

Paviršiaus kompleksinių junginių susidarymo ir jonų mainų modeliavimo taikymas bentonito sorbcijos gebai vertinti pasirinktų radionuklidų atžvilgiu galimomis giluminio atliekyno sąlygomis Lietuvoje

V. Vaitkevičienė, A. Narkūnienė

Lietuvos energetikos institutas, Branduolinės inžinerijos problemų laboratorija,

Breslaujos g. 3, LT44403 Kaunas, Lietuva

El. p.: Violeta.Vaitkeviciene@lei.lt

crossref <http://dx.doi.org/10.5755/j01.ct.68.1.18875>

Gauta 2017 m. gegužės 17 d.; priimta spaudai 2017 m. birželio 28 d.

Kaip vieną radioaktyviųjų atliekų atliekyno inžinerinių barjerų sistemos (EBS) dalį dažniausiai numatoma naudoti įvairių rūšių bentonito medžiagą, pasižyminčią didele sorbcijos geba radionuklidų atžvilgiu. Laboratoriniai eksperimentai naudojant natūralias molingas nuosėdines uolienas rodo, kad sorbcija (ir sorbcijos koeficiento K_d vertės) priklauso ne tik nuo vandens chemijos, įskaitant pH ir ištirpusių karbonatų koncentraciją, bet ir nuo molio mineralų paviršiaus ploto ir mineraloginės sudėties. Tačiau atliekant praktinius eksperimentus sunku, dažnai ir neįmanoma įvertinti visų sudėtingoje požeminėje sistemoje vyraujančių sąlygų. Tyrimui atlikti radionuklidai pasirinkti tokie, kad atstovautų tipinei katijonų grupei: nuo silpnai sorbuojamo (Cs(I)) iki vidutiniškai (Ni(II)) ir stipriai sorbuojamo katijono (Eu(III)). Atliekant šį skaitinį tyrimą buvo įvertinta radionuklidų sorbcija bentonito medžiagoje, atsižvelgiant į Lietuvos kristalinio pamato vandens galimą sudėtį ir jos cheminius pokyčius dėl kontakto su bentonito medžiaga. Iki šiol toks skaitinis tyrimas atliktas nebuvo. Radionuklido–vandens–bentonito sistemos sąveikos skaitinio tyrimo metu naudotas jonų mainų ir paviršiaus kompleksinių junginių susidarymo modelis (SPNE/CE) ir PHREEQC (USA) kompiuterinė programa. Sumodeliuotos pasirinktų radionuklidų K_d vertės esant skirtingam pH ir pCO_2 , įvertinta temperatūros įtaka.

Raktiniai žodžiai: sorbcija, radionuklidas, geocheminis modeliavimas, PHREEQC.

Įvadas

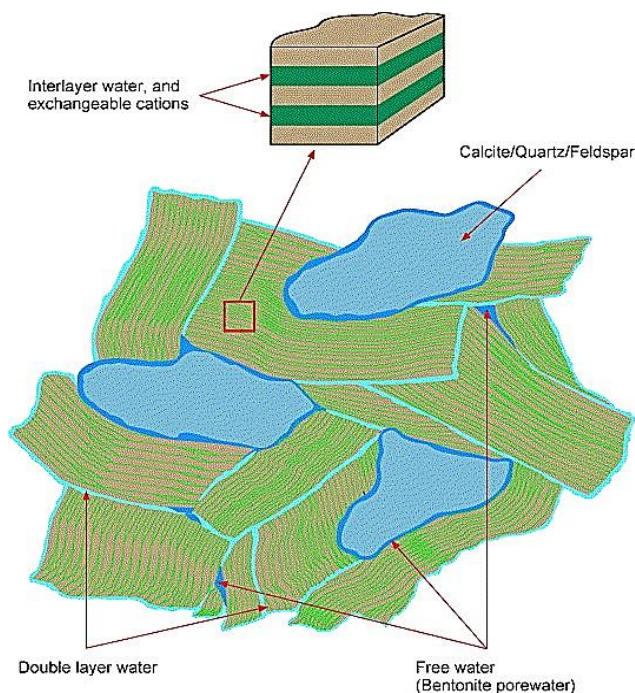
Siekiant užtikrinti žmonių ir aplinkos apsaugą nuo žalingo jonizuojančiosios spinduliuotės poveikio radionuklidams pasklidus iš didelio aktyvumo radioaktyviųjų atliekų ar panaudoto branduolinio kuro (PBK) atliekyno, atliekynas projektuojamas kaip daugiabarjerė sistema, kurios komponentams numatomos kelios saugos funkcijos. Atliekyno daugiabarjerė sistema sudaryta iš inžinerinių barjerų sistemos (EBS) ir natūralios ją supančios gamtinės geologinės aplinkos. Šiandien projektuojant radioaktyviųjų atliekų atliekynus, numatoma naudoti įvairių rūšių bentonito medžiagą dėl jo didelės radionuklidų sorbcijos gebos [1, 2].

Bentonitui paprastai būdingas labai mažas vandens pralaidumas, didelis paviršiaus plotas, didelė jonų mainų geba ir giminingumas sorbuojant konkrečius organinius ir neorganinius jonus [3]. Atsižvelgiant į geologinę aplinką ir joje vyraujančias sąlygas, bentonitas naudojamas PBK konteinerius gaubiančiam barjerui įrengti ir (arba) talpinimo (transportavimo) tuneliams sandarinti. Bentonito, gaubiančio PBK konteinerius, pagrindinė

paskirtis – sorbuoti radionuklidus ir taip mažinti jų pernašą į gamtinius barjerus. Lietuvoje radionuklidų sorbcijos tyrimai bentonito medžiagoje redukciniomis sąlygomis iki šiol nėra atlikti, kaip ir tiksliniai požeminio vandens sudėties tyrimai giluminio atliekyno įrengimo atveju kristalinio pamato uolienose. Yra atlikta atskirtų radionuklidų sorbcijos ant sintetinių ir gamtinių sorbentų eksperimentinių ir skaitinių tyrimų, nagrinėtas radionuklidų pasiskirstymas dugno nuosėdų ir suspenduotų kietųjų dalelių mėginiuose [4], tačiau tirtos medžiagos, kaip Šaltiškių molis savo sudėtimi labai skiriasi nuo bentonito, vandens cheminė sudėtis neatitinka nusistovėjusių redukcinių sąlygų giliai slūgsančiose geologinėse formacijose. Kitų šalių mokslininkai vykdo radionuklidų sorbcijos eksperimentinius ir skaitinius tyrimus, įvertindami konkrečios pasirinktos atliekyno vietos požeminio vandens geocheminę sudėtį [3]. Bentonitas yra gamtinis molio mineralas, kuriame vyrauja montmorilonitas. Be montmorilonito, bentonite aptinkami tam tikri kalcito, kvarco, lauko špato, gipso, kitų mineralų kiekiai [5]. Montmorilonito mineralas sudarytas iš oktaedrinų aliuminio

sluoksnių, išsėdusių tarp tetraedrinės struktūros silicio oksido sluoksnių. Montmorilonito kristalai yra sluoksninės struktūros, sudarytos iš trijų sluoksnių (aluminio ir silicio oksidų) kristalinės gardelės $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Trisluoksnės montmorilonito gardelės jungiasi į paketą su vandens tarp sluoksniu, kurio kiekis gali didėti arba mažėti, dėl to trisluoksnio paketo storis su vandens tarp sluoksniu nėra pastovus [5]. Bentonitą prisotinus vandeniu, jo aptinkama ne tik kristalinės gardelės paketo tarp sluoksniuose, bet ir riboje tarp pačių trisluoksnių paketų (angl. *double layer water*) ir riboje tarp paketų ir kalcito, kvarco, špato mineralų (bentonito porų vanduo) (1 pav.).

Įeinantys į molio mineralų kristalinę gardelę silicio ir aluminio atomai gali būti pakeisti kitais atomais, taip pat ir skirtingo valentingumo. Šiuo atveju molio dalelės, kompensuojant trūkstamą valentingumą, katijonus absorbuoja iš vandeninių tirpalų [5]. Tarp molio ir tirpalo vyksta katijonų mainai ir vandens tarp sluoksnyje (angl. *interlayer water*) bus ištirpusių ir jonų mainuose dalyvaujančių jonų (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , kt.).



1 pav. Bentonito sandaros struktūrinė schema [3].

Radionuklidų sąveikos su bentonito medžiaga atžvilgiu montmorilonitas yra pagrindinis mineralas. Šis mineralas aptinkamas ne tik bentonite, bet ir molio uolienoje, argilite ir kt. Sluoksninė montmorilonito struktūra lemia keletą radionuklidų ir medžiagos paviršiaus funkcinių grupių sąveikos reakcijų, iš kurių galima išskirti du skirtingus sąveikos būdus, kai vyksta radionuklidų sorbcija:

- vykstant jonų mainų reakcijoms;

- susidarant paviršiaus kompleksiniams junginiams.

Dėl keturvalenčio silicio, trivalenčio aluminio atomų pakeitimo divalenčiais katijonais (pvz., Mg^{2+} , Fe^{2+}) montmorilonito kristalų paketo struktūros paviršiuje susiformuoja pastovus neigiamas gardelės krūvis (katijonų mainų geba, angl. *CEC*). Šis krūvis kompensuojamas pirmenybine jonų mainų reakcijose galinčių dalyvauti dalelių sorbcija ant sluoksnio paviršiaus. Montmorilonitui būdinga didelė jonų mainų geba, ~1 ekv/kg, atitinkamai ir MX-80 bentonitui, nes jį sudaro ~75 % montmorilonito [3].

Be to, montmorilonito kristalų pakete susidaro antros eilės reaktingas sluoksnis, sudarytas iš paviršiaus hidroksigrupių ($\equiv\text{SOH}$), esančių išilgai kristalų paketo kraštų („galinės“ arba „nutrūkusio ryšio“ grupės). Šių grupių katijonų mainų geba siekia ~10 %, sluoksnis gali atiduoti arba prisijungti protonus, todėl neutralaus, protonuoto (deprotonuoto) sluoksnio grupių koncentracija kinta atsižvelgiant į *pH* [6]. Šiame sluoksnyje papildomai galima išskirti didelio ir mažo giminingumo sritis ($\equiv\text{S}^{\circ}\text{OH}$ ir $\equiv\text{S}^{\text{w}}\text{OH}$) [3]. Atsižvelgiant į šias savybes, galima daryti prielaidą, kad hidroksigrupės gali veikti kaip stipri *pH* buferinė sistema.

Atsižvelgiant į bentonito rūšies jonus, mainų geba (*CEC*) gali kisti ribose nuo 60 iki 108 mekv/100 g kietos medžiagos [7, 8].

Radionuklidų sorbcijos eksperimentiniai tyrimai dažniausiai atliekami labai ribotomis sąlygomis. Dėl atliekynų supančiai aplinkai būdingo daugialypiškumo reikia įvertinti keletą sorbcijai darančių įtaką veiksnių, todėl labiau priimtinas radionuklidų sorbcijos vertinimas naudojant termohidrocheminį sorbcijos modelį ir atsižvelgiant į prognozuojamas požeminio vandens sąlygas jam kontaktuojant su inžineriniais barjeriais [2].

Atliekant šį tyrimą buvo įvertinta radionuklidų (Cs , Ni , Eu) sorbcija, atsižvelgiant į giliai slūgsančio Lietuvos kristalinio pamato uolienose esančio požeminio vandens galimą sudėtį ir jos cheminius pokyčius dėl kontakto su bentonito medžiaga. Atliekant radionuklido–vandens–bentonito sistemos sąveikos skaitinį tyrimą, taikytas jonų mainų ir paviršiaus kompleksinių junginių susidarymo modelis (SPNE/CE) [1] ir PHREEQC (USA) [9] kompiuterinė programa.

Medžiagos ir metodai

Straipsnyje nagrinėjama radionuklidų ir MX-80 tipo bentonito sąveika, jei giluminis atliekynas būtų įrengtas giliai slūgsančio (~500–700 m gylyje) Lietuvos kristalinio pamato uolienose. Bentonito

barjero medžiaga prisotinama šiose uolienose esančiu požeminiu vandeniu. Dėl atliekyno komponentuose vykstančių procesų ir jų sąveikos radionuklidams galimai pasklidus iš PBK matricos svarbi bentonito barjero funkcija – mažinti radionuklidų pernašą į geologinę aplinką. Atliekant radionuklido–vandens–bentonito sistemos sąveikos skaitinį tyrimą, taikytas jonų mainų ir paviršiaus kompleksinių junginių susidarymo modelis. Modeliui sudaryti pasirinkti keletas iš daugelio atliekyno saugai pagrįsti svarbių radionuklidų, pasižyminčių skirtingu valentingumu ir savybėmis. Radionuklidai parinkti taip, kad atstovautų tipinei katijonų grupei: nuo silpnai sorbuojamo (Cs(I)) iki vidutiniškai (Ni(II)) ir stipriai sorbuojamo katijono (Eu(III)).

Požeminio vandens sudėtis

Atliekant tyrimą nagrinėtos radionuklidų sorbcijos galimybės bentonito barjerui sąveikaujant su požeminiu vandeniu, kurio sudėtis atitinka galimas sąlygas giliai slūgsančio Lietuvos kristalinio pamato uolienose (Lietuvos kristalinio pamato vandeniui). Dėl požeminio vandens sąveikos

1 lentelė. Požeminio vandens elementinė sudėtis pagal [10]

Elementas	Na ⁺ + K ⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	CO ₃ ²⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	H ₂ SiO ₄ ²⁻ [11]	Fe _{tot} [11]	Mineralinė fazė
Koncentracija, mol/l	9,1×10 ⁻²	1,9×10 ⁻²	2×10 ⁻³	2×10 ⁻¹	2×10 ⁻²	7×10 ⁻⁵	3×10 ⁻⁵	Magnetitas, hematitas, getitas, dolomitas, kalcitas, aragonitas

Sorbcijos modeliai

Požeminio vandens sąveikos su bentonitu metu vyksta įvairios cheminės reakcijos tarp bentonitą sudarančių mineralų (montmorilonito, kalcito, kvarco ir kt.) ir besifiltruojančio požeminio vandens [1–3]. Įvykus vandens geofiltracijai, pakinta požeminio vandens sudėtis, kuri vėliau gali turėti didelę įtaką kai kurių radionuklidų sąveikai su bentonito medžiaga. Bentonito porose esančio porų vandens *pH* priklauso nuo ištirpusių karbonatų (sulfatų) koncentracijos, kuri priklauso nuo sistemoje esančių CO₂ dujų parcialinio slėgio, pavyzdžiui, bentonito miltelių gamybos metu medžiaga ir jos porose (tarp montmorilonito kristalų paketų, kristalų tarpsluoksniuose) absorbuotas vanduo galimai yra pusiausviri su parcialiniu slėgiu atmosferoje pCO₂ = 10^{-2,5} bar [3, 13].

Sorbcijos sąvoka apima įvairius radionuklidų sąveikos su nagrinėjama medžiaga procesus (adsorbciją, absorbciją, jonų mainus ir kt.) [1, 2]. Radionuklidų pernašai iš giluminio atliekyno į

su kristalinių uolienų, sudarytų iš granitų, gneisų ir pan. medžiaga, vandens sudėtyje tikėtini tam tikri silicio, geležies jonų kiekiai. Priimta vandens sudėtis paremta ribotais matavimų duomenimis, pateiktais [10], ir prielaidomis apie Si ir Fe_{tot} (bendrosios geležies) elementų koncentraciją vandenyje [11]. Vandens elementinė ir tikėtina susiformuojančių nuosėdų (mineralinių fazių) sudėtis pateikta 1 lentelėje.

Temperatūra Lietuvos kristalinio pamato vandenyje kinta, atsižvelgiant į kristalinio pamato slūgsojimo gylį ir dislokaciją šiaurės pietų ir rytų vakarų kryptimis, pavyzdžiui, temperatūra Rytų Lietuvos kristaliniame pamate yra 15–20 °C, geoterminio gradiento vidurkinė vertė siekia 2,5 °C /100 m [12]. Kol giluminio atliekyno vieta Lietuvoje neparinkta, tariama, kad ji galėtų būti ribose nuo 15 °C iki 25–30 °C. Dėl įtakos radionuklidų tirpumui ir galimai sklaidai tyrimui atlikti pasirinkta aukštesnė temperatūra (25 °C). Atliekant pirminį modeliavimą, įvertintos mineralinės fazės, kurios, tikėtina, yra pusiausviri su požeminiu vandeniu (1 lentelė). Parinktos sudėties požeminio vandens joninė jėga įvertinta modeliuojant ir lygi 0,2 mol/l.

biosferą vertinti reikalingi apibendrinantys duomenys apie ištirpusio radionuklido kiekį nagrinėjamose sistemos (atliekyno) medžiagų porose esančiame vandenyje ir sąveiką su inžinerinių ir gamtinių barjerų medžiagomis. Radionuklidų tirpimo vandenyje ir jų netirpių junginių (nuosėdų) susidarymo procesų įvertinimo metodika detalai apžvelgta literatūroje [11, 14]. Vertinant PBK atliekynų saugą ir modeliuojant radionuklidų sklaidos galimybes, naudojamas radionuklido sorbcijos koeficientas, kuris bendruoju atveju apibrėžiamas kaip sorbuoto radionuklido kiekio ir porų vandenyje ištirpusio radionuklido koncentracijos santykis (1) pagal [15]:

$$K_d = q/C; \quad (1)$$

čia *q* – ant kietos medžiagos masės vieneto sorbuotas tam tikras medžiagos kiekis; *C* – tiriamo radionuklido ištirpusio vandens tūrio vienetu medžiagos kiekis (koncentracija), dažniausiai išreiškiamas ml/g, l/kg ar m³/kg.

Radionuklido kiekis gali būti išreikštas bet kokiais sutartiniais vienetais (moliais, kilogramais arba bekereliais) [15]. K_d yra sąlyginis sorbcijos vertinimo matas, nes priklauso nuo medžiagos ir atliekyno geologinės aplinkos sąlygų, todėl iki šiol sudaryta nemažai konkrečioms nagrinėjamo atliekyno vietai būdingoms sąlygoms K_d verčių rinkinių [13, 16]. Kuo didesnė K_d vertė, tuo radionuklidas geriau sorbuojamas nagrinėjamoje medžiagoje. Atliekyno atveju, kuo didesnė K_d vertė, tuo bentonito barjeras efektyviau užtikrina radionuklidų srauto į kitus inžinerinius ir gamtinius barjerus mažinimą.

Skaitinio modelio sudarymas

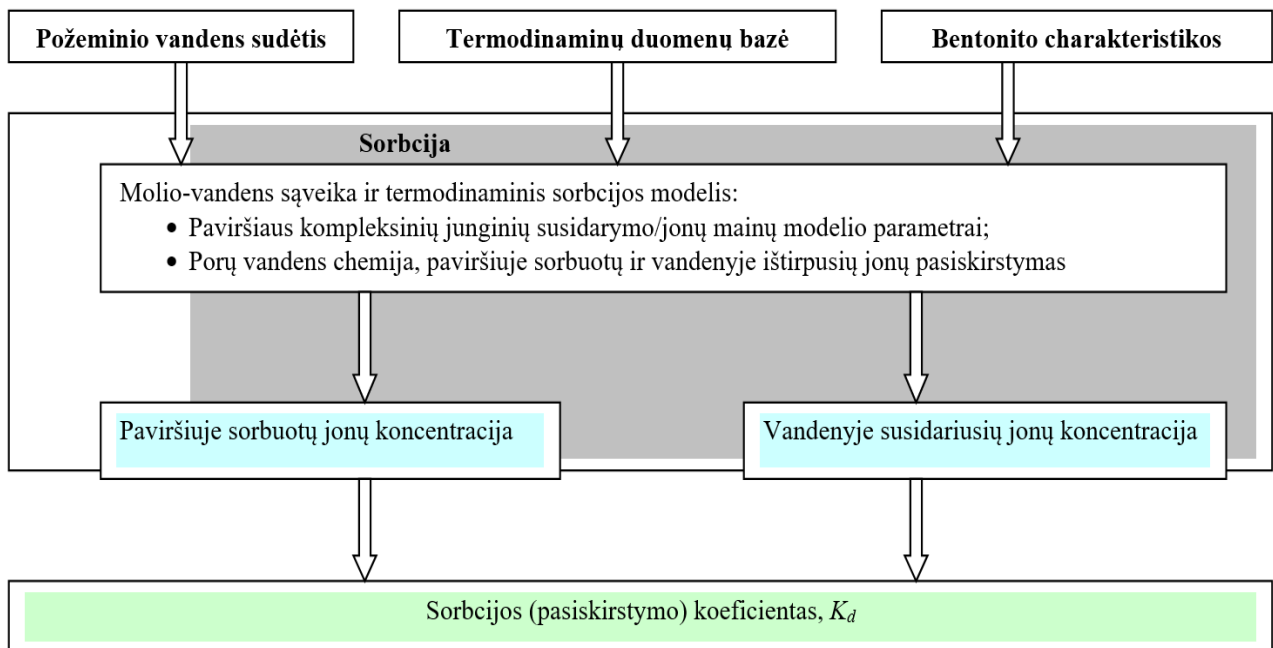
Iki šiol sukurta nemažai termodinaminių sorbcijos modelių (TSM), pagrįstų termodinaminiais principais [1, 8]. Taikant šiuos modelius vertinama:

- bentonito porų vandens sudėtis ir bentonito paviršiaus kompleksinių junginių susidarymas kaip požeminio vandens ir bentonito sudėties funkcija;
- radionuklidų junginių susidarymas šiame vandenyje;
- makrojonų ir radionuklidų sorbcija ant bentonite esančių porų ir bentonitą sudarančių dalelių paviršių, pagrįsta jonų mainų ir kompleksinių junginių susidarymo procesais;
- difunduojančių radionuklidų junginių elektrostatinė sąveika su bentonito porų paviršiais ar jos nebuvimas.

Mokslinėje literatūroje randama įvairių termodinaminių modelių identifikuojančių nuorodų. Pavyzdžiui, gana dažnai naudojamas sorbcijos modelis („2-site proto-lysis non-electrostatic surface complexation/cation exchange (2 SPNE SC/CE) model“) [1] rodo, kad modeliuojant sorbciją įvertinami 2 dviejų tipų paviršiai („2 SP“), kurių giminingumas sorbuojamiems jonams yra skirtingas (didelis arba mažas), todėl susiformuoja skirtingi kompleksiniai junginiai („SC“), neatsižvelgiama į elektrostatinę sąveiką („NE“), taip pat įvertinamos jonų mainų reakcijos („CE“). Elektrostatinės sąveikos įvertinimas gali būti žymimas „DDL“, t. y. atsižvelgiant į montmorilonito kristalitų sandūroje esančio vandens sąlygas (susiformuojantį dvigubą difuzijos sluoksnį).

Sorbcijos procesas čia išreiškiamas sorbcijos (pasiskirstymo) koeficientu K_d , kuris apima teršalo koncentracijos pasiskirstymą tarp adsorbuotos ant kieto mineralinio paviršiaus dalies ir nesorbuotos, ištirpusios vandenyje dalies. Šie grįžtami procesai apima jonų mainus ir paviršiaus kompleksinių junginių susidarymą pusiausvyros sąlygomis [13] ir aprašomi reakcijų lygtimis su eksperimentiškai įvertintomis joms būdingomis pusiausvyros konstantomis ($\log K$) [9].

Bendruoju atveju sorbcijos koeficiento vertinimo procesą galima apibendrinti diagrama, pateikta 2 pav.



2 pav. Sorbcijos koeficiento vertinimo procesas.

Šiame darbe taikytas sorbcijos modelis esant skirtingo giminingumo paviršiams, apimantis katijonų mainų ir paviršiaus kompleksinių junginių susidarymo reakcijas tarp vandenyje ištirpusio metalo ir bentonito remiantis [1]. Taikant pasirinktą modelį paviršiaus kompleksinių junginių susidarymo metu nevertinta elektrostatinė sąveika. Modeliuojant naudoti selektyvumo koeficientai MX-80 bentonite vykstančioms jonų mainų reakcijoms ir paviršiaus rūgštėjimo reakcijų duomenys (bentonito paviršiaus plotas, paviršiaus aktyvių vietų koncentracijos ir paviršiaus

kompleksinių junginių susidarymo konstantos) priimti remiantis [1]. Kalcito, gipso, kvarco ir tirpių priemaišų (halito, gipso) kiekiai bei jonų mainų reakcijose dalyvaujantys K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ir Mg^{2+} kiekiai priimti pagal [13]. 2 lentelėje pateikti apibendrinti modeliuojant radionuklidų sorbciją naudoti termodinaminiai duomenys, susiję su radionuklidų reakcijomis sistemoje. Visų kitų medžiagų vandenyje ir mineralinių fazių formavimosi (tirpimo) cheminės pusiausvyros termodinaminiai duomenys ($\log K$ vertės) naudoti taip, kaip nurodyta literatūroje [13].

2 lentelė. Mineralų tirpimo, jonų mainų ir paviršiaus reakcijoms įvertinti naudoti termodinaminiai duomenys

Mineralinė fazė: reakcija	$\log K$	Literatūra
Kalcitas: $CaCO_3 = Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	-1,85	[17]
Gipsas: $CaSO_4 \cdot 2H_2O = Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$	-4,58	[17]
Sideritas: $FeCO_3 = Fe^{2+} + CO_3^{2-}$	-0,56	[17]
Dolomitas: $CaMg(CO_3)_2 = Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-}$	4,12	[17]
Radionuklido mainų reakcija	$\log K$	Literatūra
$X^- + Cs^+ = CsX$	21,6	[13]
$2X^- + Ni^{2+} = NiX_2$	40,53	[13]
$3X^- + Eu^{3+} = EuX_3$	64,6	[13]
Paviršiaus kompleksinių junginių susidarymo funkcinė grupė	$\log K$	
$\equiv S^wONi^+$	-3,1	[13]
$\equiv S^sONi^+$	-0,1	[13]
$\equiv S^wOEu^{2+}$	-0,5	[13]
$\equiv S^sOEu^{2+}$	1,8	[13]
$\equiv S^sOEuOH^+$	-5,4	[13]
$\equiv S^sOEu(OH)_3^-$	-22,1	[13]
Bentonito MX-80 duomenys		
Poringumas	0,43	[13]
SOH, mol/l	$8,570 \times 10^{-2}$	[13]
LAX, mol/l	3,309	[13]
Tankis, kg/m ³	1590	[13]
CEC, mekv/100 g	85	[13]

Stipraus ir silpno giminingumo paviršiaus kompleksinių junginių hidroksi- ir oksigrupių susidarymo konstantos ir tankiai priimtos taip, kaip pateikta literatūroje atitinkamai [1, 6] ir [13].

Pagrindinės prielaidos

Radionuklidų tirpumui ir sorbcijai modeliuoti reikalingi duomenys apie vandens oksidacijos-redukcijos potencialą (Eh arba pe), vandens

rūgštingumą (pH), parcialinį anglies dioksido dujų slėgį (pCO₂), tačiau tarp riboto giliai slūgsančio kristalinio pamato vandens sudėties matavimo duomenų kiekio šių veiksnių atliekant tyrimą nebuvo. Be to, tikslios jų vertės sunkiai išmatuojamos dėl rengiant tiriamąjį gręžinį pašalinančio tam tikro dujų kiekio. Atsižvelgiant į tai nuspręsta šiuos veiksnius vertinti kaip neapibrėžtumus arba atliekant skaitinį tyrimą naudoti priimtąsias vertes. Dėl duomenų, susijusių su

Lietuvos kristalinio pamato vandeniui, trūkumo modeliuoti reikalingos pradinės vandens pH , p_e , pCO_2 ir temperatūros vertės priimtos remiantis [11] ir lygios atitinkamai $pH = 7,5$; $p_e = -2,42$; $pCO_2 = -2,54$; $t = 25$ °C. Radionuklidų pradinės koncentracijos vertės priimtos tokios, kad sorbcijos skaitinio tyrimo rezultatus būtų galima lyginti su pateiktais literatūroje [13].

Modeliuojant radionuklidų sorbciją, priimtos prielaidos:

- iš PBK pasklidę radionuklidai tirpsta bentonito porų vandenyje ir sąveikauja su bentonito medžiaga;
- požeminio vandens filtracijos greitis bentonito barjeru, gaubančiu PBK konteinerį, yra nedidelis dėl mažo bentonito filtracijos koeficiento, todėl tariama, kad galima pusiausvyra sistemoje tarp vykstančių cheminių reakcijų;
- tariama, kad požeminio vandens (bentonito) ir radionuklido (bentonito) sąveikos procesai vyksta izoterminėmis sąlygomis (esant 25 °C temperatūrai);
- požeminio vandens sąveikos su bentonitu metu atsižvelgiant į prisotinimo indeksą galimas mineralų išsėdimas iš tirpalo (kai $SI > 0$ [9]);
- dėl labai lėto montmorilonito tirpimo granitiniame vandenyje esant neutraliam pH , šis procesas nemodeliuojamas (neįvertinamas montmorilonito tirpimo–išsėdimas potencialas);
- siekiant įvertinti pH įtaką, radionuklidų sorbcija modeliuojama dviem ribiniais atvejais [13]:
 - kai nagrinėjama sistema laikoma uždara ir vandens pH priklauso nuo ištirpusių karbonatų (sulfatų) koncentracijos pokyčio dėl vandens sąveikos su bentonito medžiaga ($pH = 6,4$),
 - kai nagrinėjamoje sistemoje ištirpusių karbonatų (sulfatų) koncentracija nekinta ($pCO_2 = \text{const} = -2,5$, $pH = 7,5$).

3 lentelė. Vandens sudėtis po sąveikos su bentonitu

Elementai	$pCO_2 = \text{const} = -2,5$; atvira sistema	$pCO_2 = f([CO_3^{2-}], [SO_4^{2-}]) = -0,6$; uždara sistema
Na^+ (mol/l)	4×10^{-1}	2×10^{-1}
K^+ (mol/l)	3×10^{-4}	2×10^{-4}
Ca^{2+} (mol/l)	9×10^{-3}	2×10^{-2}
Mg^{2+} (mol/l)	8×10^{-4}	1×10^{-3}
CO_3^{2-} (mol/l)	3×10^{-3}	2×10^{-2}

Kompiuterinė programa PHREEQC

Radionuklidų sorbcijos modeliavimas atliktas kompiuterine programa PHREEQC [9]. Ši geocheminio modeliavimo programa leidžia įvertinti vandenyje vykstančias chemines reakcijas, sąveikas tarp vandens ir medžiagų reakcijas, tokias kaip vandenyje ištirpusių medžiagų pusiausvyros reakcijos, mineralų tirpimą ir išsėdimą, jonų mainų reakcijas, paviršiaus kompleksinių junginių susidarymą, kietųjų tirpalų susidarymą, dujų ir vandens pusiausvyros reakcijas ir kinetines biogeochemines reakcijas. Sudaroma reakcijų lygčių, paremtų veikiančiųjų masių dėsniumi, sistema ir *Newton-Raphson* metodu iteratyviu būdu įvertinami kintamieji (vandenyje ištirpusių medžiagų koncentracijos, susidariusių (išsėdusių) mineralų kiekiai ir kt.) [8, 14]. Modeliuojant naudoti radionuklidų tirpimo, vandenyje ištirpusių junginių, mineralų sudarymo reakcijų duomenys pateikti termodinaminių duomenų *Nagra-Psi* duomenų bazėje ir susijusioje literatūroje [17, 18].

Rezultatai ir aptarimas

Radionuklidų sorbcijos MX-80 bentonite skaitinio tyrimo rezultatai

Cezio (Cs), nikelio (Ni) ir europio (Eu) izotopų sorbcijos bentonite MX-80 skaitinis tyrimas atliktas atsižvelgiant į kristaliniam pamatui būdingo vandens cheminius pokyčius dėl sąveikos su bentonito medžiaga. Atliekant skaitinį tyrimą, buvo įvertinti veiksniai, lemiantys radionuklidų chemiją sistemoje (joninė jėga, pCO_2 ir pH). Palyginimui naudotos nustatytos radionuklidų sorbcijos koeficiento vertės pateiktos [13] MX-80 bentonito medžiagoje, kuri prisotinama Švedijos kristalinio pamato uolienoms būdingu vandeniui.

Bentonito porų vandens sudėtis įvertinta modeliavimo metu atsižvelgiant į pasirinktą vandens sudėtį bei vandens ir bentonito medžiagos sąveiką. Ji apibendrinta 3 lentelėje.

Elementai	$pCO_2 = \text{const} = -2,5$; atvira sistema	$pCO_2 = f([CO_3^{2-}], [SO_4^{2-}]) = -0,6$; uždara sistema
Cl^- (mol/l)	2×10^{-1}	2×10^{-1}
SO_4^{2-} (mol/l)	1×10^{-1}	7×10^{-2}
$H_2SiO_4^{2-}$ (mol/l) [10]	1×10^{-4}	9×10^{-5}
Fe (mol/l) [10]	9×10^{-7}	1×10^{-6}
Mineralinė fazė	Magnetitas, hematitas, getitas, kvarcas, dolomitas, kalcitas	Kvarcas, hematitas, getitas, dolomitas, kalcitas, gipsas
Joninė jėga (mol/l)	0,4	0,3
pCO_2	-2,54	-0,61
Aktyvumas	0,990	0,992
pH	7,5	6,4
pe	-0,67	-2,5

Kaip matyti iš 3 lentelės, abiem nagrinėtais atvejais padidėjo joninė jėga, nes dėl sąveikos su benonito medžiaga vandenyje atsirado daugiau ištirpusių medžiagų jonų. Uždaros sistemos atveju pCO_2 ir pH priklauso nuo karbonatų, sulfatų pusiausvyros ($[CO_3^{2-}]$, $[SO_4^{2-}]$). Pastarųjų kiekį sistemoje lemia bentonite esančio kalcito, gipso, dolomito ir kitų priemaišų tirpimas medžiagą prisotinus požeminiu vandeniu, taip pat montmorilonito tarpsluoksniuose esančių Na^+ , K^+ , kitų jonų pakeitimas Ca^{2+} , Mg^{2+} jonais.

4 lentelė. Radionuklidų sorbcijos MX-80 bentonite, esančiame kontakte su požeminiu vandeniu, kurio sudėtis artima Lietuvos kristalinio pamato vandens sudėčiai, rezultatai, kai $pCO_2 = \text{const}$, $pH = 7,5$

$pCO_2 = \text{const}$, $pH = 7,5$		Rezultatai	Lit. duomenys [13]
Radionuklidas	Pradinė konc., mol/l [10]	K_d , l/g	K_d , l/g
Cs(I)	6×10^{-8}	0,11	~0,1
Ni(II)	1×10^{-7}	5,14	~5,0
Eu(III)	1×10^{-6}	13,8	~30,0

Kaip matyti iš pateiktos 4 lentelės, efektyviausiai bus sorbuojamas Eu, mažiausias potencialas sorbuoti ir taip mažinti pernašą už bentonito barjero buvo nustatytas ceziui (gauta mažiausia K_d vertė). Įvertinta sorbcijos koeficiento vertė europiui modeliuojant yra daugiau kaip du kartus mažesnė negu pateikta literatūroje [13] vertė galimai dėl atliekant skaitinį tyrimą įvertintos bendrosios geležies, dalyvaujančios kaip konkuruojantis jonas trivalenčio radionuklido sorbcijos procese [4], ir 10 kartų didesnės karbonatų (sulfatų) koncentracijos Lietuvos kristalinio pamato vandenyje palyginti su literatūroje pateiktu modeliniu vandeniu [13], kas sąlygoja didesnę

Radionuklidų sorbcijos rezultatai, kai $pCO_2 = \text{const}$, $pH = 7,5$

Radionuklidų sorbcijos bentonito (kristalinio pamato) vandens sistemoje modeliavimo rezultatai CO_2 atžvilgiu atviroje sistemoje pateikti 4 lentelėje. Palyginimui pateikti duomenys ceziui, nikeliui ir europiui remiantis [13]. Pradinė koncentracija radionuklidams parinkta remiantis [13].

ištirpusio radionuklido koncentraciją [4]. Ceziui ir nikeliui atliekant skaitinį tyrimą apskaičiuotos sorbcijos koeficiento vertės MX-8 bentonite panašios į pateiktąsias literatūroje [13].

Radionuklidų sorbcijos rezultatai, kai $pCO_2 = f(\text{karbonatų/sulfatų}) = 0,6$, $pH = 6,4$

Radionuklidų sorbcijos bentonito (kristalinio pamato) vandens sistemoje modeliavimo rezultatai pCO_2 atžvilgiu uždaroje sistemoje pateikti 5 lentelėje. Palyginimui pateikti duomenys ceziui, nikeliui ir europiui remiantis [13]. Pradinė koncentracija radionuklidams parinkta remiantis [13].

5 lentelė. Radionuklidų sorbcijos MX-80 bentonite, esančiame kontakte su požeminiu vandeniu, kurio sudėtis artima Lietuvos kristalinio pamato vandens sudėčiai, rezultatai, kai $p\text{CO}_2 = f([\text{CO}_3^{2-}], [\text{SO}_4^{2-}]) = 0,6$, $pH = 6,4$

$p\text{CO}_2 = 0,6$, $pH = 6,4$		Rezultatai	Lit. Duomenys [13]
Radionuklidas	Pradinė konc., mol/l [10]	K_d , l/g	K_d , l/g
Cs(I)	6×10^{-8}	0,11	~0,1
Ni(II)	1×10^{-7}	0,71	~1,0
Eu(III)	1×10^{-6}	2,9	~6,0

Kaip matyti iš 5 lentelės, kaip ir atviros CO_2 atžvilgiu sistemos atveju didžiausias sorbcijos potencialas nagrinėjamosiomis sąlygomis nustatytas Eu, tačiau gauta K_d vertė apie 2 kartus mažesnė, nei nurodyta literatūroje [13]. Tikėtina šio skirtumo priežastis – taip pat bendrosios geležies ir sulfatų (karbonatų) kiekio vandens sudėtyje skirtumas [4] palyginti su modeliniu vandeniu, pateiktu literatūroje [13]. Nikeliui nustatyta apie 30 % mažesnė sorbcijos koeficiento vertė tikėtina dėl gerokai didesnės sulfatų (karbonatų) koncentracijos tirpale [4]. Vienvalenčio cezio sorbcijos bentonite koeficientas, apskaičiuotas atliekant skaitinį tyrimą, savo verte sutampa su pateiktąja literatūroje (5 lentelė).

Temperatūros įtaka

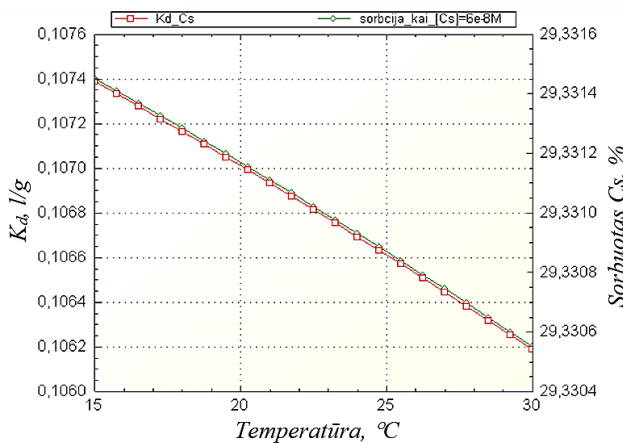
Kadangi pasirinktomis sąlygomis nėra žinoma tiksliai Lietuvos kristalinio pamato vandens

temperatūra, buvo sudarytos radionuklidų sorbcijos koeficiento priklausomybės nuo temperatūros kreivės. Rezultatai pateikti ceziui (3 pav.), nikeliui (4 pav.) ir europiui (5 pav.), įvertinant vieną iš galimų esminių neapibrėžtumų, t. y. kai:

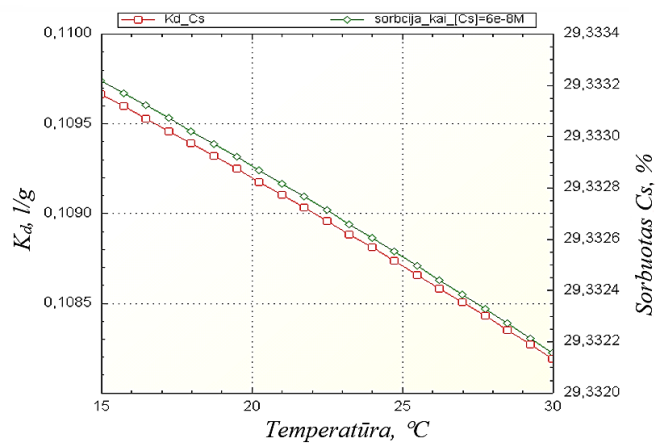
a) $p\text{CO}_2$ yra pastovus ir lygus atmosferiniam (–2,5), t. y. sistema susisiečia su atmosfera arba yra atvira;

b) $p\text{CO}_2$ priklauso nuo karbonatų (sulfatų) pusiausvyros (–0,6), t. y. sistema nesusisiečia su atmosfera arba yra uždara.

Tomis pačiomis sąlygomis pateikta 1 kg bentonito sorbuoto radionuklido kiekio (%) priklausomybė nuo temperatūros, kai sorbuotas radionuklido kiekis įvertintas pagal pradinį į vandenį įdėto radionuklido kiekį, atitinkamai cezio 6×10^{-8} mol/l, nikelio 1×10^{-7} mol/l ir europio 1×10^{-6} mol/l.

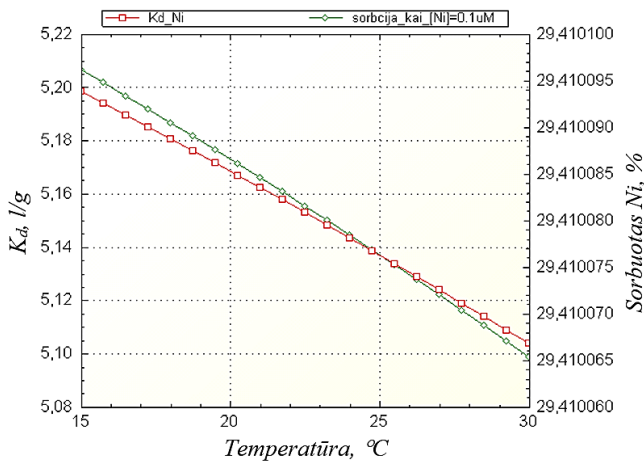


a

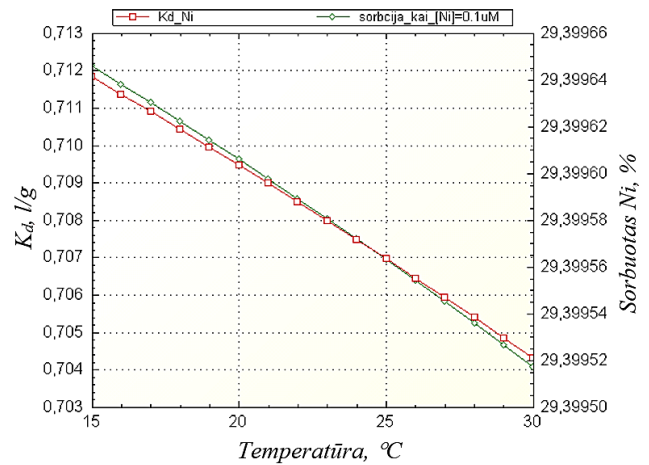


b

3 pav. Cezio(I) pasiskirstymo koeficiento K_d (l/g) ir sorbcijos (%) ant 1 kg bentonito priklausomybės nuo temperatūros atviroje (a) ir uždaroje (b) CO_2 atžvilgiu sistemose kreivės, kai pradinė cezio koncentracija vandenyje 6×10^{-8} M.

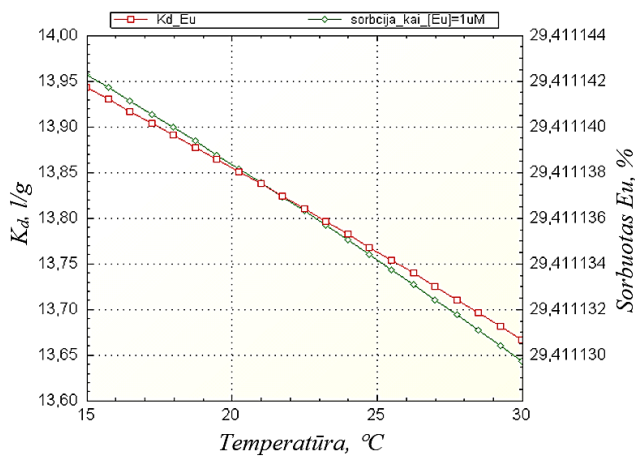


a

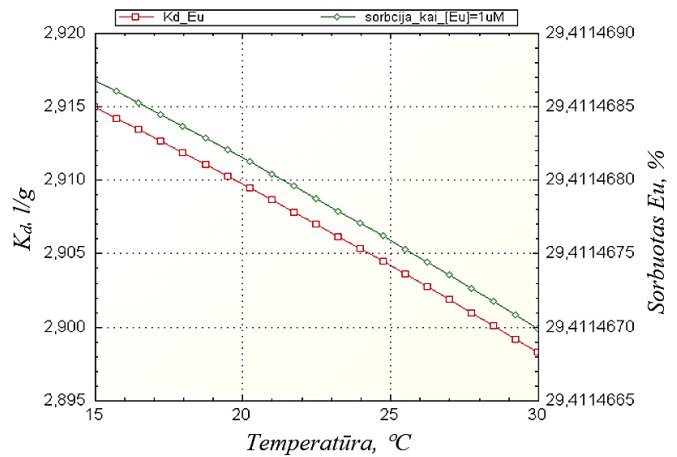


b

4 pav. Nikelio (II) pasiskirstymo koeficiento K_d (l/g) ir sorbcijos (%) ant 1 kg bentonito priklausomybės nuo temperatūros atviroje (a) ir uždaroje (b) CO_2 atžvilgiu sistemose kreivės, kai pradinė Ni koncentracija vandenyje 1×10^{-7} M.



a



b

5 pav. Europio(III) pasiskirstymo koeficiento K_d (l/g) ir sorbcijos (%) ant 1 kg bentonito priklausomybės nuo temperatūros atviroje (a) ir uždaroje (b) CO_2 atžvilgiu sistemose kreivės, kai pradinė Eu koncentracija vandenyje 1×10^{-6} M.

Kaip matyti iš 3–5 pav. pateiktų rezultatų, nagrinėtiems radionuklidams stebima tiesinė priklausomybė nuo temperatūros. Vandens temperatūrai kintant 15–30 °C ribose atviroje CO_2 atžvilgiu sistemoje K_d kinta nedaug, atitinkamai ceziui – nuo 0,1097 l/g iki 0,1082 l/g, nikeliumiui – nuo 5,2 l/g iki 5,1 l/g ir europiumiui – nuo 13,95 l/g iki 13,66 l/g. Uždaroje CO_2 atžvilgiu sistemoje K_d ceziui kinta nuo 0,1097 l/g iki 0,1082 l/g, nikeliumiui – nuo 0,712 l/g iki 0,704 l/g ir europiumiui – nuo 2,914 l/g iki 2,897 l/g. Sorbuoto radionuklido kiekis (%) palyginti su kiekvienu radionuklido pradiniu ištirpusiu vandenyje kiekiu siekia 29 %, labai nedaug priklauso nuo temperatūros ir nuo karbonatų (sulfatų) pusiausvyros sistemoje (3–5 pav., a ir b).

Išvados

Atliekant skaitinį tyrimą, buvo įvertinta radionuklidų (Cs, Ni, Eu) sorbcija, atsižvelgiant į Lietuvos kristalinio pamato vandens galimą sudėtį ir jos cheminius pokyčius dėl kontakto su bentonito medžiaga. Atliekant tyrimą buvo gauta:

1. Nustatytos K_d vertės ceziui ir nikeliumiui panašios į vertes, pateiktas literatūroje, o europiumiui – daugiau kaip 2 kartus mažesnės tiek atviroje, tiek ir uždaroje pCO_2 atžvilgiu sistemoje galimai dėl atliekant skaitinį tyrimą vertinamos bendrosios geležies, dalyvaujančios kaip konkuruojantis jonas sorbcijos procese, ir ~10 kartų didesnės karbonatų (sulfatų) koncentracijos Lietuvos kristalinio pamato vandenyje palyginti su literatūroje pateiktu

modeliniu vandeniu [13], kas sąlygoja didesnę ištirpusio radionuklido koncentraciją [4].

2. Europiui būdinga didžiausia pasiskirstymo koeficiento vertė atviroje CO₂ atžvilgiu sistemoje ir didžiausia sorbcijos priklausomybė nuo pCO₂.
3. Temperatūros pasirinktame intervale įtaka K_d vertėms nedidelė.
4. MX-80 bentonito barjeras, prisotintas požeminiu vandeniu, savo sudėtimi artimu Lietuvos kristalino pamato vandeniu, nurodytomis sąlygomis turi potencialą mažinti radionuklidų (Cs, Ni, Eu) sklaidą į atliekyno barjerą supančią geologinę aplinką iki 30 %, kai pradinė radionuklido koncentracija tirpale atitinkamai cezio 6×10^{-8} mol/l, nikelio 1×10^{-7} mol/l ir europio 1×10^{-6} mol/l. Tai matyti iš pateiktų sorbcijos kreivių.

Literatūra

1. **Bradbury M. H., Baeyens B.** Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface complexation // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. Vol. 66. N 13. P. 2325–2334.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)00841-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(02)00841-4)
2. **Pfingsten W., Bradbury M. H., Baeyens B.** The influence of Fe(II) competition on the sorption and migration of Ni(II) in MX-80 bentonite // *Applied Geochemistry*. 2011. Vol. 26. N 8. P. 1414–1422.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.05.014>
3. **Bradbury M. H., Baeyens B.** Porewater chemistry in compacted re-saturated MX-80 bentonite // *Journal of Contaminant Hydrology*. 2003. Vol. 61. N 1–4. P. 329–332.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722\(02\)00125-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(02)00125-0)
4. **Lujanienė G., Beneš P., Štamberg K., Šapolaitė J., Vopalka D., Radžiūtė E., Ščiglo T.** Effect of natural clay components on sorption of Cs, Pu and Am by the clay // *Journal of Radioanalytical Nuclear Chemistry*. 2010. Vol. 286. N 2. P. 353–359. <http://dx.doi.org/10.1007/s10967-010-0726-y>
5. **Malūnavičius S.** Paviršiaus aktyviųjų medžiagų įtaka molinių gruntų kerpamajam stipriui // *Science - Future of Lithuania: Civil and Transport Engineering, Aviation Technologies*. 2011. Vol. 3. N 2. P. 71–75. doi:10.3846/mla.2011.035
6. **Bradbury M. H., Baeyens B.** A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part II: modelling // *Journal of Contaminant Hydrology*. 1997. Vol. 27. N 3–4. P. 223–248.
[http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722\(97\)00007-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0169-7722(97)00007-7)
7. **Wieland E., Wanner H., Albinsson Y., Wersin P., Karnland O.** A surface chemical model of the bentonite-water interface and its implications for modelling the near field chemistry in a repository for spent fuel // 1994. SKB technical report TR 94-26, Stockholm, Sweden.
8. **Ochs M., Lothenbach B., Shibata M., Yui M.** Thermodynamic modeling and sensitivity analysis of porewater chemistry in compacted bentonite // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2004. Vol. 29. N 1. P. 129–136.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.pce.2003.11.007>
9. **Parkhurst D. L., Appelo C. A. J.** User's guide to PHREEQC (Version 2.4.6). A computer program for speciation, batch reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations // U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Water-Resources Investigations, 2001.
10. Ilgaamzių radioaktyviųjų atliekų laidojimo žemės sluoksniuose geologinių tyrimų programa ir infrastruktūros vystymo koncepcija // UAB Grota ataskaita, 2010, Vilnius.
11. **Duro L., Grivé M., Cera E., Gaona X., Domènech C., Bruno J.** Determination and assessment of the concentration limits to be used in SR-Can // 2006, SKB technical report TR 06-32, Stockholm, Sweden.
12. **Kanopienė R., Šliaupa S., Lazauskienė J., Giedraitis R., Mažeika J., Maselienė V., Baliukevičius A.** Investigations of possibilities to dispose of spent nuclear fuel in Lithuania: a model Case, Vol. 1. Suitability of Geological Environment in Lithuania for Disposal of Spent Nuclear Fuel. Ed. J. Datkūnas, Geological Survey of Lithuania, Institute of Geology and Geography. Vilnius: Geological Survey of Lithuania, 2005, P. 66.
13. **Ochs M., Talerio C.** SR-Can. Data and uncertainty assessment. Migration parameters for the bentonite buffer in the KBS-3 concept // 2004. SKB technical report TR-04-18, Stockholm, Sweden.
14. **Vaitkevičienė V.; Narkūnienė A.; Grigaliūnienė D.** Solubility of radionuclides released from spent nuclear fuel disposed of in a geological repository. 1. Solubility assessment methodology // *Energetika*. 2009. T. 55, N 4. P. 237–244.
15. **Staunton S., Roubaud M.** Adsorption of ¹³⁷Cs on montmorillonite and illite; effect of charge compensating cation, ionic strength, concentration of Cs, K and fulvic acid // *Clays and Clay Minerals*. 1997. Vol. 45. N 2. P. 251–260.
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450213>
16. **Bradbury M. H., Baeyens B.** Near field sorption data bases for compacted MX-80 bentonite for performance assessment of a high-level radioactive waste repository in Opalinus clay host rock // 2003, PSI Bericht Nr. 03-07, Villigen, Switzerland.
17. **Hummel W., Berner U., Curti E., Pearson F.J., Thoenen T.** Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01 // *Radiochimica Acta*. 2002. Vol. 90. P. 805–813.
http://dx.doi.org/10.1524/ract.2002.90.9-11_2002.805
18. **Allison J. D., Brown D. V., Novo-Gradac K. J.** MINTEQA2/ PRODEFA2. A geochemical assessment model for environmental systems: version 3.0 user's manual // 1991, EPA/600/3-91/021.

V. Vaitkevičienė, A. Narkūnienė

APPLICATION OF SURFACE COMPLEXATION
AND ION EXCHANGE MODELLING FOR THE
ESTIMATION OF BENTONITE SORPTION
CAPACITY ON SELECTED RADIONUCLIDES
UNDER POSSIBLE GEOLOGICAL DISPOSAL
CONDITIONS IN LITHUANIA

S u m m a r y

Designing a repository for radioactive waste as a multi-barrier system with predefined multiple safety functions provides for the protection of people and environment from the harmful effect of the ionising radiation of radionuclides once released from high-level radioactive waste. The multi-barrier system is comprised of the engineered barrier system (EBS) and its surrounding natural environment. Because of the high retention capacity for the radionuclides, various forms of bentonite are usually considered as a part of the EBS in the design of radioactive waste repositories. Laboratory batch experiments with natural sediments illustrate that the sorption (and K_d values) is sensitive to aqueous

chemical conditions, including the pH and the dissolved carbonate concentration as well as the mineralogy and surface area of the bentonite buffer. The cations considered for the study were chosen as covering a representative range of cations behaviour: from a weakly sorbed cation Cs(I) to moderately sorbed cation the Ni(II) and strongly sorbed cation, Eu(III). In this study, a potential retardation of sorbing radionuclides (Cs, Ni, Eu) as a function of aqueous chemical conditions in the groundwater of the Lithuanian crystalline basement contacting the bentonite material was estimated for the first time. The ion exchange and surface complexation models (SPNE/CE) and the computer program PHREEQC (USA) were applied for modelling the interaction within the radionuclide/water/bentonite system. The modelling of the K_d values under different pH conditions and a given partial pressure of carbon dioxide in the gas phase were performed. The highest value of K_d in the pCO_2 open system and the strongest sorption dependence on pCO_2 was estimated for Eu(I) among radionuclides being studied. There was estimated only a slight change in K_d values with respect to the temperature.

Key words: sorption, radionuclide, geochemical modeling, PHREEQC.