FAKTOROV NA SORPCIU STRONCIA NA VYBRANEJ SKUPINE BENTONITOV

Michal Galamboš, Jana Kufčáková, Pavol Rajec

Univerzita Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta, Katedra jadrovej chémie,  
[galambos@fns.uniba.sk](mailto:galambos@fns.uniba.sk), [kufcakova@fns.uniba.sk](mailto:kufcakova@fns.uniba.sk)

## ABSTRACT

### Influence of selected factors on strontium sorption on bentonites

Sorption on bentonite will play an important role in retarding the migration of radionuclides from a waste repository. Bentonite is a natural clay and one of the most promising candidates for use as a buffer material in the geological disposal systems for high-level nuclear waste. It is intended to isolate metal canisters with highly radioactive waste products from the surrounding rocks because of its ability to retard the movement of radionuclides by sorption. Bentonite is characterized by low permeability, water swelling capability and excellent sorption potential for cationic radionuclides. To correctly assess the sorption potential of radionuclides on bentonite is essential for the development of predictive migration models.

The sorption of strontium on bentonite from different Slovak deposits – Jelšový potok, Kopernica and Lieskovec has been investigated under various experimental conditions, such as contact time, sorbate concentrations, presence of complementary cation. Sorption was studied using the batch technique.

The uptake of Sr was rapid and equilibrium was reached almost instantaneously. The instantaneous uptake may be due to adsorption and/or exchange of the metal with some ions on the surface of the adsorbent. The best sorption characteristics distinguish bentonite Kopernica, sorption capacity for Sr of the fraction under 45  $\mu\text{m}$  is 0,48  $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$  for Sr. The highest values of distribution coefficient were reached for the bentonite Jelšový potok.

Radiation stability has been investigated, the higher sorption parameters were observed for the irradiated bentonites, which can be explained by the increase of specific surface of the bentonite samples.

The presence of complementary cations depresses the sorption of Sr on bentonite. Cations  $\text{Ca}^{2+}$  exhibit higher effect on cesium sorption than the  $\text{Na}^{2+}$  ions. Results indicate that the sorption of  $\text{Sr}^{2+}$  on bentonite will be affected by the presence of high concentrations of various salts in the waste water effluents.

**Key words:** *bentonite, montmorillonite, sorption, cation exchange, batch method, strontium, radionuclides, radioactive wastes.*

## Úvod

Výroba jadrovej energie, spracovanie ožiareného paliva, príprava a využívanie rádionuklidov sú procesy spojené so vznikom rádioaktívneho odpadu. Izoláciu rádioaktívnych odpadov od biosféry na dostatočne dlhú dobu a splnenie požiadaviek dozorných orgánov a legislatívou požadovanej bezpečnosti je možné doceliť v hlbinnom geologickom úložisku systémom viacnásobných izolačných bariér, tzv. multibariérovým systémom.

Bentonity, predstavujú významnú skupinu prírodných nanomateriálov zložených prevažne z mikrokryštalických častíc minerálu zo skupiny dioktaedrických smektitov – montmorillonitu. Významné vlastnosti bentonitov ako nízka priepustnosť, vysoká napučiacava a sorpčná schopnosť ich predurčujú použiť ako tesniace bariéry v multibariérovom systéme pri konštrukcii hlbinného geologického úložiska pre vyhoreté jadrové palivo a vysoko aktívne odpady<sup>1,2</sup>.

Štúdium a zhodnotenie sorpčných parametrov bentonitu je neodmysliteľným krokom pre vypracovanie migračného modelu rádionuklidov pre dané úložisko<sup>3-8</sup>. Pri príprave modelov lokalít potenciálne vhodných pre umiestnenie úložiska je potrebné posúdiť interakcie medzi hostiteľským prostredím (íly alebo granity) a inžinierskymi bariérami, tiež možné zmeny hostiteľskej horniny a inžinierskych bariér vyvolané očakávanými geochemickými procesmi, ako aj mineralogické zloženie geologických bariér<sup>9, 10</sup>. Ďalej štúdium vplyvu rôznych faktorov na sorpčné procesy bentonitov<sup>11-16</sup>, napr. zmena pH a teploty prostredia<sup>17, 18</sup>, radiačná stabilita<sup>19</sup>, vplyv kompetitívnych iónov a organických ligandov<sup>20-25</sup> a ďalšie. Štúdium uvedených faktorov je preto významné pri budovaní úložísk rádionuklidových odpadov, kde sa uplatňuje pôsobenie každého z nich.

## Experimentálna časť

### POUŽITÉ MATERIÁLY A RÁDIONUKLIDY

Na experiment sa použili vzorky slovenských bentonitov z troch slovenských ložísk (tab. 1).

**Tabuľka 1**  
Použité vzorky slovenských bentonitov

Jelšovský potok	Kopernica	Lieskovec
smektitický bentonit, stredné Slovensko, jastrabská formácia, frakcia	smektitický bentonit, stredné Slovensko, jastrabská formácia	smektitický bentonit, stredné Slovensko

Geneticky sa jedná o čiastočne odlišné ložiská aj keď ich spoločnou základnou charakteristikou je, že vznikli ako produkt vulkanickej činnosti a následným pôsobením alteračných procesov.

Z pohľadu kryštalochemickej charakteristiky štruktúry samotnej hlavnej ílovej zložky, možno ložiská rozdeliť nasledovne:

1. Al-Mg montmorillonitové – smektit je identifikovaný ako montmorillonit a jeho oktaedrická štruktúra je tvorená hlavne Al a Mg (Kopernica, Jelšový potok),
2. Fe-montmorillonitové – smektit je identifikovaný ako montmorillonit a jeho oktaedrická štruktúra je tvorená hlavne Fe (Lieskovec).

Lieskovec, Kopernica a Jelšový potok majú podobné kvalitatívne minerálne zloženie. Pritom Kopernica a Jelšový potok sú si blízke aj kvantitatívne. Lieskovec má výrazne nižší obsah smektitu (o cca 20%), ktorého zastúpenie je nahradené hlavne kaolinitom a cristobalitom.

Sledovali sa výlučne technologické vzorky odobrané z vyššie uvedených ložísk a technologicky spracované Envigeo a.s. K dispozícii boli frakcie s rôznymi zrnitosťami. Na experiment sa použili frakcie bentonitov zo všetkých troch lokalít, získané suchým mletím pod 45 a 250  $\mu\text{m}$ .

Ako rádioindikátor bol použitý rádioizotop stroncia  $^{85}\text{Sr}$  (energia  $\gamma$  žiarenia 0,514 MeV).

## METODIKA ŠTÚDIA SORPCIE

Adsorpciu rádionuklidov na prírodných ílových materiáloch je možné kvantifikovať zo sorpčného a difúzneho hľadiska. Charakterizácia sorpčných vlastností sa uskutočňuje stanovením distribučných pomerov ( $K_d$ ). Sorpčné experimenty je možné realizovať v statickom (dávkovom) alebo dynamickom (kolónovom) usporiadaní.

Parametre sorpcie sa určovali po premiešaní 0,05 g sorbentu s 5 ml vodnej fázy v plastových skúmavkách s vnútorným priemerom 14 mm a objemom 10 ml v laboratórnom extraktore za konštantnej rýchlosti premiešavania oboch fáz. Po uskutočnení adsorpcie a následnej centrifugácii ( $t = 15$  min, 3500 ot./min.) sa zo supernatantu odobral 1 ml na meranie aktivity. Meranie rádioaktivity roztokov  $^{85}\text{Sr}$  sa realizovalo  $\gamma$ -spektrometrom Modumatic (Packard) s NaI (Tl) detektorom

Sorpčné experimenty sa uskutočňovali v koncentračnom rozsahu  $1.10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup> -  $5.10^{-2}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Vplyv konkurenčných iónov na sorpciu stroncia sa študoval pri koncentrácii stroncia  $1.10^{-14}$  mol.dm<sup>-3</sup>, pričom koncentrácia konkurenčných iónov sa pohybovala v intervale  $0,05$  mol.dm<sup>-3</sup> –  $1.10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>.

Radiačná stabilita sorbentov bola študovaná po ožiarení pomocou kobaltového zdroja s energiou 1,17 a 1,33 MeV počas doby cca 50 dní, so stredným dávkovým príkonom  $0,092$  Gy.s<sup>-1</sup>. Úhrnná absorbovaná dávka bola 390 kGy.

## VÝSLEDKY A DISKUSIA

Sorpčné vlastnosti sa vyjadrili prostredníctvom vzťahov pre:

- **distribučný pomer**

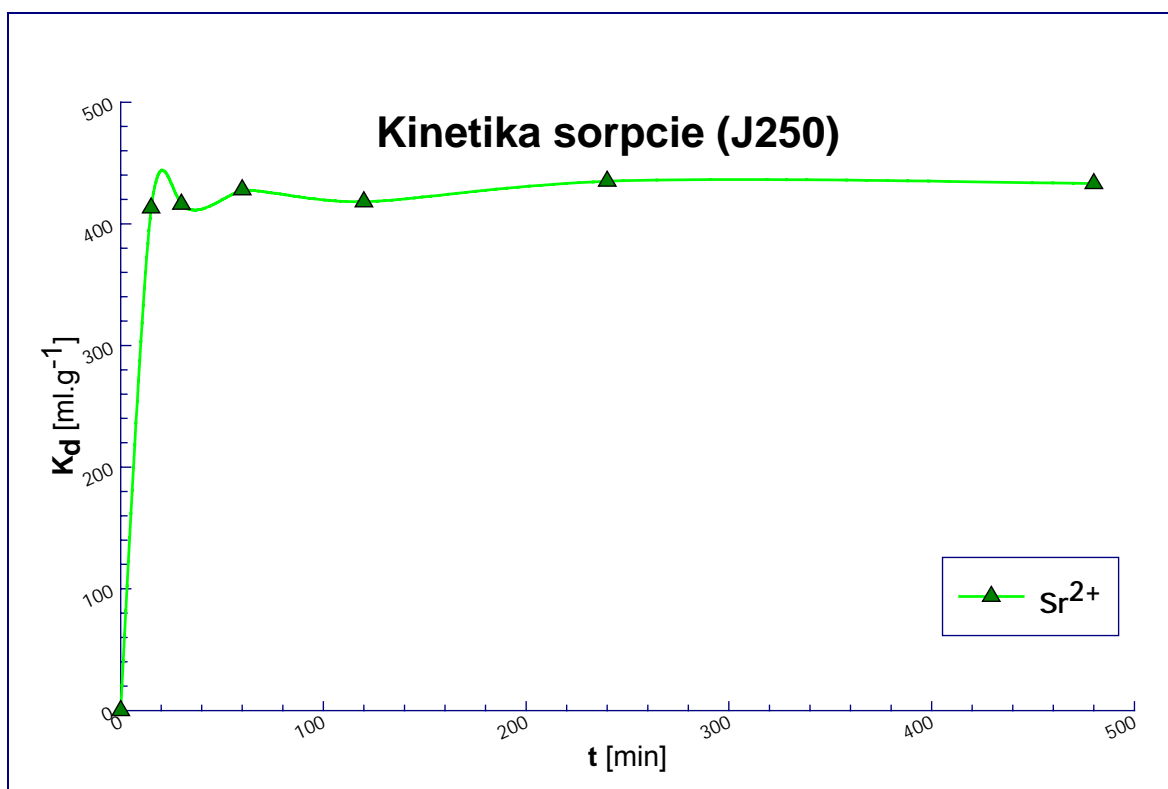
$$K_d = \frac{c_0 - c_{eq}}{c_{eq}} \cdot \frac{V}{m} = \frac{a_0 - a}{a} \cdot \frac{V}{m}; [\text{ml.g}^{-1}] \quad //$$

kde  $c_0$  – počiatočná koncentrácia [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],  $c_{eq}$  – rovnovážna koncentrácia [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ],  $V$  – objem roztoku [ml],  $m$  – hmotnosť použitého sorbentu [g],  $a_0$  – počiatočná objemová aktivita [ $\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $a$  – rovnovážna objemová aktivita roztoku [ $\text{ml}\cdot\text{s}^{-1}$ ],  $N_0$  – počet impulzov nameraných pred sorpciou,  $N$  – počet impulzov nameraných po sorpcii.

- **nasorbované množstvo**  $\Gamma = K_d \cdot c_{eq}$ ; [ $\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ ]  
/2/
- **rovnovážnu koncentráciu**  $c_{eq} = \frac{c_0 \cdot a}{a_0}$ ; [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]  
/3/

## KINETIKA SORPCIE

Pri zisťovaní kinetiky sorpcie sa ako kvapalná fáza použil roztok stroncia s koncentráciou strontnatých kationov  $c_{\text{Sr}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Ako tuhá fáza sa použila vzorka bentonitu z lokality Jelšovský potok, frakcia mletá pod  $250 \mu\text{m}$ .



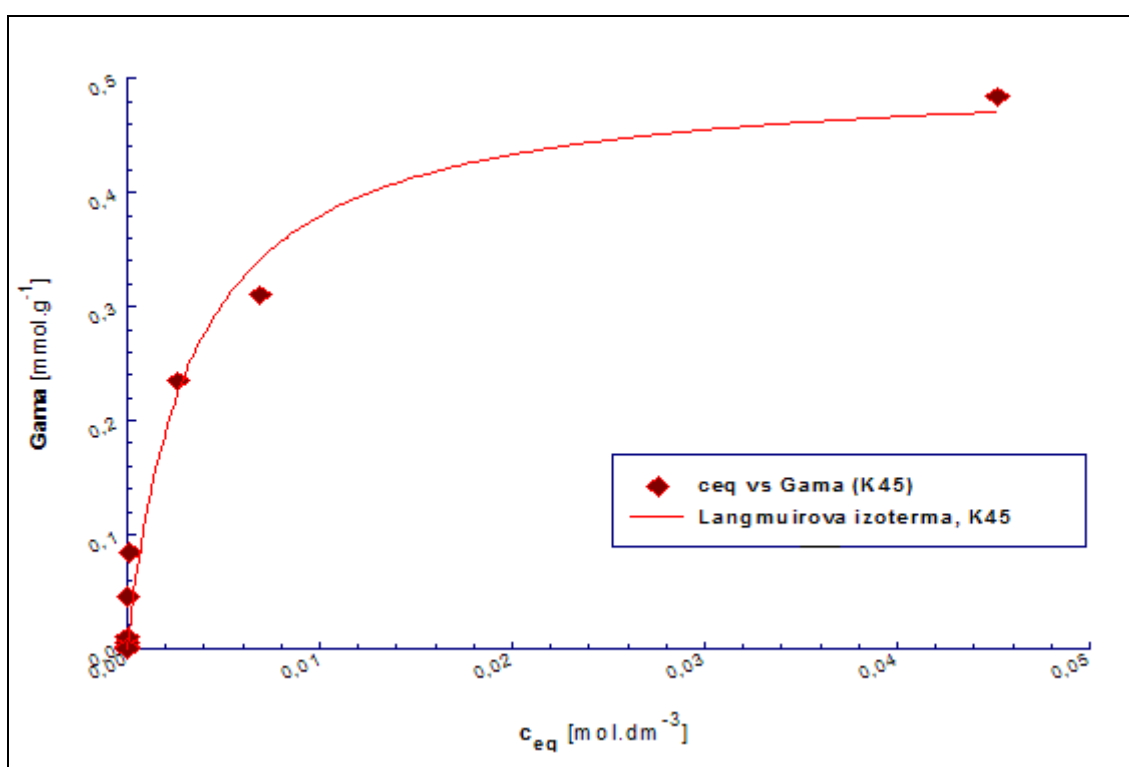
**Obr. 1** Závislosť distribučného pomeru stroncia od doby kontaktu kvapalnej a tuhej fázy

Z vynesenej závislosti na obr. 1 vyplýva, že sorpčný proces bol rýchly, rovnováha sa dosiahla takmer okamžite, do 1 minúty od začiatku styku tuhej a kvapalnej fázy. Porovnateľné hodnoty distribučných pomerov boli získané v časovom intervale 1 – 480 minút. Pre sorpčné experimenty bola vybraná doba premiešavania 2 hodiny.

Takmer „okamžitý“ záchyt iónov stroncia na bentonite môže byť vysvetlený adsorpciou a výmenou iónov na povrchu za ióny stroncia. Pri vyššej koncentrácii  $\text{Sr}^{2+}$  môže byť záchyt spôsobený aj vyzrážaním stroncia vo forme uhličitanu na povrchu bentonitu.

## SORPCIA STRONCIA

V sorpčných experimentoch iónov stroncia sa najvyššie hodnoty nasorbovaného množstva získali pre vzorky bentonitu z lokality Kopernica. Ako základný sorpčný mechanizmus sa uplatňuje kationová výmena. Sorpcia stroncia sa modelovala použitím Langmuirevej izotermy, hodnoty vypočítanej sorpčnej kapacity korešpondujú s hodnotami maximálneho nasorbovaného množstva. Najvyššie hodnoty nasorbovaného množstva sa dosahovali pri vzorke bentonitu z lokality Kopernica K45. Na obrázku 2. je modelovaná Langmuirova izoterma pre bentonit K45 z lokality Kopernica. Vypočítané hodnoty sorpčnej kapacity z Langmuirevej izotermy  $\Gamma_{lang} = 0,50 \text{ mmol.g}^{-1}$  pre K45, sú porovnateľné s hodnotami nasorbovaného množstva,  $\Gamma = 0,48 \text{ mmol.g}^{-1}$ .



**Obr. 2** Modelovaná Langmuirova izoterma, Kopernica K45

Hodnoty nasorbovaného množstva iónov stroncia na vzorkách bentonitov klesajú v rade:  
*J250 – ožiarené > K45 > J45 > J250 > L250 – ožiarené > L45 > L250.*

V tabuľke 2 sú uvedené hodnoty distribučných pomerov získaných v sorpčných experimentoch iónov stroncia  $\text{Sr}^{2+}$  na vzorkách bentonitov zo všetkých troch lokalít.

**Tabuľka 2**

Parametre sorpcie stroncia na bentonite Jelšový potok J45, Kopernica K45 a Lieskovec L45

$c_{\text{Sr}^{2+}}$ [mol.dm <sup>-3</sup> ]	$K_d$ [ml.g <sup>-1</sup> ]	$K_d$ [ml.g <sup>-1</sup> ]	$K_d$ [ml.g <sup>-1</sup> ]
1.10 <sup>-5</sup>	9793	6863	4083
5.10 <sup>-5</sup>	6080	5618	2603
1.10 <sup>-4</sup>	4922	3964	1855
5.10 <sup>-4</sup>	1082	956	506
1.10 <sup>-3</sup>	503	536	264
5.10 <sup>-3</sup>	94	88	57
1.10 <sup>-2</sup>	45	45	30
5.10 <sup>-2</sup>	10	11	7

Najvyššia hodnota distribučného pomeru ( $K_d = 9793 \text{ ml.g}^{-1}$ ) v porovnaní s ostatnými bentonitmi sa dosiahla pri sorpcii bivalentných katiónov  $\text{Sr}^{2+}$  na vzorke J45, bentonite mletom pod 45  $\mu\text{m}$  z lokality Jelšový potok. Všetky maximálne hodnoty distribučných pomerov (max.  $K_d$ ) prírodných vzoriek bentonitov boli dosiahnuté pri najnižších koncentráciách stroncia v roztoku.

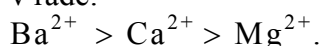
#### VPLYV KONKURENČNÝCH IÓNOV

Na vzorkách bentonitov zo všetkých troch lokalít sa vyššie hodnoty distribučných pomerov v prípade sorpčných experimentov stroncia dosahovali v prítomnosti univalentných konkurenčných katiónov ako v prítomnosti bivalentných konkurenčných katiónov.

Prítomnosť univalentných konkurenčných katiónov, najmä pri ich vysokých koncentráciách, potláča sorpciu stroncia na bentonite v poradí:



V prítomnosti bivalentných konkurenčných katiónov klesala sorpcia stroncia na bentonite v rade:



Najvyššie hodnoty  $K_d$  sa dosahovali pri koncentrácii iónov  $1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

Najmenší vplyv na sorpciu stroncia na vzorkách bentonitov J45 a K45 sa pri nižších koncentráciách uplatňuje v prítomnosti draselného katiónu  $K^+$ . Pri vzorke bentonitu z lokality Lieskovec L45 v intervale koncentrácií  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  -  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  najmenej potláča sorpciu stroncia sodný ión. Najvýraznejší je vplyv bárnateho katiónu  $Ba^{2+}$ , ktorý zo všetkých konkurujúcich univalentných aj bivalentných katiónov najviac potláča sorpciu stroncia na bentonitoch. Výsledky indikujú, že sorpcia stroncia môže byť silne ovplyvnená prítomnosťou vysokých koncentrácií katiónov rôznych solí, nachádzajúcich sa napr. v odpadových vodách.

## RADIAČNÁ STABILITA

Štúdium stability bentonitov voči radiácii má veľký význam v prípade jeho použitia ako inžinierskej bariéry v okolí vyhoreného jadrového paliva. Vzorky bentonitov sa ožarovali v natívnom stave prostredníctvom kobaltového zdroja. Ožiarenie bentonitu viedlo k zväčšeniu špecifického povrchu a k zvýšeniu sorpčnej kapacity. Na ožiarených vzorkách bentonitov J250 a L250 sa zistili vyššie hodnoty nasorbovaného množstva ako na ich neožiarených formách, pričom lepšie sorpčné vlastnosti vykazovala vzorka J250 pre ióny stroncia.

*Z dosiahnutých výsledkov v tejto práci možno usudzovať, že bentonity z lokalít Jelšový potok, Kopernica a Lieskovec sa vyznačujú uspokojivými sorpčnými vlastnosťami pre stroncium. Praktické použitie bentonitov zo slovenských ložísk sa ukazuje pri budovaní úložísk rádioaktívnych odpadov, kde by sa mohli uplatniť ako inžinierske bariéry. Najvýhodnejším z hľadiska sorpčnej kapacity je bentonit z lokality Kopernica, ktorému silne konkuruje svojimi vlastnosťami bentonit z lokality Jelšový potok.*

## Referencie

1. **BORS J., DULTZ S., RIEBE B.:** Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides I. Adsorption of ionic fission products. *Appl. Clay Sci.* v. 16(1–2), p. 1–13, (2000)
2. **MOLERA M., ERIKSEN T., WOLD S.:** Modeling strontium sorption ion in natural and purified bentonite clay. TRePro - Workshop of Coupled Transport Reaction Processes, Karlsruhe, (2002)
3. **KHAN S.A., REHMAN R. U., KHAN M. A.:** Sorption of cesium on bentonite. *Waste Manage.* v. 14, p. 629 – 642, (1994)
4. **KHAN S. A., REHMAN R. U., KHAN M. A.:** Sorption of strontium on bentonite. *Waste Manage.* v. 15(8), p. 641 – 650, (1995)
5. **MURALI M. S., MATHUR J. N.:** Sorption characteristics of Am(III), Sr(II) and Cs(I) on bentonite and granite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 254(1), p. 129 – 136, (2002)
6. **HUREL C., MARMIER N., FROMAGE F. et al.:** Sorption behaviour of caesium on a bentonite sample. *Radiochim. Acta*, v. 90(9–11), p. 695–698, (2002)

7. **KHAN S. A.:** Sorption of the long-lived radionuclides cesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 258 (1), p. 3 – 6, (2003)
8. **MISSANA T., GARCÍA-GUTIÉRREZ M., ALONSO Ú.:** Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* v. 26, p. 137– 150, (2004)
9. **KONYA J., NAGY N. M., NEMES Z.:** The effect of mineral composition on the sorption of cesium ions on geological formations. *J. Colloid Interface Sci.* v. 290(2), p. 350 – 356, (2005)
10. **NEMES Z., NAGY N. M., KOMLOSI A. et al.:** The effect of mineral composition on the interaction of strontium ions with geological formations. *Appl. Clay Sci.* v. 32(3 – 4), p. 172 – 178, (2006)
11. **RAJEC P., MATEL L., ORECHOVSKÁ J. et al.:** Sorption of radionuclides on inorganic sorbents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 208(2), p. 477 – 486, (1996)
12. **SHABAN I. S., MACASEK F.:** Influence of humic substances on sorption of cesium and strontium on montmorillonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 229(1– 2), p. 73 – 78, (1998)
13. **DYER A., CHOW J. K. K., UMAR I., M.:** The uptake of cesium and strontium radioisotopes onto clays. *J. Mater. Chem.* v. 10(12), p. 2734 – 2740, (2000)
14.  **TSAI S. C., OUYANG S., HSU C. N.:** Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih–Hsing bentonite. *Appl. Radiat. Isot.* v. 54(2), p. 209 – 215, (Feb. 2001)
15. **MISSANA T., GARCÍA-GUTIÉRREZ M., ALONSO Ú.:** Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Appl. Clay Sci.* v. 26, p. 137– 150, (2004)
16. **PLECAS I., PAVLOVIC R., PAVLOVIC S.:** Leaching behavior of <sup>60</sup>Co and <sup>137</sup>Cs from spent ion exchange resins in cement–bentonite clay matrix. *J. Nucl. Mater.* v. 327, p. 171 – 174, (2004)
17. **WANG X. K., CHEN Y. X., WU Y. C.:** Sorption and desorption of radiostrontium on powdered bentonite: Effect of pH and fulvic acid. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 261(3), p. 497 – 500, (2004)
18. **BASCETIN E., ATUN G. et al.:** Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of Montmorillonite and Kaolinite. *Appl. Radiat. Isot.* v. 64(8), p. 957 – 964, (2006)
19. **PUSHKAREVA R., KALINICHENKO E., LYTOVCHENKO A. et al.:** Irradiation effect on physico-chemical properties of clay minerals. *Appl. Clay Sci.* v. 21(1-2), p. 117 – 123, (2002)



20.  **TSAI S. C., JUANG K. W.:** Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 243(3), p. 741 – 746, (2000)
21.  **ATUN G., KILISLIOGLU A.:** Adsorption behavior of cesium on montmorillonite-type clay in the presence of potassium ions. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 258(3), p. 605 – 611, (2003)
22.  **VEJSADA J., HRADIL D., ŘANDA Z. et al.:** Adsorption of cesium on Czech smectite-rich clays – A comparative study. *Appl. Clay Sci.* v. 30, p. 53 – 66, (2005)
23.  **VEJSADA J., JELINEK E., RANDA Z. et al.:** Sorption of Cesium on smectite-rich clays from the Bohemian Massif (Czech Republic) and their mixtures with sand. *Appl. Radiat. Isot.* v. 62(1), p. 91 – 96, (2005)
24.  **SOLECKI J., MICHALIK S.:** Studies of Sr-85 adsorption on grain fractions of soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 267(2), p. 271 – 278, (2006)
25.  **SOLECKI J.:** Investigation of Sr-85 adsorption in the presence of Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and Cs<sup>+</sup> on selected soils from different horizons. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* v. 268(2), p. 357 – 364, (2006)