

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙΣΙΟΥ ΚΑΙ ΣΤΡΟΝΤΙΟΥ ΣΕ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΟ ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟ ΜΕ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΩΝ ΚΑΙ ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑ ΓΑΜΜΑ

Δ. Μωραΐτης¹, Γ. Χρηστίδης¹, Υ. Keheyan² L. Akhalbedashvili³, N. Kekelidze³, R. Gerokyan⁴, H. Yeritsyan⁵, H. Sargsyan⁵

¹Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ΤΚ 73100, Χανιά, moraetis@mred.tuc.gr, chrstid@mred.tuc.gr

²Ινστιτούτο Πυρηνικής Χημείας CNR Ρώμη-Ιταλία,

³Τμήμα Φυσικής Πανεπιστήμιο Tbilishi Γεωργία

⁴Τμήμα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας Πανεπιστήμιο Yerevan Αρμενία

⁵Ινστιτούτο Φυσικής Yerevan Αρμενία.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι ζεόλιθοι της ομάδας του HEU (χιουλανδίτη) βρίσκουν πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές στις οποίες συμπεριλαμβάνονται η αποκατάσταση εδαφών και η επεξεργασία υγρών λυμάτων τα οποία περιέχουν τα ραδιενεργά ισότοπα ^{137}Cs , ^{90}Sr . Πειράματα απλής ρόφησης εκτελέστηκαν για διαφορετικές συγκεντρώσεις ιόντων Cs^+ και Sr^{2+} σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο και κλινοπτιλόλιθο μετά από επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα απλής ρόφησης σε συστήματα κλινοπτιλόλιθου-διαλύματος που περιείχαν μόνο Cs^+ ή Sr^{2+} , καθώς και σε μικτά συστήματα κλινοπτιλόλιθου-διαλύματος με Cs^+ και Sr^{2+} . Στα πειράματα ρόφησης χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος που είχε ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2 και ακτινοβολία-γ 70 Mrad. Στα μικτά συστήματα χρησιμοποιήθηκε επιπλέον και κλινοπτιλόλιθος που είχε ακτινοβοληθεί με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2 . Η μελέτη της ρόφησης έχει ως στόχο να εντοπίσει πιθανές μεταβολές στην ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου να ροφά τα παραπάνω ιόντα. Τα αποτελέσματα της απλής ρόφησης (διαλύματα με ένα ιόν) έδειξαν ότι για τον κλινοπτιλόλιθο που τροποποιήθηκε με ακτινοβολία-γ 70 Mrad υπάρχει μικρή αύξηση στη ρόφηση του Cs^+ και μείωση στη ρόφηση Sr^{2+} . Επιπλέον για το ίδιο δείγμα αυξάνεται ο χρόνος ρόφησης του Cs^+ και ο χρόνος ρόφησης του Sr^{2+} . Στον κλινοπτιλόλιθο που είχε δεχθεί ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2 παρατηρήθηκε μικρή αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Cs^+ . Επίσης στον κλινοπτιλόλιθο ο οποίος τροποποιήθηκε με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2 παρατηρήθηκε μείωση στη δέσμευση του Sr^{2+} σε κατάσταση ισορροπίας. Στα πειράματα απλής ρόφησης σε μικτά διαλύματα (Sr^{2+} και Cs^+) παρατηρήθηκε αύξηση στο χρόνο ρόφησης για το Sr^{2+} μετά από επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2 . Αντίθετα στη ρόφηση του Cs^+ δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές μετά από την επίδραση ακτινοβολίας ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2 . Ο τροποποιημένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ 70 Mrad παρουσιάζει σημαντική μείωση στην ταχύτητα ρόφησης του Sr^{2+} , ενώ δεν παρατηρήθηκαν μεταβολές στη ρόφηση του Cs^+ .

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί σε περιβαλλοντικές εφαρμογές όπως η ρόφηση βαρέων μετάλλων (Semmens and Seyfarth 1978, Misaelides et al. 1994, Misaelides et al. 1995, Misaelides and Godelitsas 1995, Pansini et al. 1996, Symeopoulos et al. 1996, Sikalidis 1998, Filippidis and Kassoli-Fournaraki 2000, Kantiranis et al. 2002, Inglezakis et al. 2003, Inglezakis and Grigoropoulou 2003) και η απομάκρυνση αμμωνίας από υγρά αστικά απόβλητα (Hagiwara and Uchida 1978). Η χρήση των ζεολιθών και συγκεκριμένα του κλινοπτιλόλιθου προτείνεται για την προσρόφηση ραδιενεργών στοιχείων (Cs^+ , Sr^{2+}) από υγρά απόβλητα (Mercer και Ames 1978, Misaelides et al.

1995, Rajec et al. 1998, Faghihian et al. 1999), αλλά και για αποκατάσταση εδαφών που έχουν ρυπανθεί από ραδιενεργά στοιχεία (Valcke et. al. 1997 I, II). Επίσης περιοχές οι οποίες παρουσιάζουν εμφανίσεις ζεολίθων προτείνονται για θέσεις ταφής ραδιενεργών αποβλήτων (Chipera 1997, Banfield and Barker 1998, Vaniman et.al. 2001). Η αυξημένη θερμοκρασία, καθώς και η ακτινοβολία που εκπέμπουν τα ραδιενεργά στοιχεία είναι δύο παράμετροι οι οποίοι λαμβάνονται υπόψη λόγω της άμεσης επίδρασής τους πάνω στον ζεόλιθο ο οποίος χρησιμοποιείται σε κάθε περίπτωση. Η θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλόλιθου έχει διερευνηθεί και ερμηνευθεί από πλήθος ερευνητών (Boles 1972, Allietti et. al. 1974, Bish 1990). Ο κλινοπτιλόλιθος παραμένει σταθερός έως και 700° C θερμαινόμενος για 12 h (Mumpton 1960, Alberti 1975). Η θερμική συμπεριφορά εξαρτάται από τα ανταλλάγματα κατιόντα τα οποία υπάρχουν στο πλέγμα του ζεολίθου (Koyama and Takeuchi 1977), καθώς και από ένα συνδυασμό άλλων παραγόντων όπως ο λόγος Si/Al (Bish 1993, Bish and Carey 2001). Ενώ υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός βιβλιογραφικών αναφορών για τη θερμική συμπεριφορά του κλινοπτιλόλιθου, η επίδραση της ακτινοβολίας των ραδιενεργών στοιχείων στην δομή του κλινοπτιλόλιθου, καθώς και πιθανές μεταβολές στην ικανότητα ρόφησης δεν έχουν προσδιορισθεί και ερμηνευθεί πλήρως. Η παρούσα εργασία στοχεύει σε αυτόν ακριβώς τον τομέα.

2 ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Ο ζεόλιθος προέρχεται από το κοιτάσμα Nor Kokhb της περιοχής Noyemberian στην Αρμενία. Κύριο συστατικό του υλικού είναι ο ζεόλιθος τύπου HEU με θερμική συμπεριφορά κλινοπτιλόλιθου σε ποσοστό 80-90% ενώ τα υπόλοιπα ορυκτά είναι αλβίτης, χαλαζίας και ίχνη σμεκτίτη (Petrosan and Santoyan 1998, Christidis et.al. 2003) Μέρος του υλικού ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (σε επιταχυντή ηλεκτρονίων) σε δόσεις 10^{14} e/cm² και 10^{15} e/cm² στο Ινστιτούτο Φυσικής του Εριβάν, Αρμενίας και ένα άλλο μέρος ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία-γ 70 Mrad στο Ινστιτούτο Πυρηνικής Χημείας CNR στη Ρώμη της Ιταλίας. Επομένως τα πλούσια σε κλινοπτιλόλιθο ζεολιθοφόρα δείγματα επεξεργάστηκαν α) με ακτινοβολία ηλεκτρονίων β) με ακτινοβολία-γ. Τα υλικά λειοτριβήθηκαν σε γουδί αχάτη, πριν από την τροποποίηση τους με ακτινοβολία, μέχρι μεγέθους κόκκων 125 μm. Ο φυσικός κλινοπτιλόλιθος καθώς και οι τροποποιημένοι με ακτινοβολία κλινοπτιλόλιθοι έγιναν ομοιογενικοί με προσθήκη διαλύματος NaCl 1N (στη παρούσα μελέτη οι όροι «φυσικός κλινοπτιλόλιθος» και «τροποποιημένοι με ακτινοβολία κλινοπτιλόλιθοι» αναφέρονται στις Na-ούχες μορφές). Το διάλυμα NaCl παρέμενε για 24 ώρες σε επαφή με τον κλινοπτιλόλιθο και κατόπιν γινόταν αλλαγή με νέο διάλυμα. Έγιναν συνολικά οκτώ αλλαγές του διαλύματος κορεσμού (Loizidou 1982).

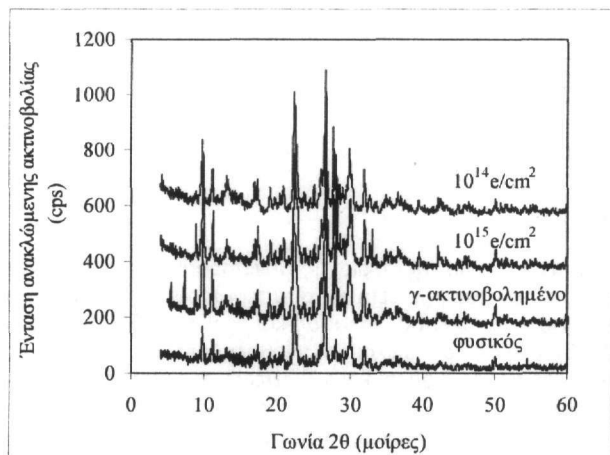
Στα δείγματα έγιναν ορυκτολογικοί προσδιορισμοί με περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (Siemens D500 XRD, λυχνία Cu, ακτινοβολίας CuKα, 35kV, 35mA, μονοχρωμάτορα γραφίτη), καθώς και πειράματα μέτρησης της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC) σε συσκευή Kjeldahl με κορεσμό με οξικό αμμώνιο (CH₃COONH₄). Σε όλα τα παραπάνω δείγματα μελετήθηκε η ρόφηση Cs⁺ και Sr²⁺. Η μελέτη της ρόφησης περιελάμβανε πειράματα με διαλύματα τα οποία περιείχαν ένα ιόν (Cs⁺ ή Sr²⁺), καθώς και πειράματα με μικτά διαλύματα τα οποία περιείχαν και τα δύο ιόντα (Cs⁺ και Sr²⁺). Η αναλογία του στερεού στο διάλυμα ήταν 1:250. και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων από 0,1XCEC έως και 2XCEC (2XCEC δηλώνει ότι το προς αντίδραση διάλυμα περιείχε μέταλλα σε συγκέντρωση διπλάσια από την ιοντοανταλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου). Τα πειράματα έγιναν για χρόνους από 1 λεπτό έως 8 ημέρες. Στα μικτά διαλύματα έγινε μελέτη της ρόφησης σε διαφορετικές αναλογίες Cs⁺/Sr²⁺ (0,75/0,25, 0,50/0,50, 0,25/0,75)

Ο ποσοτικός προσδιορισμός του Cs⁺ και Sr²⁺ έγινε με τη μεθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (μοντέλο Perkin Elmer A Analyst 100) Η δέσμευση του Cs⁺ και Sr²⁺ υπολογίστηκε αφαιρώντας την τελική ποσότητα των ιόντων από την αρχική ποσότητα ιόντων στο διάλυμα (τελική ποσότητα μετά τη ρόφηση). Η μέτρηση του Sr²⁺ είχε σχετική τυπική απόκλιση (RSD) μικρότερη από 3% (τρεις επαναλήψεις σε κάθε μέτρηση) ενώ για το Cs⁺ μικρότερη από 1%.

3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1 Ορυκτολογικός Προσδιορισμός, θερμική συμπεριφορά και προσδιορισμός ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (CEC)

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων με XRD παρουσιάζονται στο σχήμα 1. Τα δείγματα τα οποία επεξεργάστηκαν με ακτινοβολία ηλεκτρονίων δεν παρουσιάζουν μεταβολές στην ένταση των ανακλάσεων. Ο τροποποιημένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ δεν παρουσιάζει μεταβολές στην ένταση των ανακλάσεων σε σύγκριση με το φυσικό κλινοπτιλόλιθο.



Σχήμα 1. Ακτινοδιαγράμματα φυσικού ζεολίθου, επεξεργασμένων με ακτινοβολία β (10^{14} e/cm^2 έως 10^{15} e/cm^2) και επεξεργασμένου με ακτινοβολία γ (70 Mrad) (άξονας x: ένταση ανακλώμενης ενέργειας σε κάθε πλεγματοειδές επίπεδο, άξονας ψ: γωνία αναλυτή κρυστάλλου.)

Οι τιμές της ιοντοανταλλακτικής ικανότητας (Cation Exchange Capacity: CEC) δίνονται στον πίνακα 1. Παρατηρείται μικρή μείωση στην ιοντοανταλλακτική ικανότητα μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{14} e/cm^2 , 10^{15} e/cm^2). Ομοίως παρατηρείται μικρή μεταβολή της CEC στον κλινοπτιλόλιθο που επεξεργάστηκε με ακτινοβολία-γ (70Mrad).

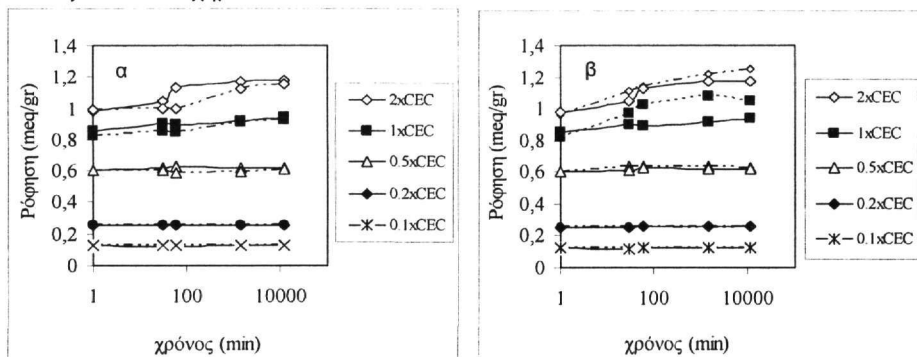
Η ημι-ποσοτική μέθοδος υπολογισμού της περιεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου στο δείγμα (μέσω XRD) έδειξε τιμές μεταξύ του 62% και 70%. Η τιμή της CEC για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο υπολογίζεται κάνοντας αναγωγή της τιμής της CEC με το ποσοστό του κλινοπτιλόλιθου το οποίο υπάρχει στο δείγμα. Μετά την αναγωγή βρίσκουμε τη τιμή 2 meq/gr η οποία θεωρείται ικανοποιητική σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Pabalan and Bertetti 2001). Οι τιμές της περιεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου που υπολογίστηκαν πειραματικά δεν συμπίπτουν με αυτές που παρουσιάζονται στη βιβλιογραφία (Petroson and Santoyan 1998), αυτό θεωρείται δικαιολογημένο στα πλαίσια των διαφοροποιήσεων που μπορεί να παρουσιάσει ένα φυσικό δείγμα.

Πίνακας 1. Ιοντοανταλλακτική ικανότητα φυσικού κλινοπτιλόλιθου και τροποποιημένων με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ

Δείγμα	Ιοντοανταλλακτική ικανότητα (CEC) meq/gr	Αναγωγή της CEC ως προς τη περιεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου (65%)
Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	1.34	2.06
Επεξεργασμένος με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{14} e/cm^2	1.27	1.95
Επεξεργασμένος με ακτινοβολία ηλεκτρονίων 10^{15} e/cm^2	1.27	1.95
Επεξεργασμένος με ακτινοβολία-γ 70 Mrad	1.28	1.96

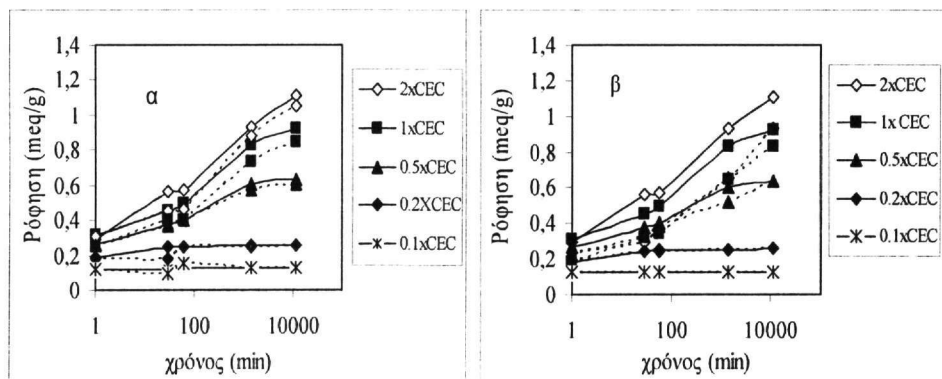
3.2 Μελέτη ρόφησης σε διαλύματα με Cs^+ και σε διαλύματα με Sr^{2+}

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ρόφησης με διαλύματα τα οποία περιείχαν μόνο Cs^+ παρουσιάζονται στο σχήμα 2.



Σχήμα 2. Ρόφηση Cs^+ σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο (συνεχής γραμμή) και α) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{15} e/cm^2) (διακεκομένη γραμμή) β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ (70Mrad) (διακεκομένη γραμμή) (άξονας x: χρόνος αντίδρασης, άξονας y: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλόλιθου)

Μικρή μείωση της ρόφησης Cs^+ παρατηρείται μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων μόνο για διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων (2xCEC). Η επεξεργασία με ακτινοβολία-γ (70Mrad) δεν επηρεάζει σημαντικά την ρόφηση του Cs^+ , ενώ παρατηρείται μικρή αύξηση της ρόφησης σε διαλύματα υψηλότερης συγκέντρωσης (2xCEC και 1xCEC). Παρόμοια αύξηση στη ρόφηση άλλων κατιόντων (Be) έχει παρατηρηθεί από ερευνητές σε κλινοπτιλόλιθο ο οποίος ακτινοβολήθηκε με ακτινοβολία γ (200kGy=20 Mrad) (Nilchi et.al. 2003).

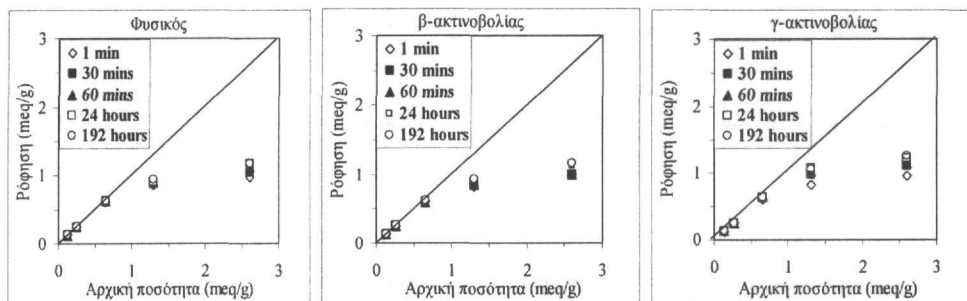


Σχήμα 3. Ρόφηση Sr^{2+} σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο (συνεχής γραμμή) και α) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{15} e/cm^2) (διακεκομένη γραμμή) β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία γ (70Mrad) (διακεκομένη γραμμή) (άξονας x: χρόνος αντίδρασης, άξονας y: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλόλιθου)

Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ρόφησης σε διαλύματα τα οποία περιείχαν μόνο Sr^{2+} . Η τροποποίηση του κλινοπτιλόλιθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων επιφέρει μείωση στη ρόφηση του Sr^{2+} . Ο επεξεργασμένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ παρουσιάζει μείωση στη ρόφηση του Sr^{2+} . Η δέσμευση του Sr^{2+} είναι λιγότερη για συγκεντρώσεις διαλυμάτων μεγαλύτερη της 1xCEC.

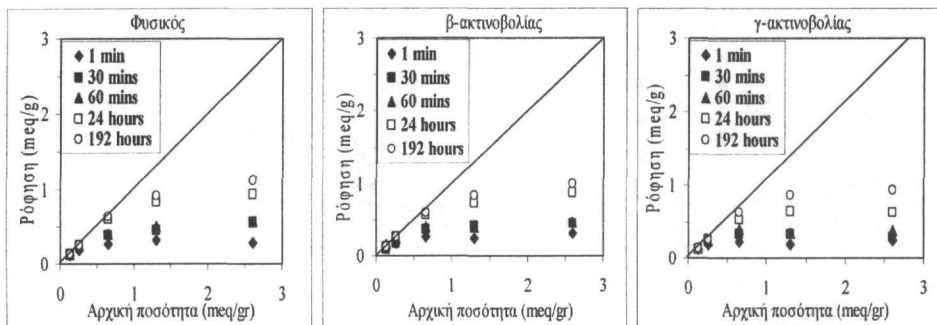
Στο σχήμα 4 παρουσιάζεται η ρόφηση του Cs^+ σε σχέση με το χρόνο. Παρατηρείται βραδεία ρόφηση του Cs^+ μετά την επεξεργασία με ακτινοβολία-γ, δηλαδή το σύστημα χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να έρθει σε ισορροπία. Ειδικότερα για τον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινο-

βολία-γ παρουσιάζεται αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Cs^+ στα διαλύματα με συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 1xCEC . Επιπλέον για τα πυκνότερα διαλύματα παρατηρείται μείωση της ρόφησης του Cs^+ από το πρώτο λεπτό της αντίδρασης. Ο επεξεργασμένος κλινοπτιλόλιθος με ακτινοβολία-γ ροφά την ίδια ποσότητα Cs^+ με τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο μετά από χρονικό διάστημα οκτώ ημερών. Στον κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων δεν παρατηρείται ιδιαίτερη μεταβολή στη ρόφηση του Cs^+ σε σχέση με το χρόνο.



Σχήμα 4. Διάγραμμα ρόφησης Cs^+ σε σχέση με το χρόνο για φυσικό κλινοπτιλόλιθο, για τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και κλινοπτιλόλιθο τροποποιημένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοισοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας y: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλόλιθου)

Ομοίως στο σχήμα 5 παρουσιάζονται διαγράμματα ρόφησης του Sr^{2+} σε σχέση με το χρόνο. Παρατηρείται βραδεία ρόφηση του Sr^{2+} στον τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ. Μετά το πέρας οκτώ ημερών η ποσότητα Sr^{2+} η οποία ροφάται από τον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ είναι χαμηλότερη από την ποσότητα η οποία ροφάται από τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο, έτσι τα υλικά δεν φτάνουν στο ίδιο σημείο ισορροπίας. Στον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων παρατηρείται βραδεία ρόφηση του Sr^{2+} .

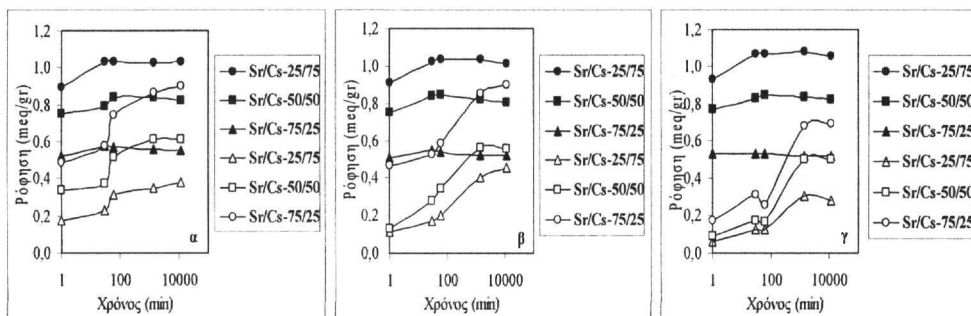


Σχήμα 5. Διαγράμματα ρόφησης Sr^{2+} σε σχέση με το χρόνο για φυσικό κλινοπτιλόλιθο, για κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοισοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας y: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, για όλες τις συγκεντρώσεις έγινε αναγωγή ανά γραμμάριο κλινοπτιλόλιθου)

3.3 Μελέτη ρόφησης σε μικτά διαλύματα Sr^{2+} - Cs^+

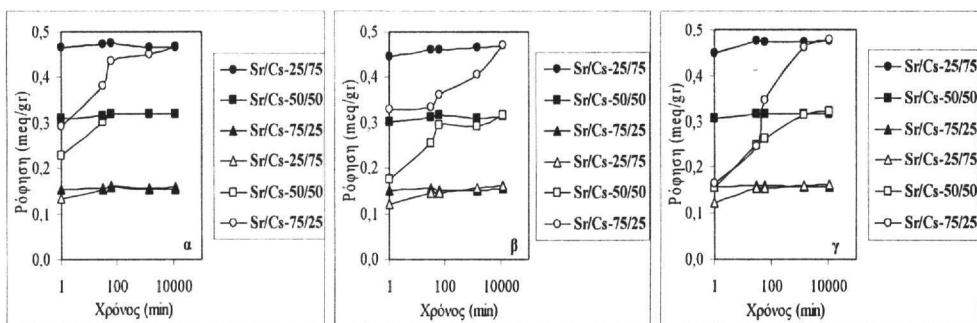
Τα αποτελέσματα της ρόφησης Cs^+ και Sr^{2+} σε μικτά διαλύματα δίνονται στα σχήματα 6 (συγκέντρωση 2xCEC) και 7 (συγκέντρωση $0,5\text{xCEC}$). Παρατηρείται αυξημένη ρόφηση Cs^+ στα διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων (2xCEC) σε σύγκριση με το Sr^{2+} τόσο για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο όσο και για τους επεξεργασμένους κλινοπτιλόλιθους με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ. Μετά το χρονικό διάστημα των οκτώ ημερών το Sr^{2+} παραμένει δεσμευμένο σε μικρότερο ποσοστό σε σύγκριση με το Cs^+ . Δεν παρατηρείται το ίδιο σε διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων ($0,5\text{xCEC}$) στα οποία η μέγιστη ποσότητα ρόφησης μετά από χρονικό διάστημα οκτώ ημερών είναι

η ίδια και για τα δύο ιόντα. Η μέγιστη ποσότητα Cs^+ ροφάται σε χρόνο μίας ώρας και στη συνέχεια παραμένει σταθερή. Δεν παρατηρείται μεταβολή στη ρόφηση του Cs^+ μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ.



Σχήμα 6. Ρόφηση Cs^+ (μαύρα σύμβολα) και Sr^{2+} (κενά σύμβολα) α) σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{14} e/cm^2) γ) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ (70Mrad). Τα ίδια σχήματα αναφέρονται σε διαλύματα αντίστοιχων αναλογιών για παράδειγμα ο μαύρος κύκλος αναφέρεται σε διάλυμα αναλογίας $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}=75/25$ και ο κενός κύκλος σε διαλύματα $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+=75/25$. Συγκέντρωση διαλύματος 2xCEC.

Η ρόφηση του Sr^{2+} είναι χαμηλότερη από αυτή του Cs^+ για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο, για τον τροποποιημένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και για τον τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ. Η ρόφηση του Sr^{2+} μειώνεται μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων τόσο στα διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων (2xCEC) όσο και στα διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων (0,5xCEC). Η μείωση στη ρόφηση του Sr^{2+} είναι μεγαλύτερη στον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία-γ. Στο σχήμα 7 παρατηρούμε ότι για τα διαλύματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων (0,5xCEC) η μέγιστη ρόφηση του Sr^{2+} (μετά το χρονικό διάστημα 8 ημερών) είναι ίδια με τη μέγιστη ρόφηση του Cs^+ για όλα τα υλικά.



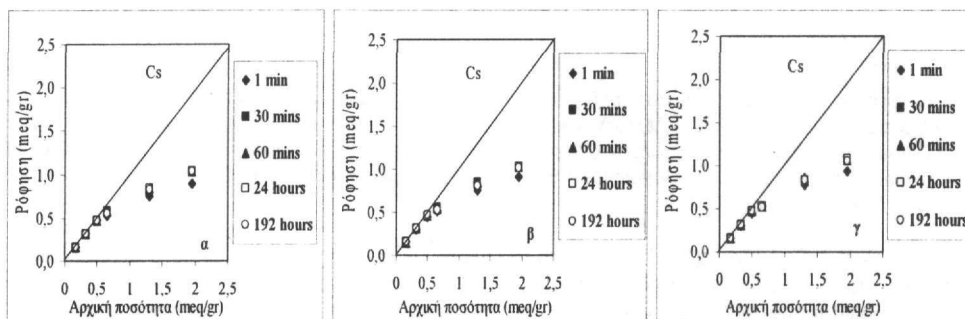
Σχήμα 7. Ρόφηση Cs^+ (μαύρα σύμβολα) και Sr^{2+} (κενά σύμβολα) α) σε φυσικό κλινοπτιλόλιθο β) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων (10^{14} e/cm^2) γ) σε κλινοπτιλόλιθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ (70Mrad). Τα ίδια σχήματα αναφέρονται σε διαλύματα αντίστοιχων αναλογιών για παράδειγμα ο μαύρος κύκλος αναφέρεται σε διάλυμα αναλογίας $\text{Cs}^+/\text{Sr}^{2+}=75/25$ και ο κενός κύκλος σε διαλύματα $\text{Sr}^{2+}/\text{Cs}^+=75/25$. Συγκέντρωση διαλύματος 0,5xCEC.

Η ρόφηση του Cs^+ και του Sr^{2+} σε σχέση με τον χρόνο για τα μικτά διαλύματα παρουσιάζεται στο σχήμα 8 (για το Cs^+) και στο σχήμα 9 (για το Sr^{2+}). Η ρόφηση του Cs^+ παραμένει σταθερή σε σχέση με το χρόνο. Η μέγιστη ποσότητα του Cs^+ δεσμεύτηκε από τα πρώτα 30 λεπτά της αντίδρασης και για τα τρία δείγματα. Διαφοροποίηση παρουσιάζεται για τα διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων Cs^+ στα οποία η μέγιστη ποσότητα Cs^+ ροφάται σε 1 ώρα.

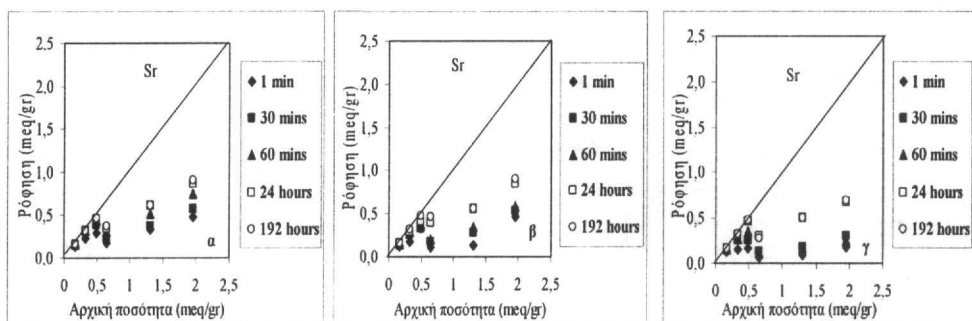
Η ρόφηση του Sr^{2+} παρουσιάζεται βραδεία σε σύγκριση με αυτή του Cs^+ ιδιαίτερα για τα διαλύματα υψηλότερων συγκεντρώσεων. Χρειάζονται 24 ώρες ώστε ο κλινοπτιλόλιθος να ροφήσει τη μέγιστη ποσότητα Sr^{2+} . Η επεξεργασία του κλινοπτιλόλιθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων επιφέρει αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Sr^{2+} ενώ η ποσότητα του Sr^{2+} που δεσμεύτηκε μετά από 8 ημέρες

αύξηση στο χρόνο ρόφησης του Sr^{2+} ενώ η ποσότητα του Sr^{2+} που δεσμεύτηκε μετά από 8 ημέρες ελαττώνεται. Η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ επιφέρει βραδύτητα στη ρόφηση του Sr^{2+} σε σύγκριση με την ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Επιπλέον η δέσμευση του Sr^{2+} σε χρονικό διάστημα 8 ημερών ελαττώνεται περισσότερο μετά από επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ σε σύγκριση με την επεξεργασία με ακτινοβολία ηλεκτρονίων. Παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση της ρόφησης του Sr^{2+} μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ στα μικτά διαλύματα $\text{Cs}^+-\text{Sr}^{2+}$ σε σύγκριση με τα διαλύματα τα οποία περιέχουν μόνο Sr^{2+} . Οι παραπάνω παρατηρήσεις πιθανόν να οφείλονται στην ύπαρξη του Cs^+ για το οποίο ο κλινοπτιλολίθος παρουσιάζει υψηλότερη επιλεκτικότητα (Ames 1960)

Η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ επιφέρει μεταβολές στη ρόφηση Cs^+ και Sr^{2+} οι οποίες δεν παρατηρούνται από άλλους ερευνητές που υποστηρίζουν σταθερότητα του κλινοπτιλολίθου στην ακτινοβολία-γ (Komarneni et al. 1983).



Σχήμα 8. Διαγράμματα ρόφησης Cs^+ σε σχέση με το χρόνο α) σε φυσικό κλινοπτιλολίθο, β) σε κλινοπτιλολίθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και γ) κλινοπτιλολίθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοισοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας y: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, όλες οι συγκεντρώσεις είναι αναγόμενες ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)



Σχήμα 9. Διαγράμματα ρόφησης Sr^{2+} σε σχέση με το χρόνο α) σε φυσικό κλινοπτιλολίθο, β) σε κλινοπτιλολίθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και γ) σε κλινοπτιλολίθο επεξεργασμένο με ακτινοβολία-γ. (άξονας x: αρχική ποσότητα γραμμοισοδυνάμων στο διάλυμα, άξονας y: γραμμοισοδύναμα τα οποία ροφήθηκαν, όλες οι συγκεντρώσεις είναι αναγόμενες ανά γραμμάριο κλινοπτιλολίθου)

4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η ρόφηση του Cs^+ δεν επηρεάζεται από την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ για τα διαλύματα μικρών συγκεντρώσεων (0.5xCEC). Διαφοροποίηση παρατηρείται μόνο σε υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλυμάτων (1xCEC) στις οποίες η ρόφηση του Cs^+ παρουσιάζει μικρή αύξηση μετά την επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία-γ. Η αντίδραση της ιοντοανταλλαγής Cs^+/Na^+ φτάνει σε ισορροπία σε μικρότερο χρονικό διάστημα σε σύγκριση με την αντίδραση ιοντοανταλλαγής $\text{Sr}^{2+}/\text{Na}^+$. Η διαφορά του χρόνου ισορροπίας για τα ιο-

ντα Cs^+ (ιοντική ακτίνα 1,67 Å) και Sr^{2+} (ιοντική ακτίνα 1,12 Å) θεωρείται δικαιολογημένη εφόσον οι ενυδατωμένες μορφές των ιόντων αυτών είναι 3,29 και 4,12 Å αντίστοιχα. Το μικρότερο ιόν του Sr^{2+} παρουσιάζει υψηλότερο δυναμικό ιονισμού (φορτίο:ιοντική ακτίνα) σε σχέση με το ιόν Cs^+ , αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να σχηματίζει ένα μεγαλύτερο «κέλυφος» νερού γύρω του σε υδατικό διάλυμα. Το μεγαλύτερο ενυδατωμένο ιόν του Sr^{2+} χρειάζεται περισσότερο χρόνο ώστε να φτάσει στις ανταλλάξιμες θέσεις εντός του κρυσταλλικού πλέγματος σε σύγκριση με το μικρότερο ενυδατωμένο ιόν Cs^+ . Ο περισσότερος χρόνος δεν οφείλεται μόνο στο μέγεθος του ιόντος αλλά και στη δυσκολία να αποχωριστεί το «κέλυφος» ενυδάτωσης σε ανταλλάξιμες θέσεις στις οποίες είναι αναγκαία προϋπόθεση ώστε να καταληφθούν από το ιόν (Nightigale 1959, Koyama and Takeuchi 1977).

Η δέσμευση του Sr^{2+} μειώνεται για τον επεξεργασμένο κλινοπτιλόλιθο με ακτινοβολία ηλεκτρονίων και ακτινοβολία-γ. Οι μεταβολές στη ρόφηση του Sr^{2+} φαίνονται και στο διάγραμμα ρόφησης σε σχέση με το χρόνο στο οποίο παρατηρείται αλλαγή στο ρυθμό ρόφησης του Sr^{2+} (βραδεία ρόφηση). Συνεπώς η επεξεργασία του κλινοπτιλολίθου με ακτινοβολία ηλεκτρονίων, αλλά και ακτινοβολία-γ έχει επιφέρει πιθανόν μεταβολές στη κρυσταλλική δομή του υλικού οι οποίες επηρεάζουν τη ρόφηση των ιόντων Sr^{2+} αλλά όχι τη ρόφηση των ιόντων Cs^+ . Παρόμοια συμπεράσματα προκύπτουν και από τα πειράματα με μικτά διαλύματα Cs^+ - Sr^{2+} .

Επιπλέον του φαινομένου της ιοντοανταλλαγής, η οποία είναι και η κύρια διεργασία, υπάρχουν και άλλες φυσικο-χημικές διεργασίες που μπορούν να επηρεάσουν την ρόφηση κατιόντων όπως η επικάλυψη στο μεσοπορώδες και μακροπορώδες (διάμετρος πόρων >20 Å) του στερεού καθώς και στις «ασυνέχειες» των επιφανειών των κόκκων. Η επικάλυψη διαφόρων ενώσεων (για παράδειγμα οξειδία των μετάλλων) στην επιφάνεια των κόκκων είναι δυνατόν να εμποδίσει το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής. Οι ενώσεις οι οποίες καθιζάνουν εμποδίζουν τα ιόντα να φτάσουν στο μικροπορώδες του κρυστάλλου (διάμετρος πόρων <20 Å) και μειώνεται η δράση του φαινομένου της ιοντοανταλλαγής (Misaelides et al. 1995). Τα φαινόμενα αυτά πρέπει να ληφθούν υπόψη ώστε να υπάρξει κατανόηση των μεταβολών που παρατηρούνται από την τροποποίηση των δειγμάτων με ακτινοβολία.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να ευχαριστήσουν το Ι.Κ.Υ. για την οικονομική του υποστήριξη μέσω του προγράμματος 34/2000-01.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Ames L.L., 1960, The cation sieve properties of clinoptilolite, *American Mineralogy* 45, 689-700.
- Allietti, A., Gottardi, G., Poppi, L., 1974, The heat behaviour of the cation exchanged zeolites with heulandite structure., *Tsch. Min. Pet. Mitt.*, 21, 291-298.
- Alberti A., 1975, The crystal structure of two clinoptilolites, *Tsch. Min. Pet. Mitt.*, 22, 25-37.
- Banfield J.F. and Barker W.W., 1998, Low-temperature alteration in tuffs from Yucca Mountain, Nevada, *Clays and Clay Minerals*, 46, 27-37.
- Bish D., 1990, Long-term thermal stability of clinoptilolite: The development of a "B" phase, *European Journal of Mineralogy*, 2, 771-777.
- Bish D., 1993, Thermal behavior of natural zeolites, In: Ming D.W., Mumpton F.A. (Eds), *Zeolites'93*, New York, Int. Comm. Natural Zeolites 259-269pp.
- Bish D. L. and Carey J.W., 2001, Thermal Behavior of Natural Zeolites, In: Bish D., Ming D.W. (Eds) *Natural zeolites: properties applications and uses. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 45, MSA Washington, 403pp.
- Boles, J.R., 1972, Composition, optical properties, cell dimensions and thermal stability of some heulandite group zeolites, *Am.Mineral.* 57, 1463-1493.
- Christidis G.E, Moraetis D., Keheyan E., Akhalbedashvili L., Kekelidze N., Gevorkyan R., Yeritsyan H., Sargsyan H., 2003, Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece, *Applied Clay Science* 24, 79-91
- Chiphera S.J., Bish D.L., 1997, Equilibrium modeling of clinoptilolite-analcime equilibria at Yucca Mountain, Nevada, USA, *Clays and Clay Minerals*, 45, 226-239.

- Faghihian H., Ghannadi M., Marageh Kazemian H., 1999, The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium and strontium from nuclear wastewater and Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} from municipal wastewater, *Applied radiation and isotopes* 50, p. 655-660
- Filipidis A. and Kassoli-Fournaraki A., 2000, Environmental uses of natural zeolites from Evros district, Thrace, Greece, 5th Int. Conf. On Environmental Pollution, *Thessaloniki Proc.* 149-155.
- Hagiwara Z. and Uchida M., 1978, Ion-exchange reactions of processed zeolite and its applications to the removal of ammonia-nitrogen in wastes. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural zeolites: Occurrence Properties and Use*, New York, Pergamon Oxford, 463-470pp.
- Inglezakis V.J. Zorpas A.A., Loizidou D., Grigoropoulou H.P. 2003, Simultaneous removal of metals Cu^{2+} , Fe^{3+} , and Cr^{3+} with anions SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} using clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 167-171.
- Inglezakis V.J., Grigoropoulou H.P., 2003, Modeling of ion exchange of Pb^{2+} in fixed beds of clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 61, 273-282
- Kantiranis N., Filipidis A., Mouhtaris Th., Charistos D., Kassoli-Fournaraki A., Tsirambidis A., 2002, The uptake ability of the Greek natural zeolites. *Zeolite'02, 6th Int. Conf. Natural Zeolites, Thessaloniki Jun. 02 Ext. Abs.*, 155-156
- Komarneni S., Palau G.L., Pillay K.K.S., 1983 Radiation effects on a zeolite ion exchanger and a pollucite, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 4, 335-338
- Koyama K. and Takeuchi Y., 1977, Clinoptilolite: the distribution of potassium atoms and its role in thermal stability. *Z. Kristallogr.* 145, 216-239.
- Loizidou M., 1982, *Ion Exchange of Lead and Cadmium with the Sodium and Ammonium forms of Some Natural Zeolites*, Phd Thesis, City University, London, Great Britain.
- Mercer, B.W., and Ames, L.L., 1978, Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural Zeolites: Occurrence, Properties, Use*. Pergamon, Oxford, 451-462pp.
- Misaelides P., Godelitsas A., Filipidis A., 1995, The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions, *Fresenius Environmental Bulletin*, 4, 227-231
- Misaelides P. and Godelitsas A., 1995, Removal of heavy metals from aqueous solutions using pretreated natural zeolitic materials, The case of Mercury (II). *Toxicological and Environmental Chemistry*, 51, 21-29
- Misaelides P., Godelitsas A., Filipidis A., Charistos D., Anousis I., 1995, Thorium and uranium uptake by natural zeolitic materials. *The Science of the Total Environment* 173/174, 237-246
- Misaelides P., Godelitsas A., Charistos V., Ioannou D., Charistos D., 1994, Heavy metal uptake by zeoliferous rocks from Metaxades, Thrace, Greece: An exploratory study. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles* 183, 159-166
- Mumpton F. A., 1981, Utilization of natural zeolites, *Reviews in Mineralogy*, 4, 177-204.
- Mumpton F. A., 1960, Clinoptilolite redefined, *The American Mineralogist*, 45, 351-369.
- Nightingale E.R., 1959, Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions, *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1381-1387
- Nilchi A., Khanchi A., Ghanadi Maragheh M., Bagheri A., 2003, Investigation of the resistance of some naturally occurring and synthetic inorganic ion exchangers against gamma radiation, *Radiation Physics and Chemistry* 66 167-177.
- Pabalan T. and Bertetti F.P., 2001, Cation-Exchange Properties of Natural Zeolites, In: Bish D., Ming D.W. (Eds) *Natural zeolites: properties applications and uses. Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 45, MSA Washington, 475pp.
- Pansini M., Collela C., Caputo D., Gennaro M., Langella A., 1996, Evaluation of phillipsite as cation exchanger in lead removal from water, *Microporous Materials* 5, 357-364
- Petrosov I. Kh., and Sadoyan A. A., 1998, New Zeolite Deposits Spread in Armenia. *Proceedings of Armenian National Academy, Earth Sciences*, II, 3, 39 (in Russian).
- Rajec P., Macasek F., Feder M., Misaelides P., Samajova E., 1998, Sorption of caesium and strontium on clinoptilolite- and mordenite-containing sedimentary rocks, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 229 (1-2), 49-55
- Semmens M. J. and Seyfarth M 1978, The selectivity of clinoptilolite for certain heavy metals. In: Sand, L.B., Mumpton, F.A. (Eds.), *Natural zeolites: Occurrence Properties and Use*, New York, Pergamon Oxford, 517-526pp.
- Sikalidis, C.A., 1998, Heavy metals and toxic elements removal from contaminated waters by clay minerals and zeolite bearing rocks, *Fourth Int. Conf. on Environmental Pollution Thessaloniki Proc.*, 102-110
- Symeopoulos B., Soupioni M., Misaelides P., Godelitsas A., Barbayiannis N., 1996, Neodymium sorption by clay minerals and zeoliferous rocks, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry Letters*, 212, 421-429

- Valcke, E., Engels, B., Cremers, A., 1997, The use of zeolites as amendments in radiocaesium- and radiostrontium- contaminated soils: A soil-chemical approach. Part I: Cs-K exchange in clinoptilolite and mordenite. *Zeolites*, 18, 205-211.
- Valcke E., Engels B. Cremers A. 1997, The use of zeolites as amendments in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils: A soil chemical approach. Part II: Sr-Ca exchange in clinoptilolite and mordenite and Zeolite A, *Zeolites*, 18, 212-217.
- Vaniman D.T., Chipera S.J., Bish D.J., Carey J.W., Levy S.S., 2001, Quantification of unsaturated-zone alteration and cation exchange in zeolitized tuffs at Yucca Mountain, Nevada, USA, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65, 3409-3433.

ABSTRACT

STUDY OF CESIUM AND STRONTIUM UPTAKE BY ELECTRON AND GAMMA IRRADIATED CLINOPTILOLITE

D. Moraetis, G. Christidis, Y. Keheyan² L. Akhalbedashvili³, N. Kekelidze³, R. Gerokyan⁴, H. Yeritsyan⁵, H. Sargsyan⁵

¹ Department of Mineral Resources Engineering, Technical University of Crete, 73100 Chania, Greece

² Institute of Nuclear Chemistry, CNR, Monterotondo Scalo, Rome 00016, Italy

³ Department of Physics, Tbilisi State University, P.O. Box 380028, Chavchavadze ave. 1, Tbilisi, Georgia

⁴ Department of Mineralogy and Petrography, Yerevan State University, Alek Manukyan Str. 1, 375025 Yerevan, Armenia

⁵ Solid State Radiation Physics Department, Yerevan Physics Institute, Alikhanyan Bros. St. 2, 375036 Yerevan, Armenia

Clinoptilolite is widely known for their uses especially in environmental applications. They have been utilized in nuclear wastewater treatment and in land restoration. Irradiation emitted by nuclear liquid waste includes α , β and γ radiation. Irradiated clinoptilolite may exhibit crystal changes which affect the sorption of Cs^+ and Sr^{2+} . Sorption experiments with Cs^+ and Sr^{2+} were carried out separately. Solutions containing various concentrations of each element were brought in contact with untreated or irradiated (electron irradiation 10^{14} – 10^{15} e/cm² and γ -irradiation 70 Mrad) Armenian clinoptilolite. Additional experiments were carried out with solutions containing both Sr and Cs in varying proportions (75/25%, 50/50%, 25/75%) and concentrations (0.5 x CEC and 2x CEC). The later types of experiments were contacted with untreated and irradiated Armenian clinoptilolite (γ -irradiation 70 Mrad, electron irradiation 10^{14} e/cm²).

In solutions containing one ion (either Sr^{2+} or Cs^+), there is a slight increase of Cs^+ uptake in the highest loadings of Cs (2x CEC, 1x CEC) for the γ -irradiated material. Electron Irradiation (10^{15} e/cm²) has not affected the sorption of Cs^+ . Clinoptilolite treated with γ -irradiation exhibits decrease in Sr^{2+} uptake and, equilibrium is attained at a significantly greater reaction time, especially when compared to Cs^+ .

In binary solutions (Sr^{2+} - Cs^+), clinoptilolite absorbs larger amounts of Cs^+ compare to Sr^{2+} and Cs^+ uptake is instant compare to Sr^{2+} where a delay is observed. There is a decrease in Sr^{2+} sorption and an apparent delay in attaining equilibrium after γ -irradiation. The same effects have been observed in the sorption of Sr^{2+} after electron irradiation. Cs^+ uptake has not been affected after clinoptilolite treatment with electron irradiation and γ -irradiation.