

Hoofdstuk V

Sorptie-eigenschappen van sedimenten

door

A. BASTIN en M. MEEUSSEN

Het doel van dit werk is gegevens te verzamelen over de sorptie van bepaalde radioisotopen op natuurlijke bodemsedimenten van Schelde en Noordzee. Hiertoe worden vooral de capaciteit Q van de sedimenten en de distributiecoëfficiënten K_d van bepaalde ionen gebruikt. Met de term sorptie is hier elke reactie tussen het sediment en de radioactieve oplossing bedoeld, hij omvat dus zowel absorptie- als adsorptie-reacties. De hoeveelheid van een bepaalde radioactieve stof die door sedimenten kan opgenomen worden, hangt niet alleen van de fysische en scheikundige eigenschappen van het ion en het sediment af, maar ook van tal van omgevingsfactoren. Voor radionucliden in de kationvorm, wat meest voorkomt, zijn de sorptie aan de sedimenten en de uitwisselingsevenwichten tussen sediment en water van groot belang.

Ongeveer honderd bodemonmonsters van het duizendpuntennet werden onderzocht. Hun sorptie-eigenschappen ten overstaan van caesium, cobalt, cadmium, strontium, mangaan en zink werden bestudeerd. De volgende waarden werden bepaald : de capaciteit tegenover een 1 N oplossing en de distributiecoëfficiënt in zeewater tegenover hetzelfde ion in tracer hoeveelheden. Voor deze bepalingen gebruikten we altijd radioactieve tracers n.l. Cs 137, Cs 134, Co 60, Cd 109, Mn 54, Sr 85 en Zn 65.

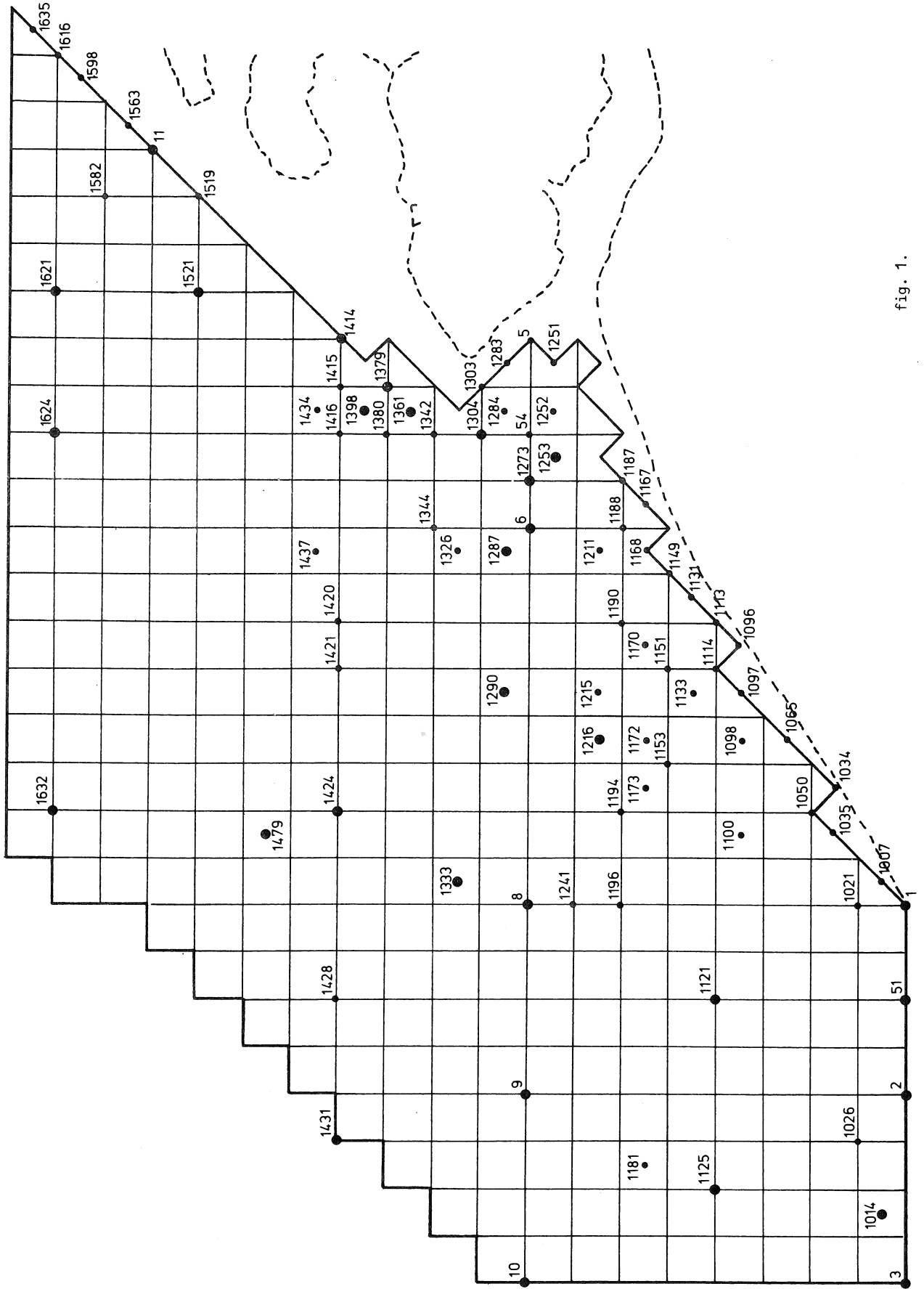


fig. 1.

Figuur 1 toont de onderzochte monsters en hun plaats in het duizendpuntennet. De meeste sedimenten komen van plaatsen dicht tegen de kust omdat we in het begin vooral klei- en siltmonsters hebben bestudeerd wier eigenschappen veel sterker uitgesproken zijn dan die der zandige monsters. Slechts later hebben we ook deze laatsten in het onderzoek opgenomen om een beter beeld van de veranderingen over het gaanse meetnet te bekomen.

Behandeling van de sedimenten

De monsters werden, minstens gedurende een week, gedroogd bij een temperatuur van 50°C . Daarna worden ze in een mortier fijngemalen. Van een deel van het monster werd de fractie $< 150\ \mu$ door droge zifting verkregen, van een ander deel de fractie $< 300\ \mu$. Beide fracties zullen onderzocht worden bij de bepaling van de capaciteit en de distributiecoëfficiënten. Het zeewater werd gefilterd onmiddellijk na het binnenkomen en telkens juist voor het gebruik in de proeven.

De capaciteitsbepaling van de sedimenten

De capaciteit geeft de potentiële sorptie-eigenschappen van het sediment aan. De bepalingen werden gedaan met oplossingen van $1\ \text{N}$.

Ongeveer $0,2\ \text{g}$ sediment werd afgewogen in een proefbuisje. Door wassen met gedemineraliseerd water worden de ionen in overmaat verwijderd. Hiertoe werden $\pm 5\ \text{ml}$ water toegevoegd, het proefbuisje werd terdege gedurende een tiental minuten geschud en dan gecentrifugeerd. De bovenstaande oplossing werd afgegoten. Dit werd herhaald tot het waswater chloride vrij was. Nu werd een oplossing van CsCl ($5\ \text{ml}\ 1\ \text{N}$) toegevoegd die vooraf gemerkt was met $\text{Cs}\ 137$. Na goed mengen werd het proefbuisje gedurende ten minste vier uur geschud. Dan volgt centrifugatie en afgieten van de bovenstaande oplossing. Dit werd not tweemaal herhaald. Er werd voor gezorgd dat er minstens twintig maal de capaciteit van het monster in de vloeibare fase aanwezig was. Het teveel aan CsCl in het monster werd weggewassen met $5\ \text{ml}$ porties van ethanol $95\ \%$. Schudden en centrifugeren tot de bovenstaande oplossing chloride

vrij is. De buitenkant van het proefbuisje werd gewassen in verdund HCl en gespoeld in gedemineraliseerd water.

Na droging werd het proefbuisje geteld in een NaI-scintillatieteller met putkristal. Ook de beginoplossing werd in hetzelfde kristal en met dezelfde telopstelling gemeten.

De capaciteit wordt uitgedrukt in milliëquivalenten per gram :

$$Q = \frac{\text{monster : tellen per minuut en per gram}}{\text{oplossing : tellen per minuut en per meq.}}$$

Figuren 2, 3, 4, 5 en 6 geven de capaciteit Q van de monsters t.o.v. de verschillende elementen. Meestal werd de capaciteit bepaald met de fractie $< 150 \mu$. Voor sommige zandige monsters waren we verplicht de fractie $< 300 \mu$ te gebruiken omdat er anders niet genoeg materiaal overbleef. Deze laatsten hebben meestal veel lagere capaciteitswaarden.

Bij onderlinge vergelijking van de capaciteitswaarden voor al de monsters kunnen we ze als volgt rangschikken :

$$\text{Sr} > \text{Mn} \gg \text{Co} > \text{Cd} \gg \text{Cs} .$$

Er is een duidelijk verschil tussen de een- en de twee-waardige radio-isotopen in hun capaciteiten. Waar bij Cs, Co en Cd de capaciteiten van zandige monsters klein zijn ($< 0,1$ meq/g), bij Sr $< 0,5$, blijven ze voor alle monsters bij Mn $> 0,6$ meq/g.

Dit wijst er op dat bij mangaan zeker een ander verschijnsel dan ionenuitwisseling optreedt. Bij cobalt vinden we de grootste relatieve spreiding van de capaciteitswaarden en bij caesium vinden we de kleinste verschillen.

Deze capaciteitswaarden geven geen juist beeld van wat er zich op de zeebodem afspeelt. Ze geven enkel de mogelijkheid aan van de evenwichten tussen sediment en oplossing onder extreme omstandigheden (1 N oplossing).

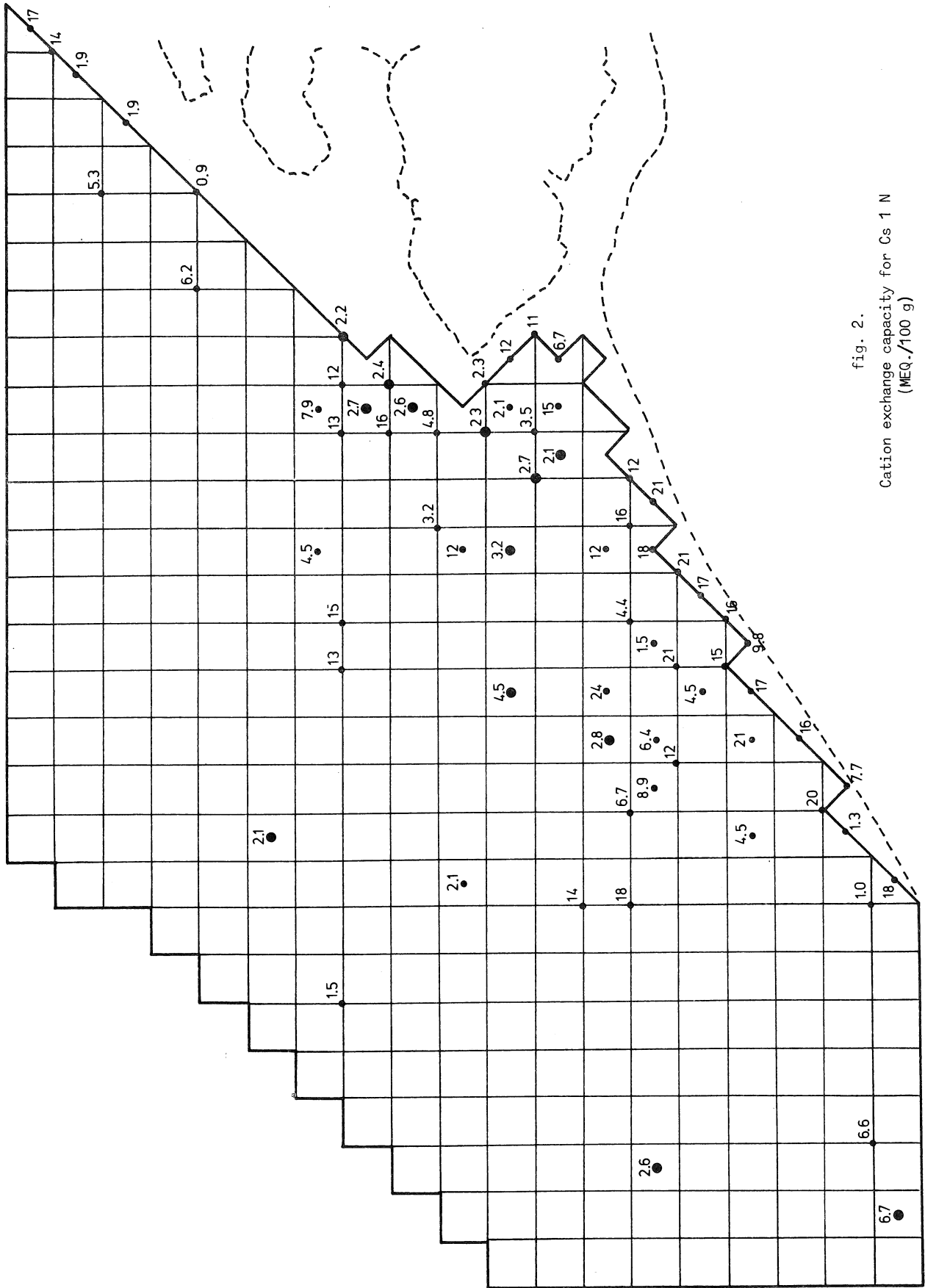


fig. 2.
Cation exchange capacity for Cs 137
(MEQ./100 g)

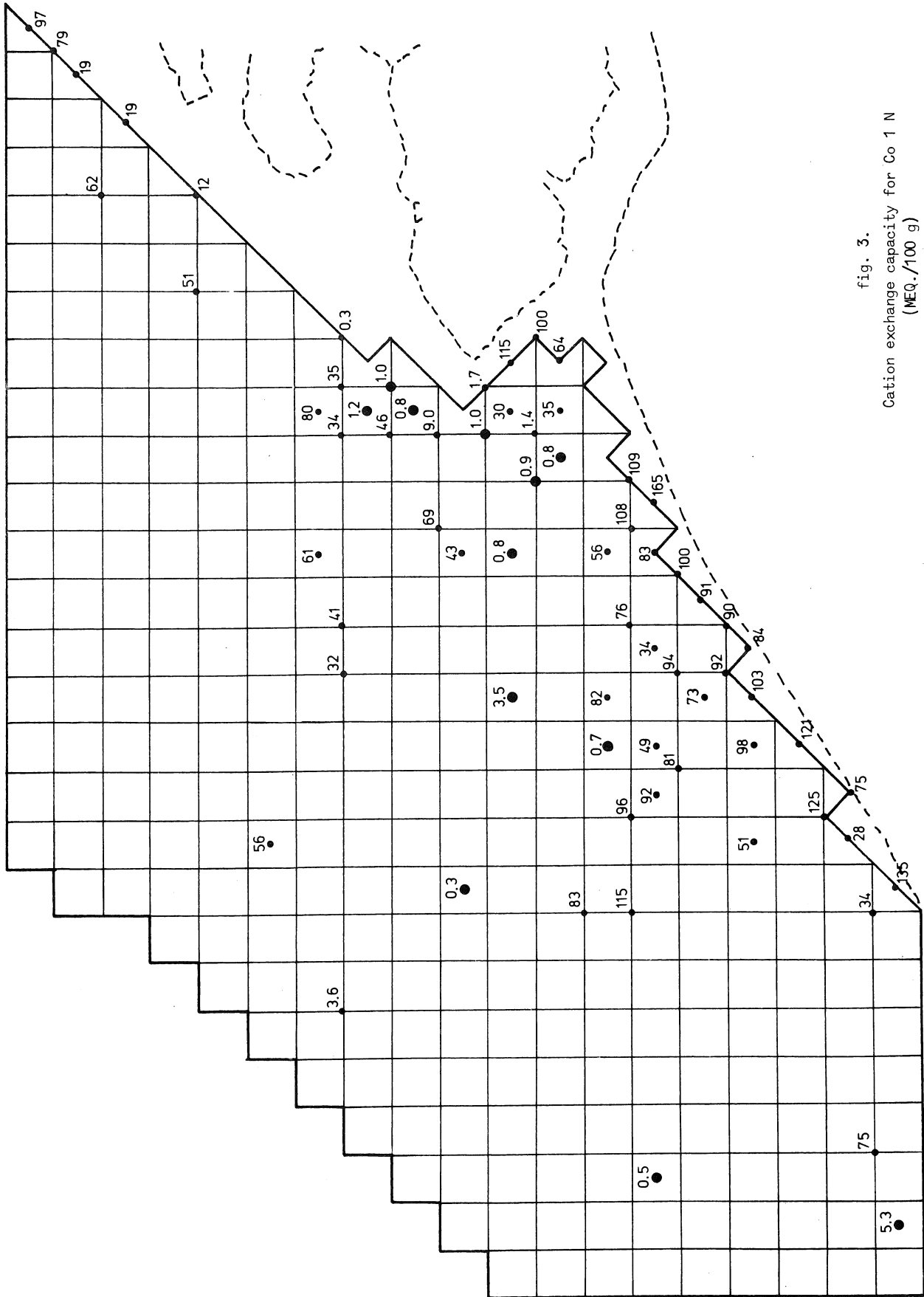


fig. 3.
Cation exchange capacity for Co 1 N
(MEQ./100 g)

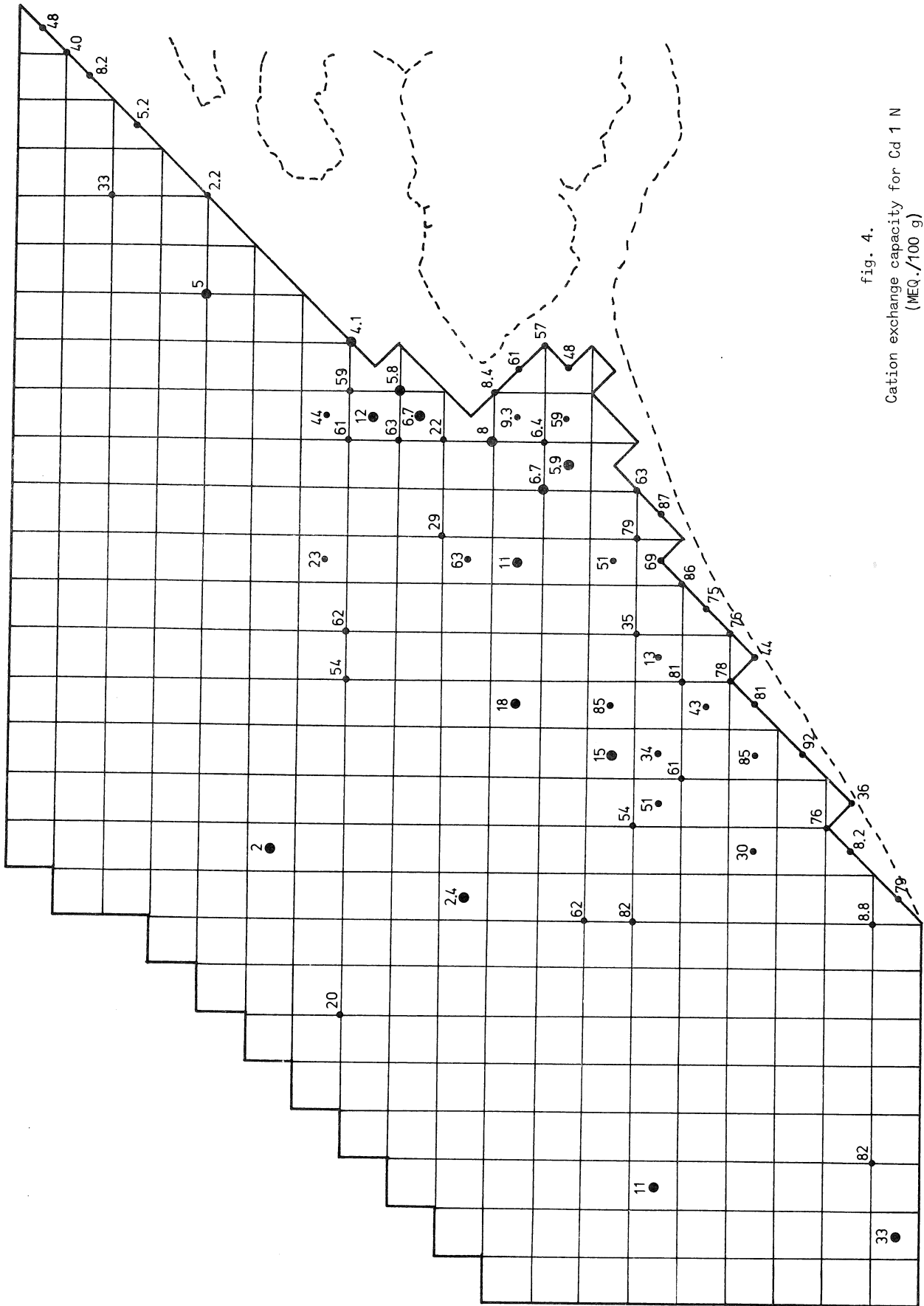


fig. 4.
Cation exchange capacity for Cd 1 N
(MEQ./100 g)

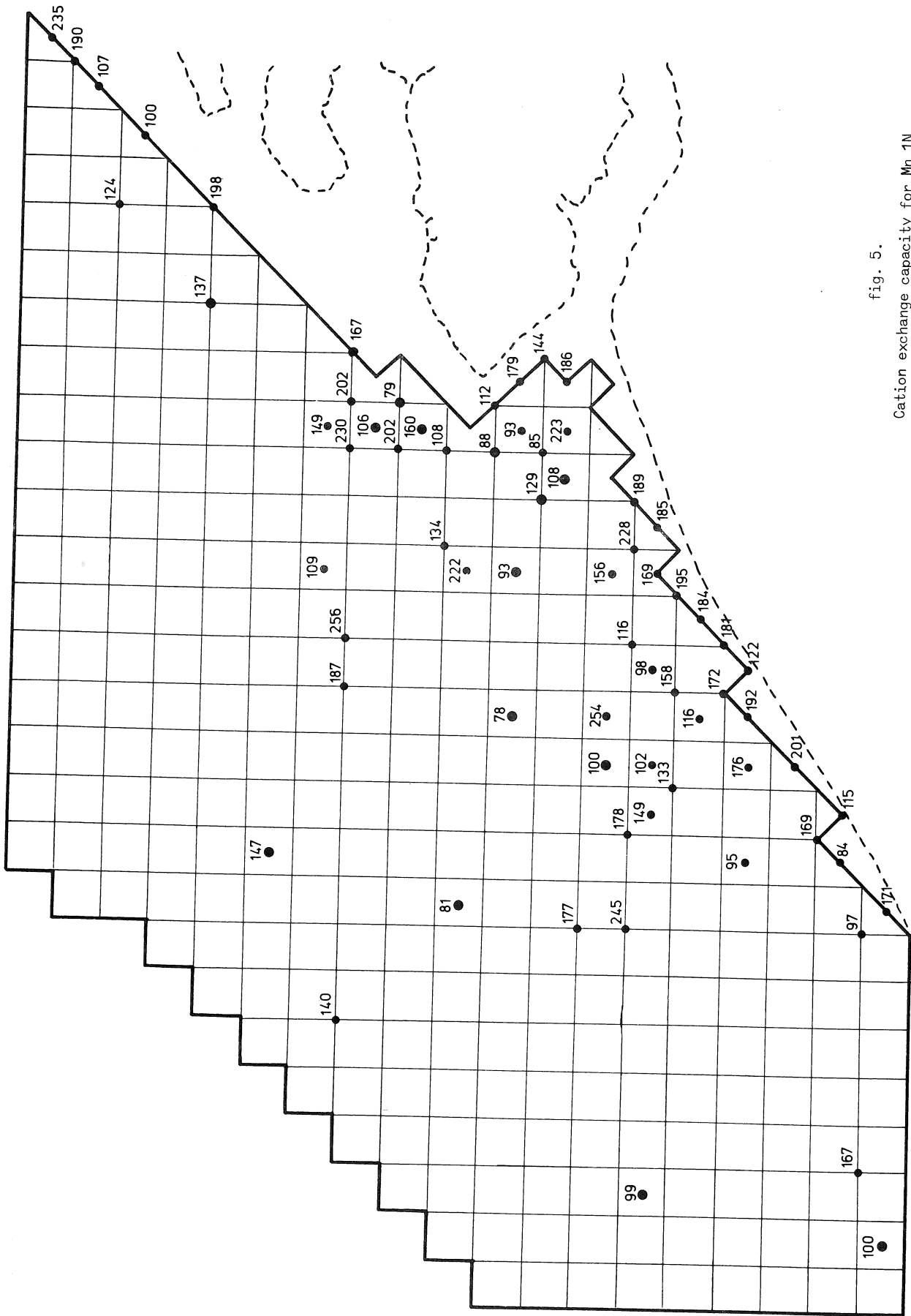


fig. 5.
Cation exchange capacity for Mn 1N
(MEQ./100 g)

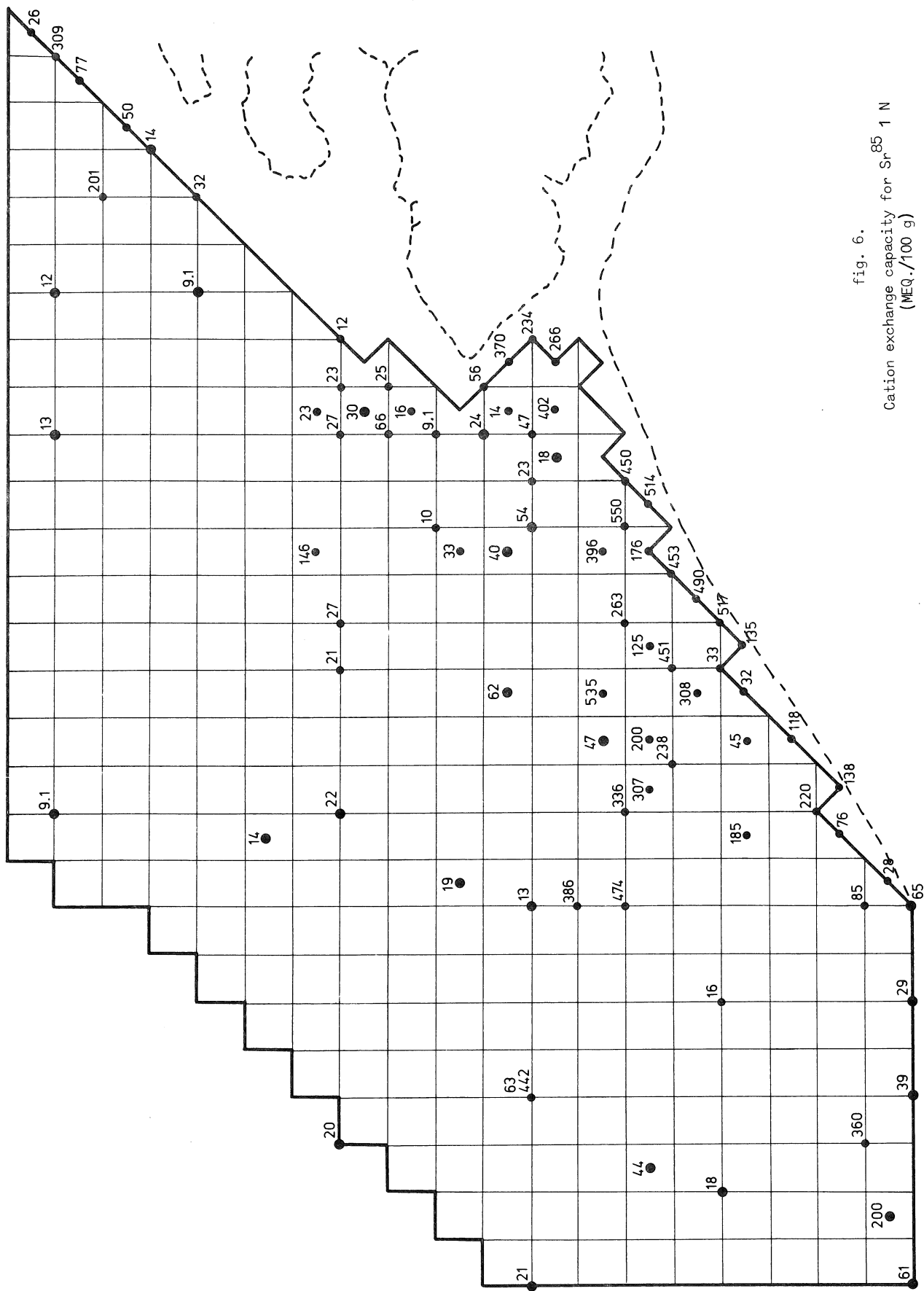


fig. 6.
 Cation exchange capacity for Sr^{85} 1 N
 (MEQ./100 g)

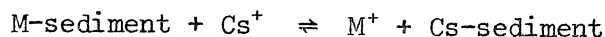
Bepaling van de distributiecoëfficiënten K_d

De distributiecoëfficiënten geven de verhouding weer bij evenwicht van de concentratie in de vaste fase en in de floeibare fase.

$$K_d = \frac{\text{Conc. in het sediment}}{\text{Conc. in de oplossing}} = \frac{C_0 - C_e}{C_e}$$

waar C_e is de concentratie bij evenwicht in de oplossing en C_0 is de concentratie bij het begin in de oplossing.

Voor de uitwisseling van eenwaardige kationen kunnen we schrijven :



De evenwichtsconstante wordt dan :

$$K_M^{Cs} = \frac{[M^+][Cs\text{-sed.}]}{[M\text{-sed.}][Cs^+]} = \frac{K_{dCs}}{K_{dM}}$$

In zeewater en rivierwater zijn verschillende soorten andere ionen in overmaat aanwezig en hun concentraties op de uitwisselende plaatsen van het sediment zijn meestal onbekend. Toch zal voor radionucliden in tracer hoeveelheden, de fractie van de uitwisselbare plaatsen die zij bezetten uiterst gering zijn. Dus mogen we in de voorgaande vergelijking $[M^+]$ en $[M\text{-sed.}]$ als constanten beschouwen en kunnen we schrijven :

$$K_M^{Cs} = \frac{[Cs\text{-sed.}]}{[Cs^+]} = K_{dCs}$$

En dit alleen als caesium slechts in tracer-hoeveelheden aanwezig is. In dat geval geschrijft de distributiecoëfficiënt het evenwicht. Maar dit geldt slechts voor dit bepaald sediment in water met die bepaalde samenstelling.

Werkwijze

Een bepaalde hoeveelheid (0,1 g) sediment werd met 20 ml zeewater voorzien van tracer geschud. Hiervoor gebruikten we potjes van 30 ml . Na een bepaalde schudtijd werd het potje gecentrifugeerd of lieten we het een ganse nacht bezinken. Van de bovenstaande

vloeistof werd een gedeelte (1 tot 5 ml) afgepipeteerd en geteld. Dit werd herhaald tot de K_d -waarde constant bleef; wat meestal na een zevental dagen het geval was.

$$K_d = \left(\frac{\text{Beginactiviteit in de oplossing}}{\text{Eindactiviteit in de oplossing}} - 1 \right) \left(\frac{V}{g} \right) .$$

Figuren 7, 8, 9, 10 en 11 geven de gevonden waarden voor de K_d . Zij geven een beter beeld van wat er gebeurd bij contact tussen het zeewater en het sediment. Zij werden bepaald in zeewater en ten overstaan van het element in tracer-hoeveelheden. Als we de distributiecoëfficiënten van de verschillende radioisotopen vergelijken krijgen we het volgende beeld :

$$\text{Zn} \gg \text{Co} \geq \text{Cs} \gg \text{Mn} \approx \text{Cd} \gg \text{Sr} .$$

De K_d is altijd kleiner dan 10 voor strontium. Bij al de anderen vinden we kleine K_d -waarden voor zandige monsters ($K_d < 50$ voor Co, Cs, Mn en Cd; $K < 300$ voor Zn), terwijl bij klei en siltrijke sedimenten deze waarden toenemen tot 100 voor Mn en Cd, tot 600 voor Co en Cs en tot 5000 voor Zn. Gezien het beperkt aantal monsters en de grote verschillen in de bodemstructuur, blijft het onmogelijk om gebieden van gelijke K_d op de kaarten aan te geven. Daarom geven we op de kaartjes de gevonden waarden voor elk onderzocht punt.

Een andere methode voor het bepalen van de K_d was de bezinkingsmethode [Duursma (1970)]. Proeven uitgevoerd op deze manier gaven steeds kleinere K_d -waarden aan dan deze bepaald door schudden. Een te snelle bezinking van het slib en daardoor geen volledig evenwicht is hier waarschijnlijk de oorzaak van. Alhoewel deze bepalingswijze misschien het best sommige processen in de natuur volgt, werd er toch van afgezien omdat de resultaten een te grote spreiding hadden wegens invloed van korrelgrootte, bezinkingshoogte en manier van inbrengen van het sediment.

Wanneer we de gemeten waarden voor capaciteit en K_d vergelijken voor éénzelfde ion, dan zien we dat enkel bij Cs en Cd (fig. 12 en 13) er een zeker verband wordt gevonden tussen beide grootheden. Bij

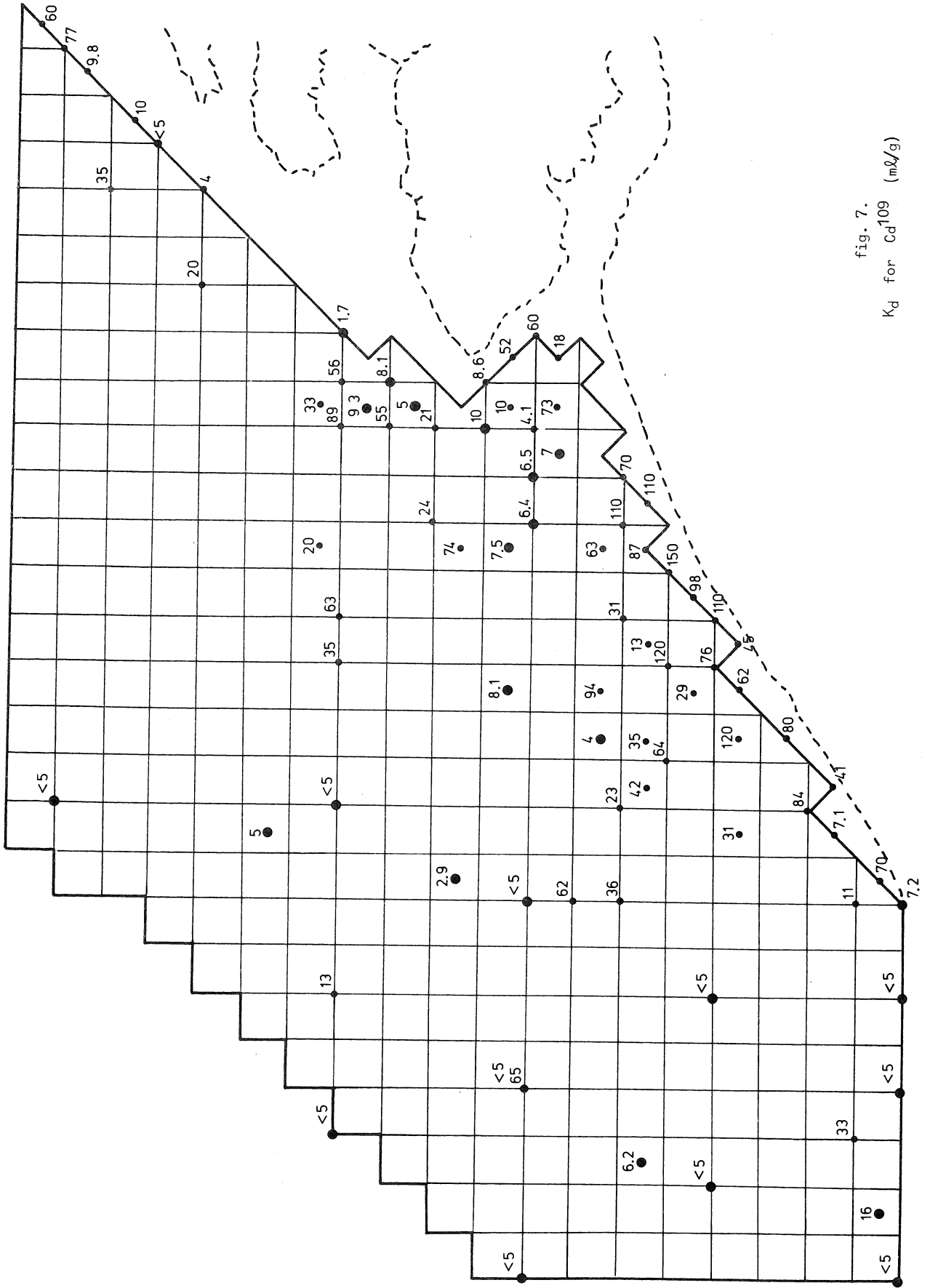


fig. 7.
 K_d for Cd^{109} (mL/g)

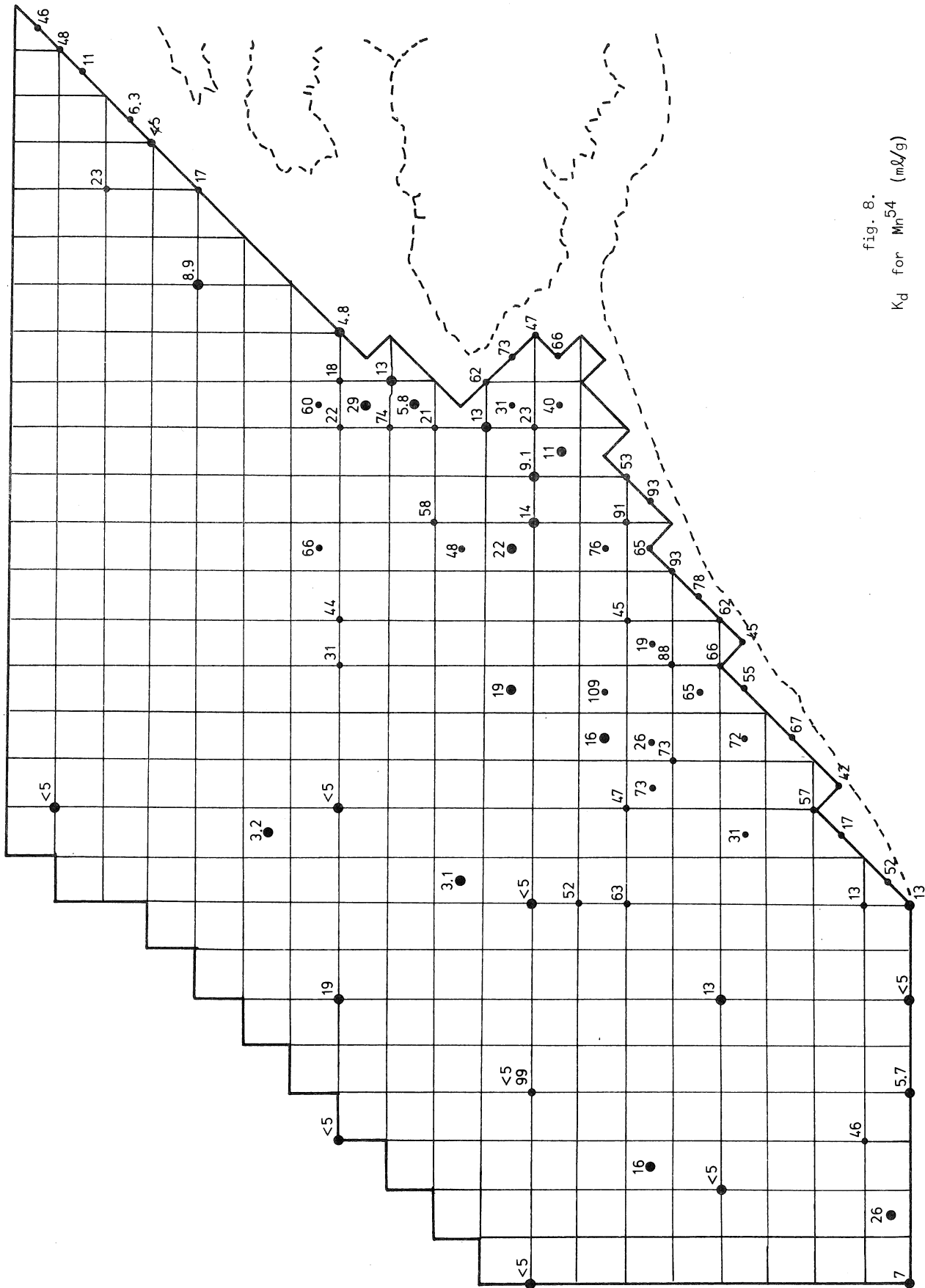


fig. 8.
K_d for Mn⁵⁴ (mL/g)

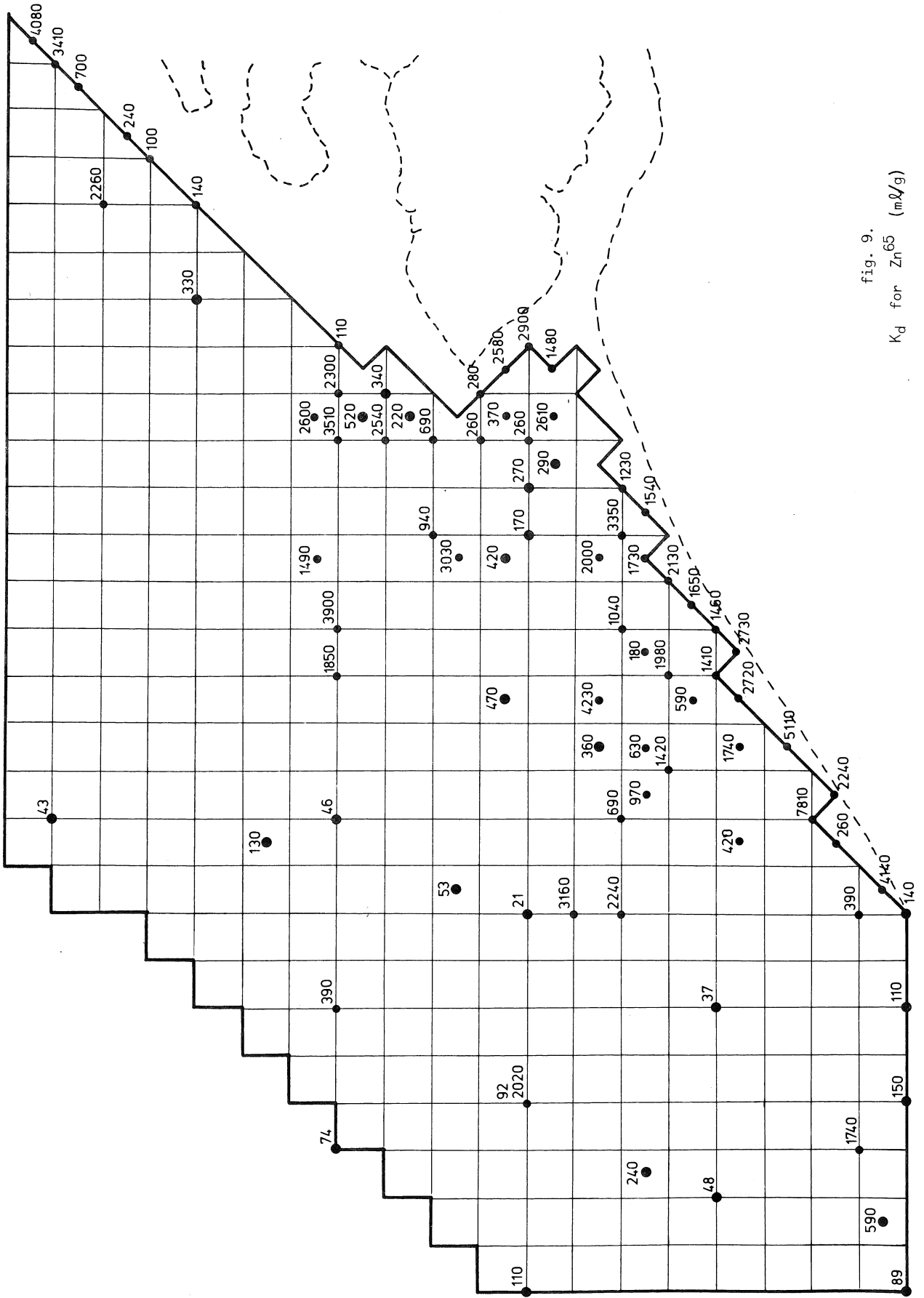


fig. 9.
K_d for Zn⁶⁵ (mR/g)

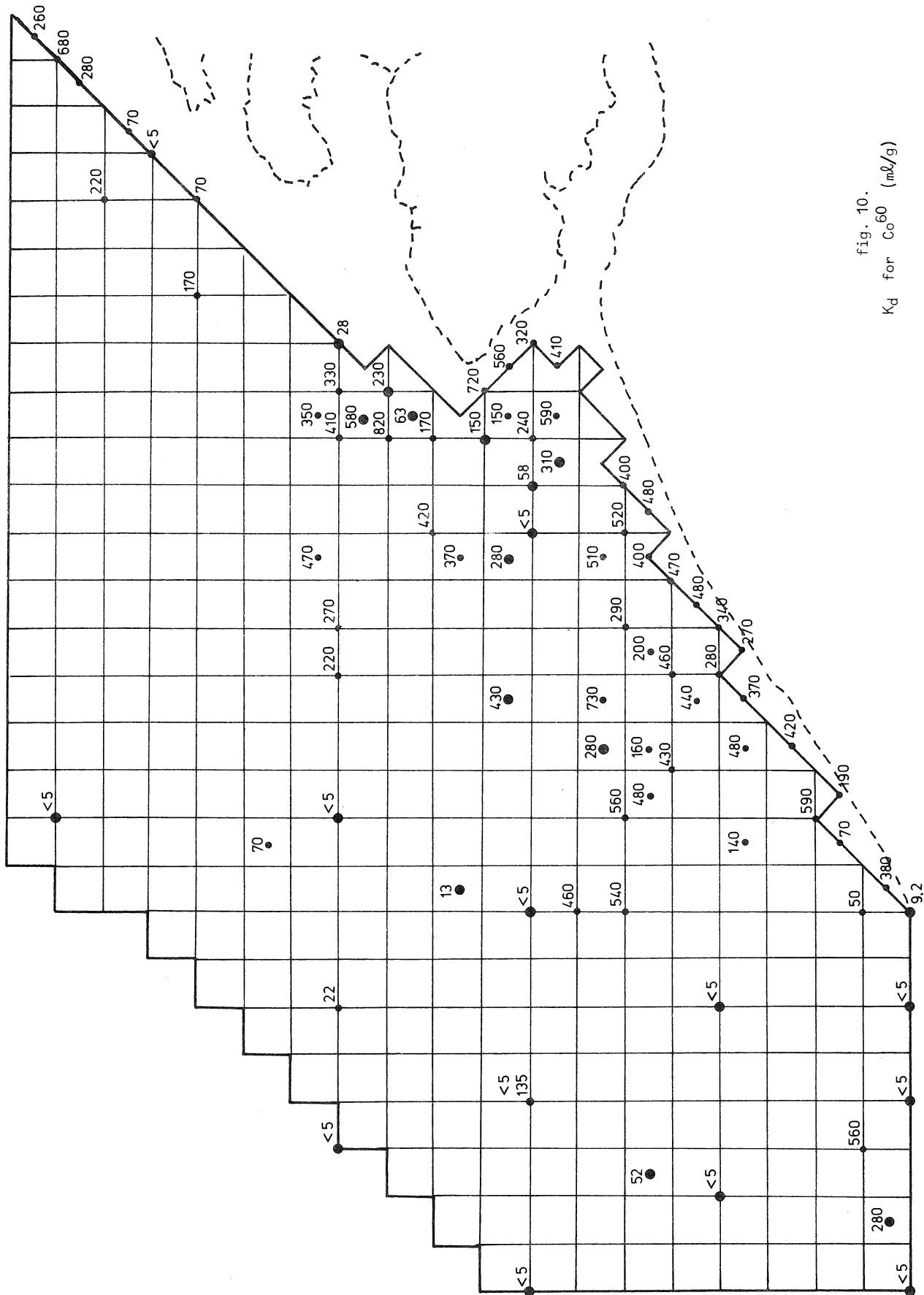


fig. 10.
 K_d for Co^{60} (mL/g)

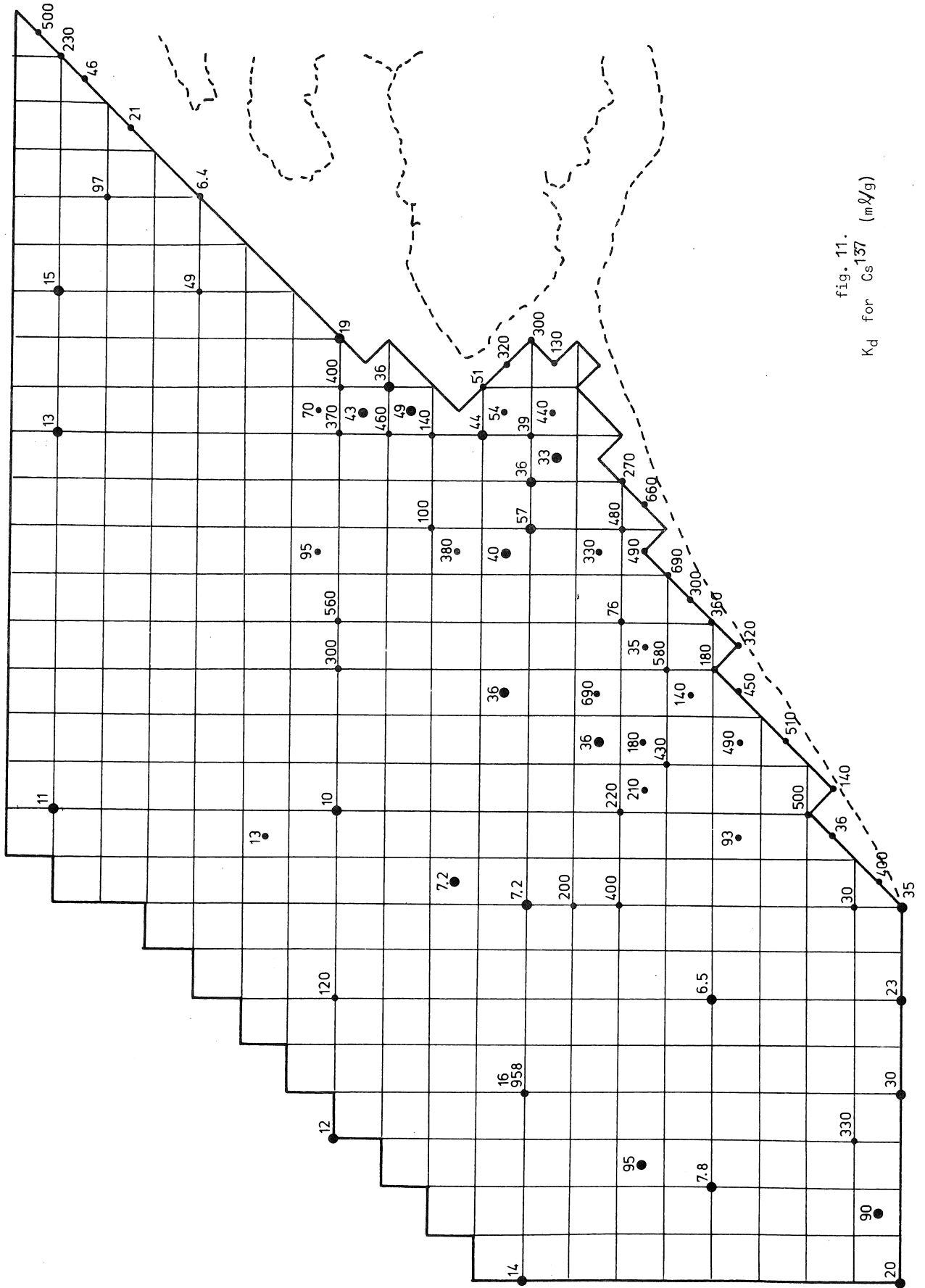


fig. 11.
 K_d for Cs^{137} (m ℓ /g)

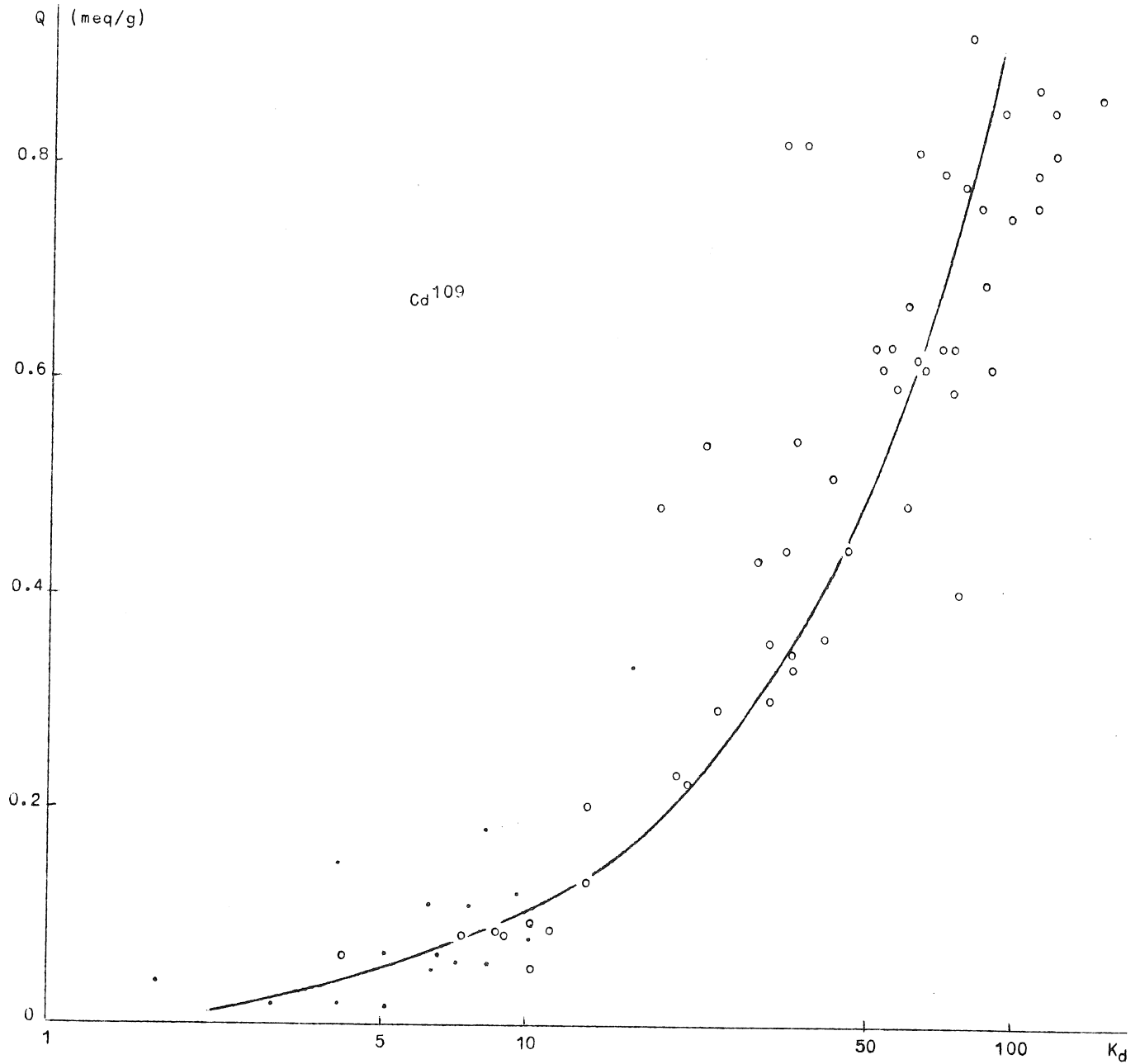


fig. 12.

Co en Mn schijnt er werkelijk geen verband te bestaan (fig. 14 en 15). Onderzoekingen door Duursma op bodemonsters van over gans de wereld leiden tot hetzelfde resultaat voor wat Cs betreft. Ook voor

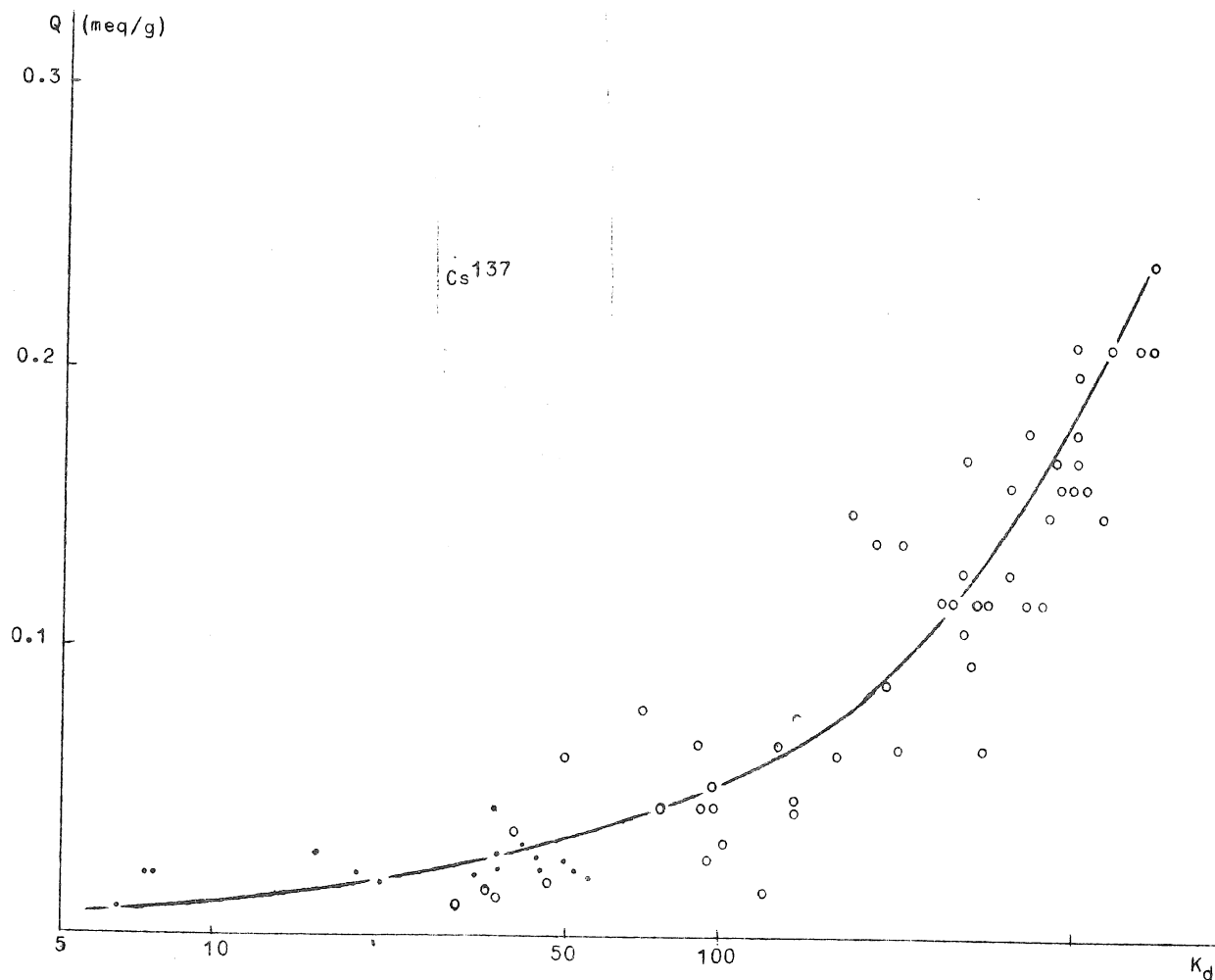


fig. 13.

Zn vinden zij een verband. Het element Cd werd door Duursma niet onderzocht.

We vinden ook dat er een zekere correlatie is tussen de capaciteit en de K_d bepaald met Cd en Cs voor éénzelfde monster. Duursma vond ook bij Co en Mn geen verband tussen K_d en Q. Op grond hiervan en uit snelheidsbepalingen van de sorptiereactie besluit hij dat enkel bij Cs en Zn sprake zou zijn van een ionenuitwisseling terwijl bij de andere radioisotopen andere mechanismen een grotere rol zouden spelen (neerslag vorming, isotopische uitwisseling, complexvorming, ...).

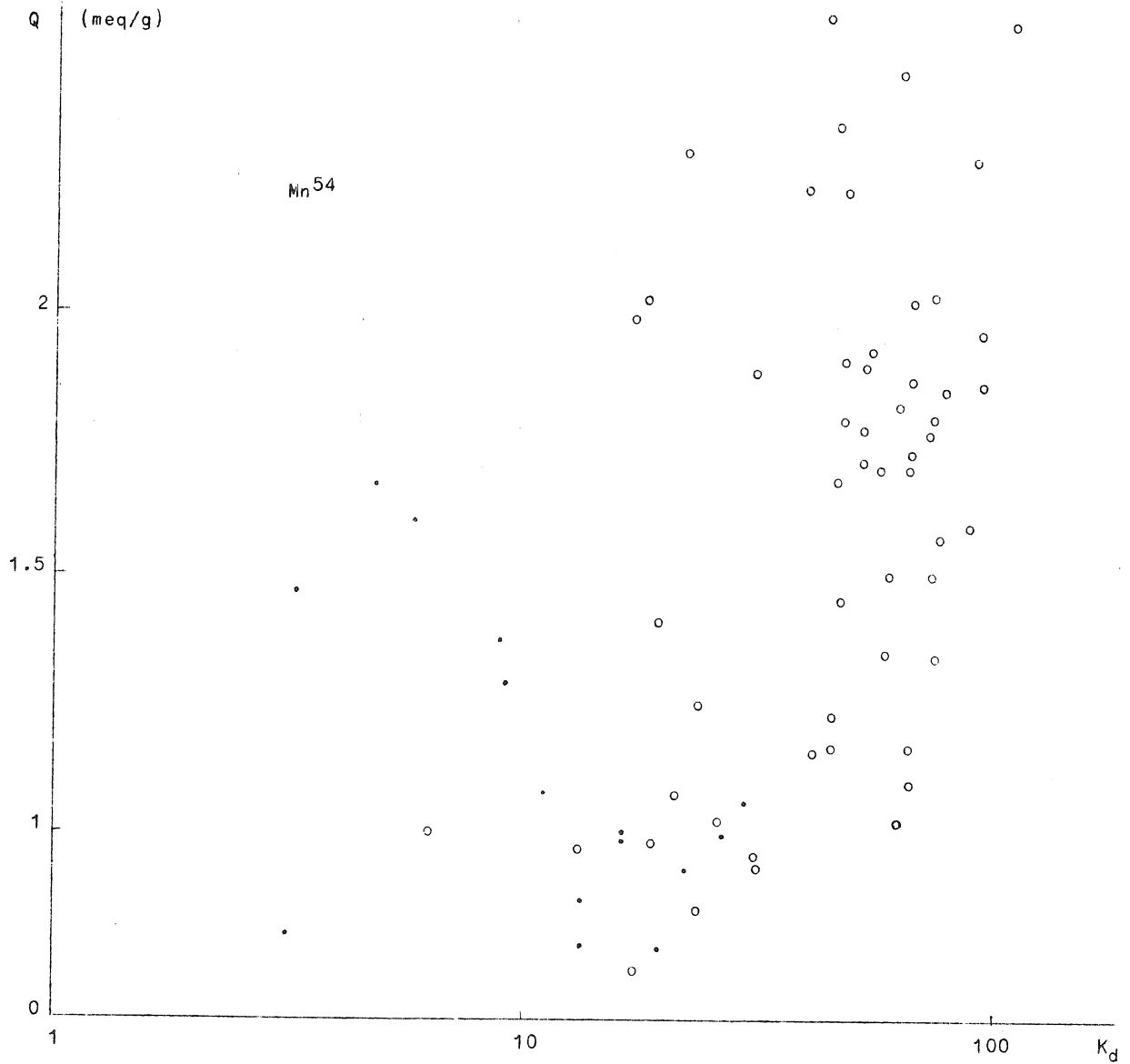


fig. 14.

De invloed van andere ionen (Na , K , Ca en Mg) op de sorptie van Cs , Co , Cd , Mn en Zn werd onderzocht. Waar bij Cs vooral Na en K een sterke daling van de K_d -waarden veroorzaakten en Ca en Mg minder invloed hadden, ligt de zaak anders bij twee-waardige radioisotopen. Bij Cd 109 en Sr 85 zijn de verschillen veel minder

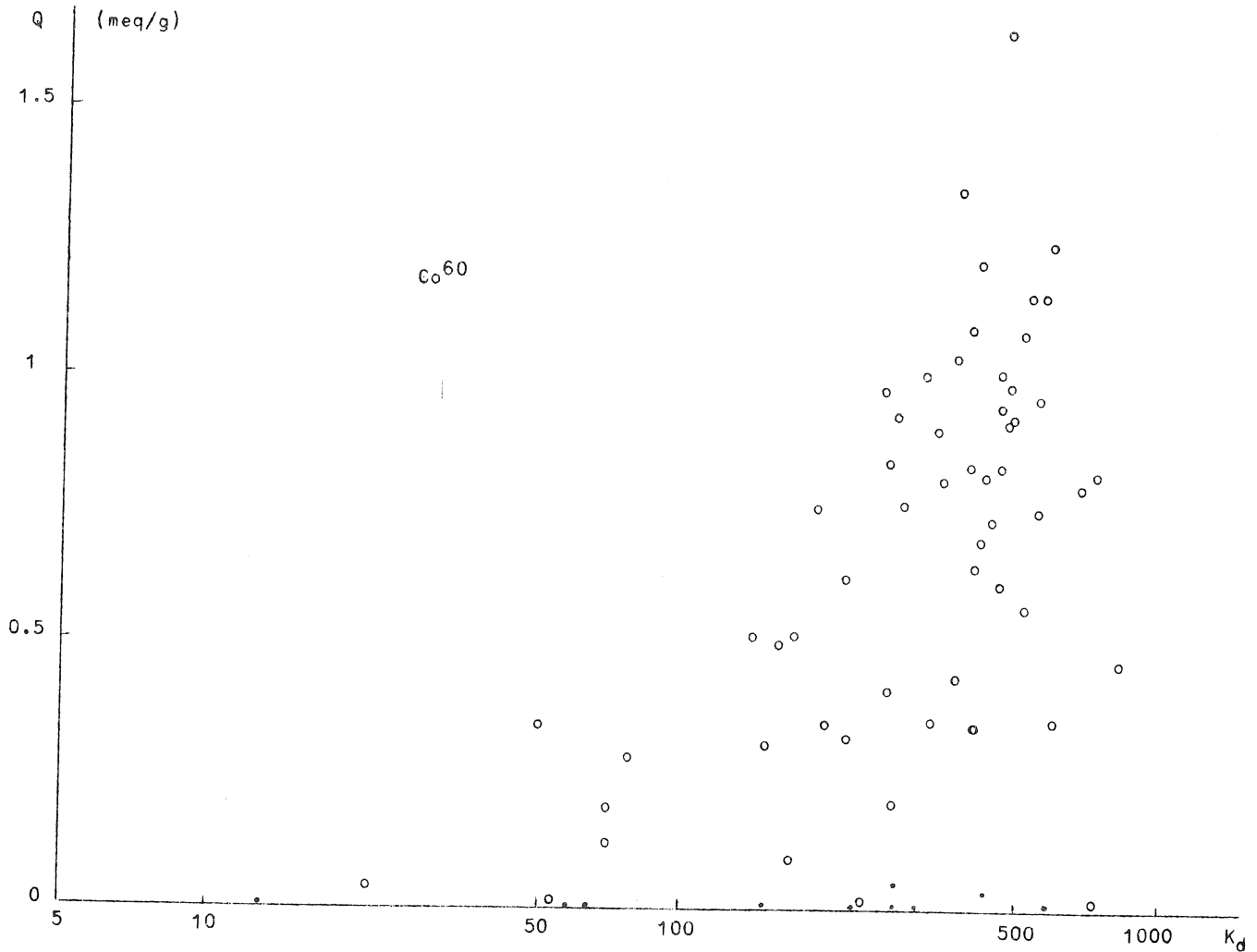


fig. 15.

sterk uitgesproken tussen de één en tweewaardige ionen. Hier heeft Ca en Mg een grotere invloed dan Na en K. Hetzelfde beeld vinden we terug bij de sorptie van Mn 54 en Co 60 waar de invloed van Na en K zeer sterk is verminderd (fig. 16, 17, 18, 19, 20 en 21).

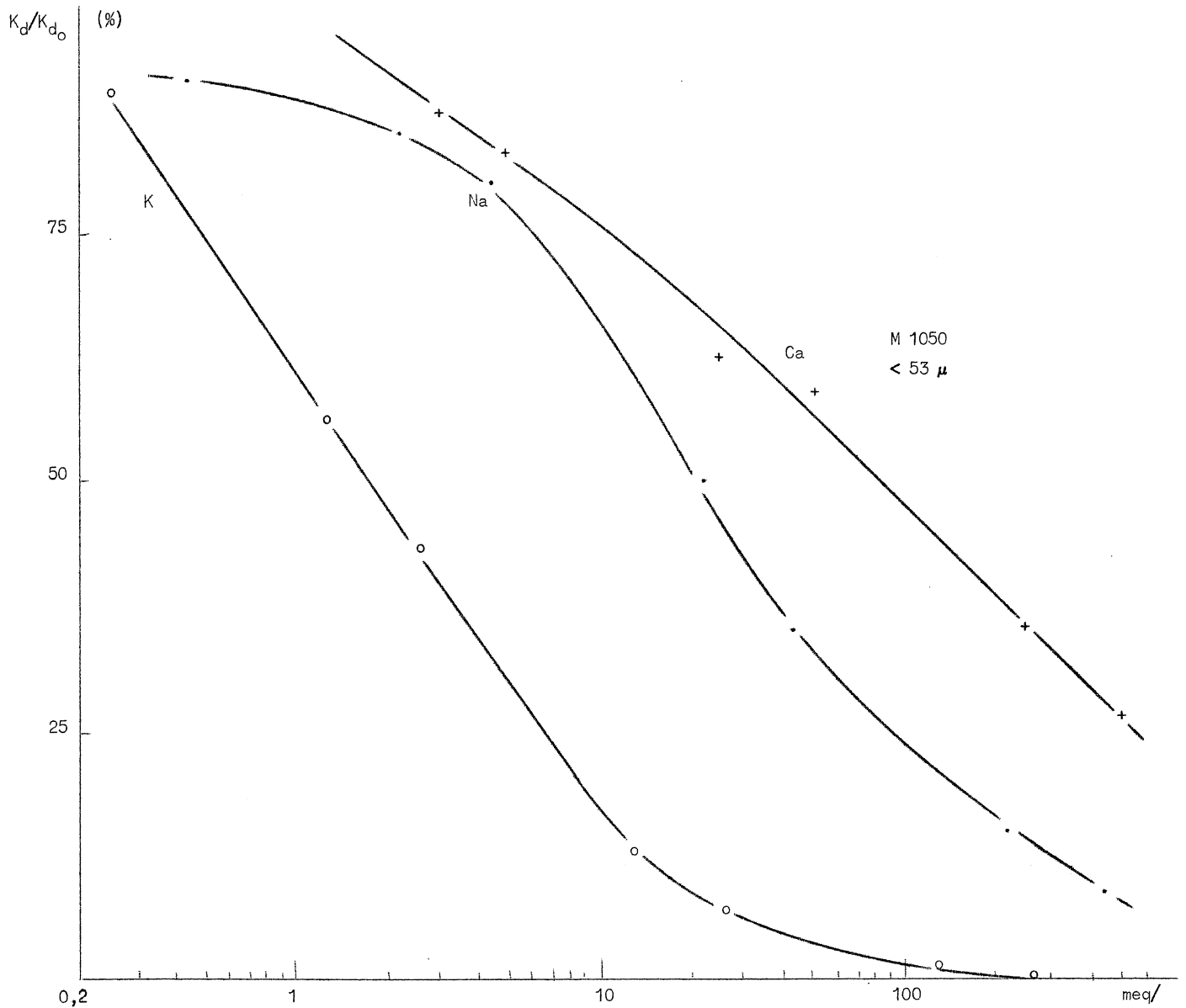


fig. 16.
Cs¹³⁷ Sorption versus competing cation concentration

Bij Zn 65 krijgen we een gans ander verloop. De waarde van de K_d is weinig afhankelijk van de Na en de K concentratie en heeft de neiging te stijgen bij hogere concentraties aan deze ionen. Voor Ca krijgen we eerst stijgende K_d waarden en na een maximum het gewone verloop van de kurve waar de invloed van het Ca op de opname

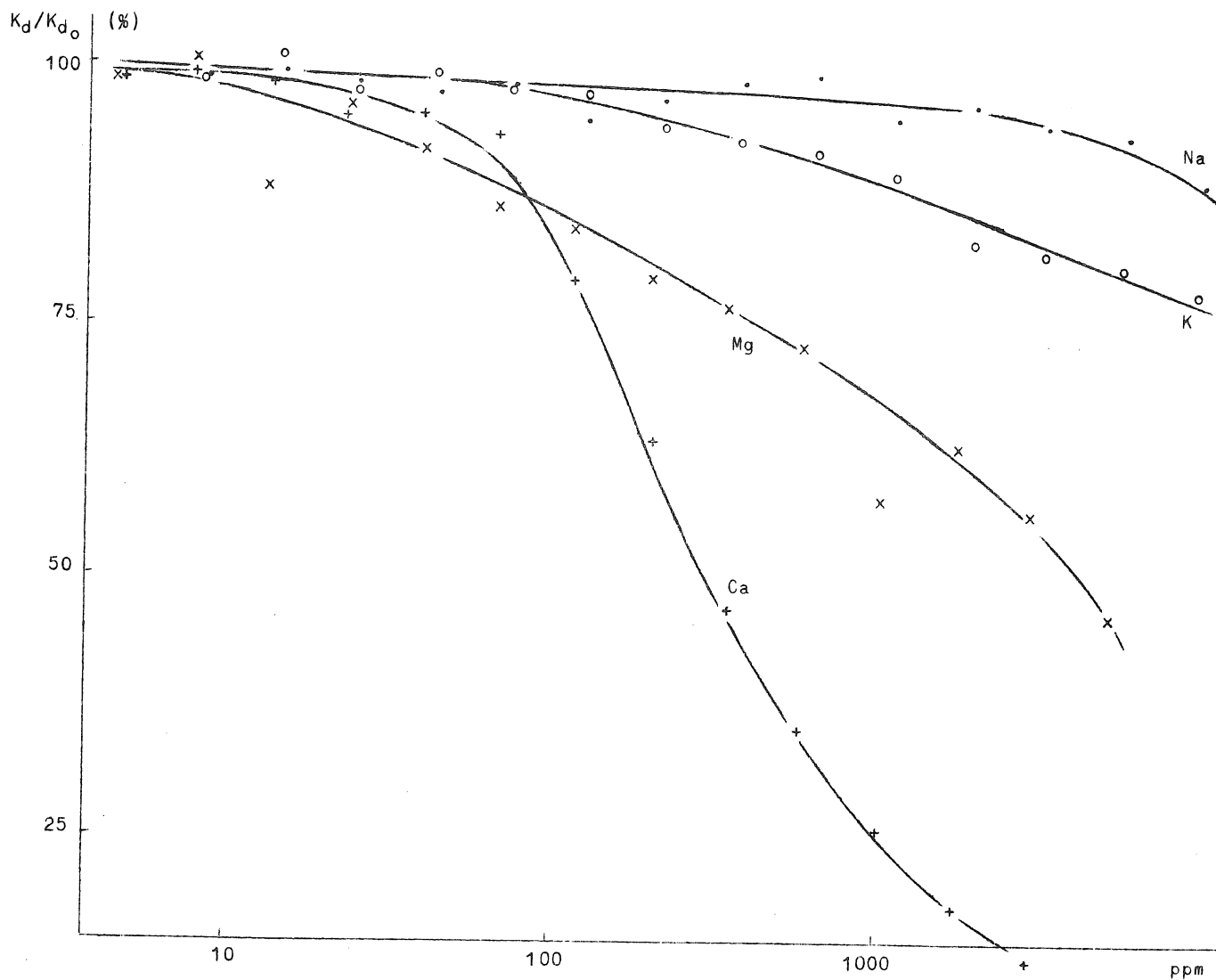


fig. 17.
 Co^{60} Sorption versus competing cation concentration

van Zn weer sterk toeneemt. Andere processen dan ionenuitwisseling zullen hier waarschijnlijk een rol spelen.

Er werden proeven ingezet met Hg^{203} . Wegens het verlies van het grootste gedeelte van de activiteit op de wanden van de potjes was het niet mogelijk in deze omstandigheden proeven uit te voeren. Waarschijnlijk is de pH van het zeewater te hoog om met Hg^{++} -ionen te

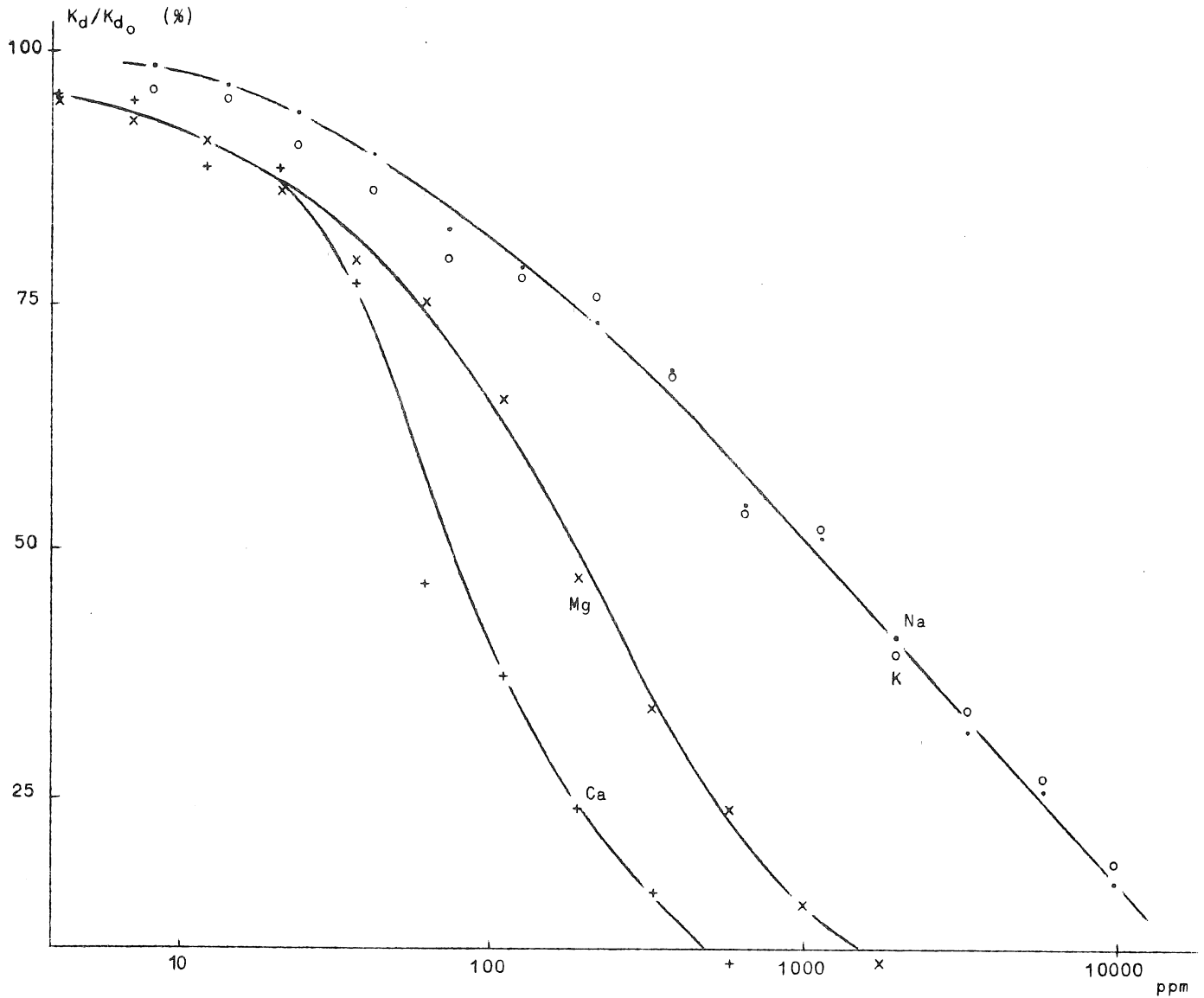


fig. 18.
 Cd^{109} Sorption versus competing cation concentration

kunnen werken. De proeven in zeewater konden dan ook niet uitgevoerd worden.

Om de kloof te overbruggen die er bestaat tussen de capaciteiten bepaald met 1 N oplossingen en de distributiecoëfficiënten bepaald met tracerhoeveelheden, werden voor een vijftal monsters in zeewater

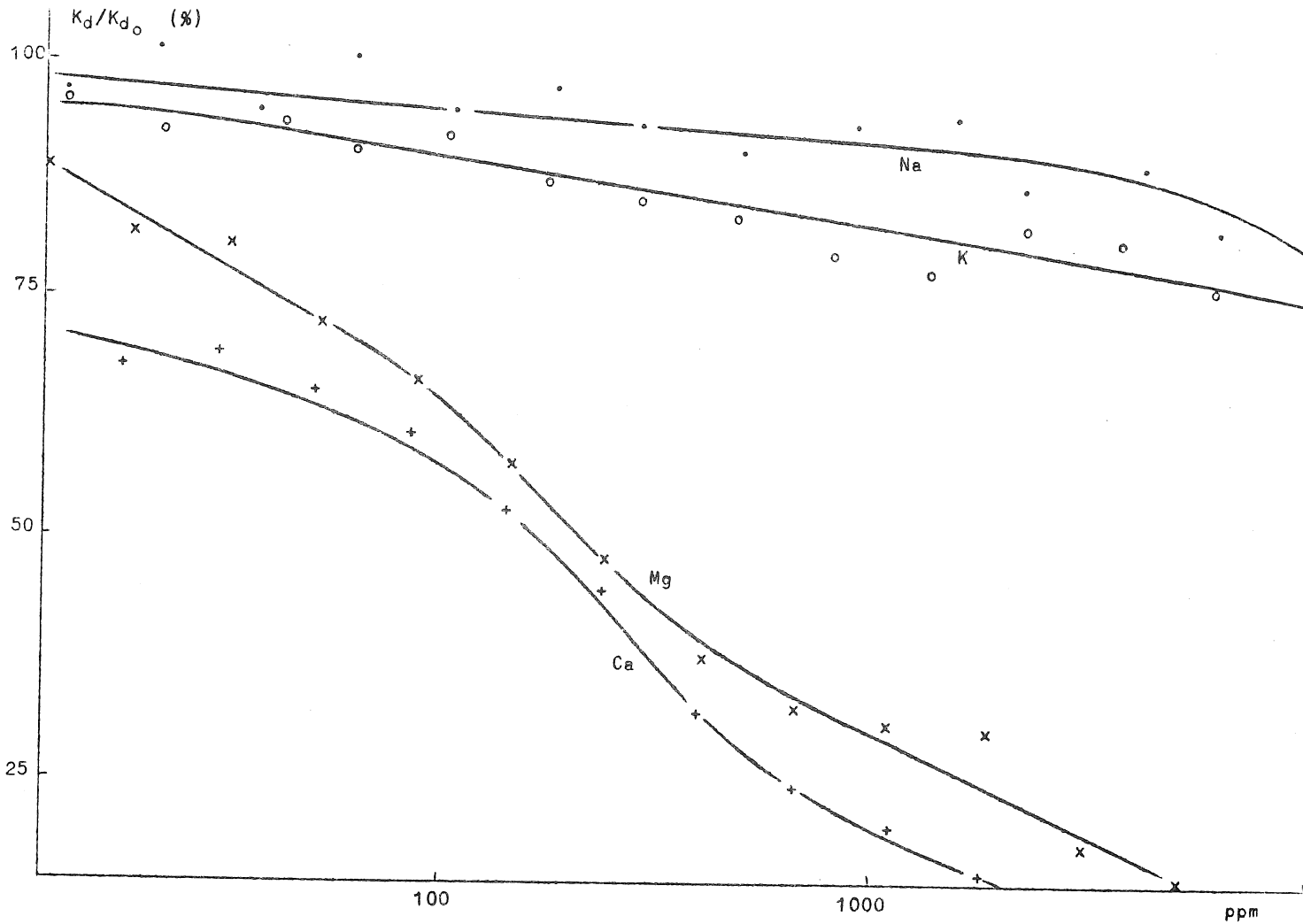


fig. 19.

Mn^{54} Sorption versus competing cation concentration

K_d -waarden bepaald met stijgende concentraties aan hetzelfde ion. Voor Mn^{54} , Co^{60} en Cd^{109} is de invloed van een stijgende concentratie van hetzelfde ion veel minder sterk uitgesproken dan voor Cs^{137} . Dit wijst er weer op dat hier andere reactiemechanismes spelen dan ionenuitwisseling (fig. 22, 23, 24 en 25).

Steunend op literatuurgegevens en bevestigd door proeven met zeebodemmonsters, kunnen we de volgende besluiten trekken.

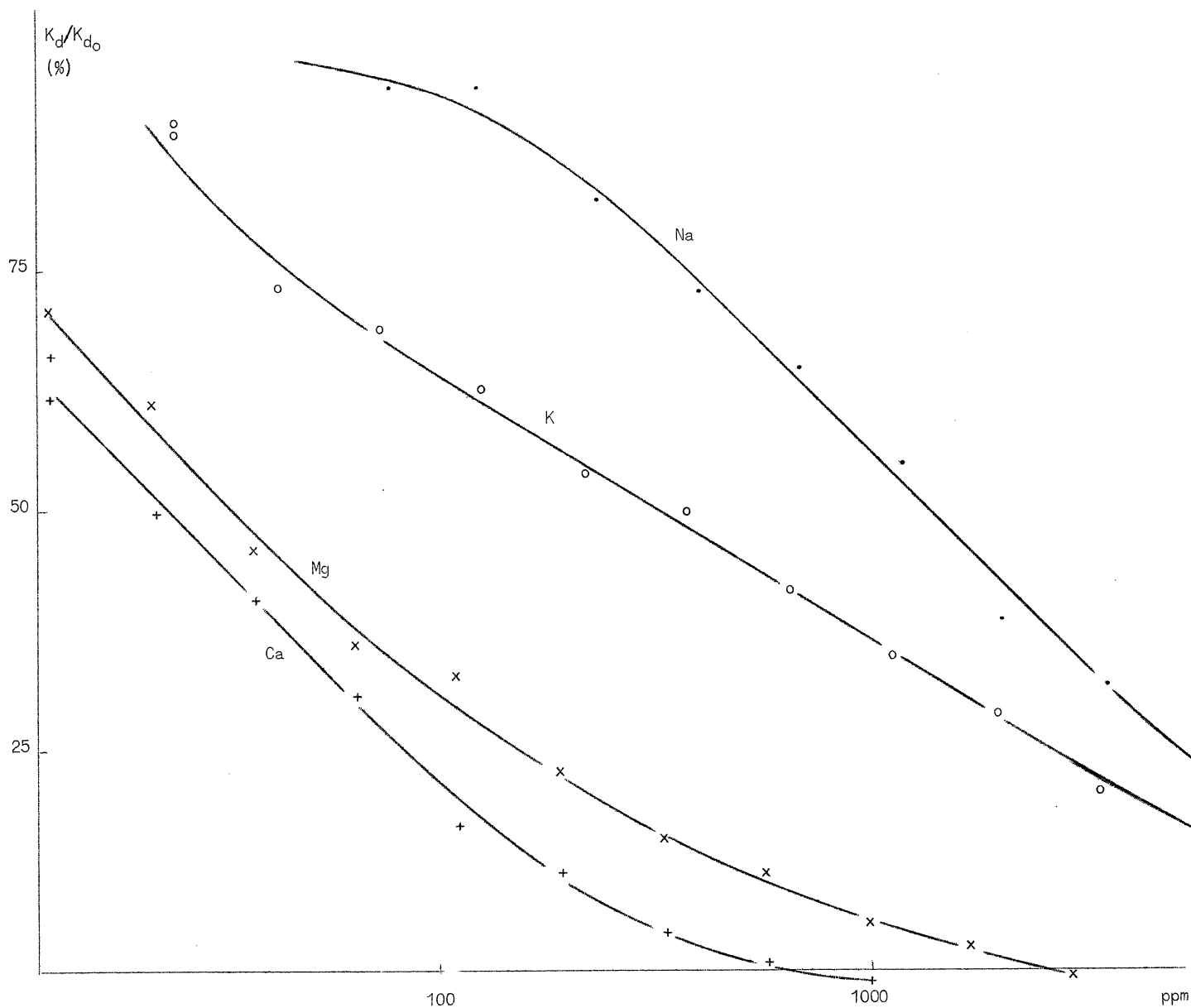


fig. 20.
 Sr^{85} Sorption versus competing cation concentration

Caesium

Hier is waarschijnlijk de ionenuitwisseling het dominerend verschijnsel. Dit wordt bevestigd door de sterke invloed van andere ionen in de oplossing op de sorptie van Cs. Alhoewel Cs zeer gemakkelijk door de slibrijke sedimenten opgenomen wordt ($K_d \approx 20.000$) is de

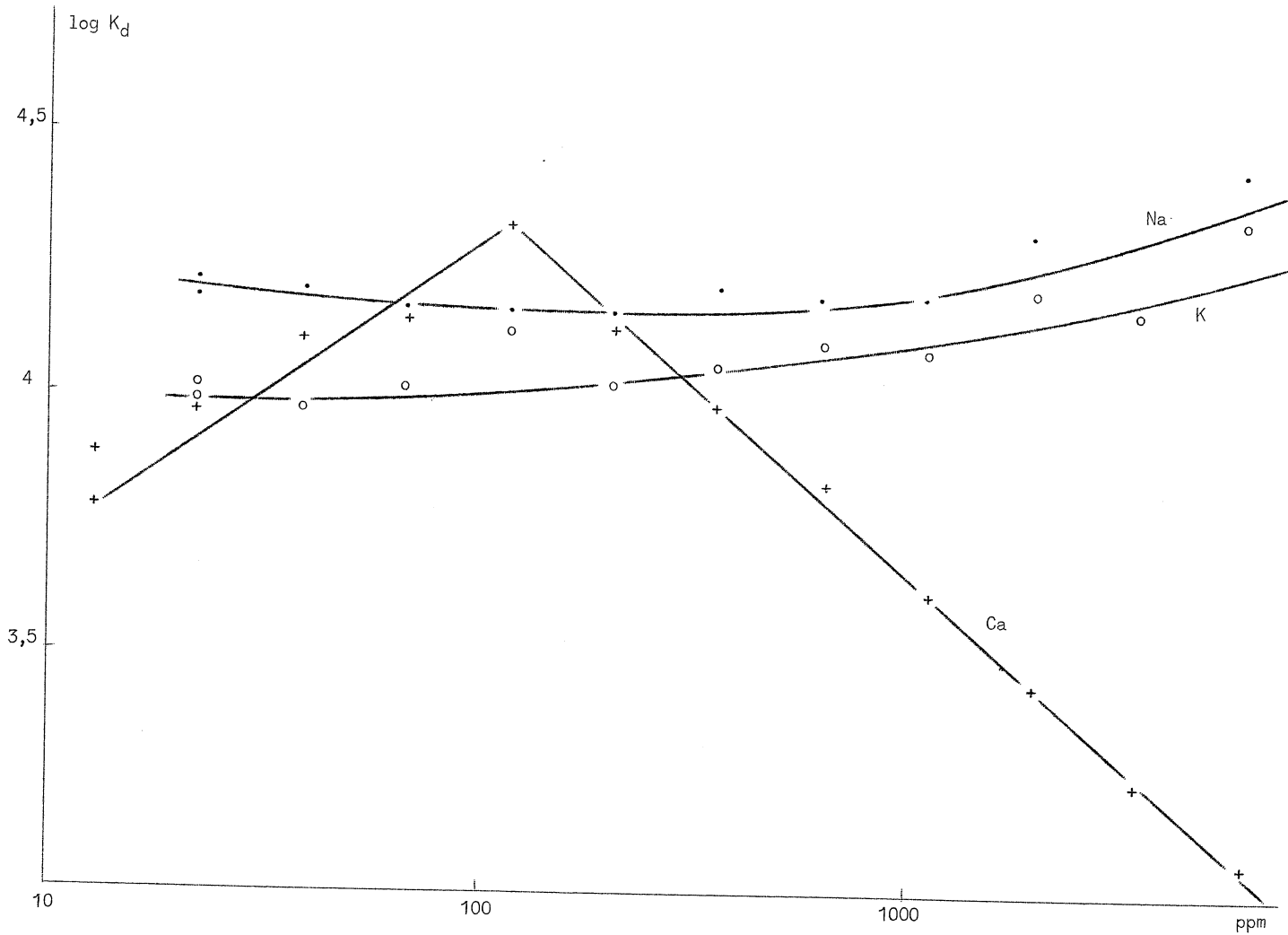


fig. 21.
 Zn^{65} Sorption versus competing cation concentration

invloed van de aanwezige Na en K-ionen in het zeewater sterk genoeg om de sorptie tot redelijke grenzen terug te brengen ($K_d \approx 400$).

Cobalt

Daar de invloed van vreemde ionen hier kleiner is vinden we in zeewater hogere K_d -waarden. Andere verschijnselen [vorming van $Co(OH)CO_3$ compounds ?] zouden hier de overhand hebben.

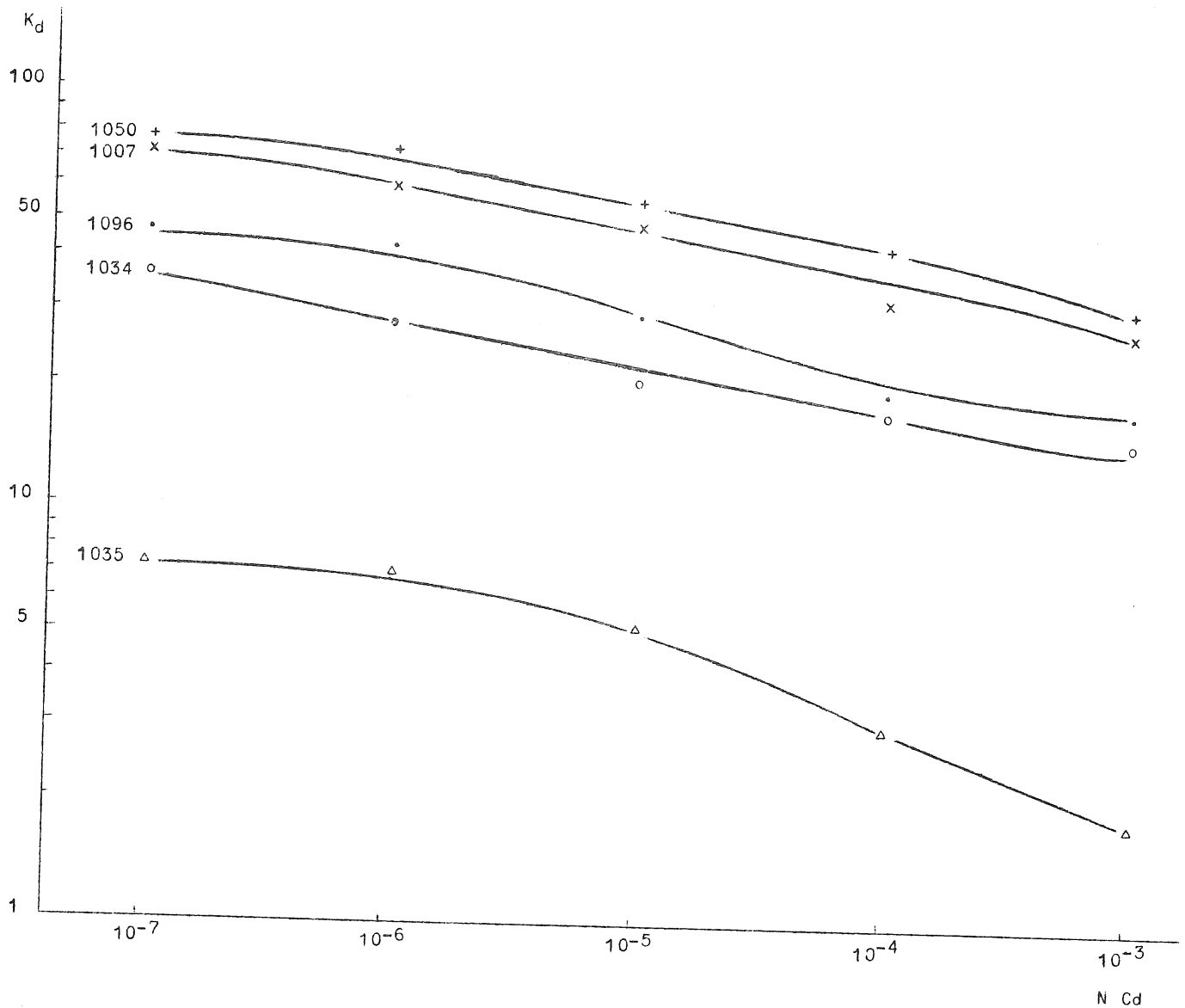


fig. 22.
Cd¹⁰⁹ Sorption versus Cd concentration

Strontium

Dit wordt bijna niet opgenomen door de sedimenten in zeewater. De K_d -waarden voor alle sedimenten liggen in dezelfde grootteorde en zijn zeer laag. Dus hier blijft alle activiteit in de vloeibare fase achter. Zeewater bevat ongeveer 800 $\mu\text{g}/\text{l}$ Sr^{++} . Isotopische uitwisseling wordt dan ook door sommige onderzoekers als het meest waarschijnlijke voorgesteld [Duursma (1973)].

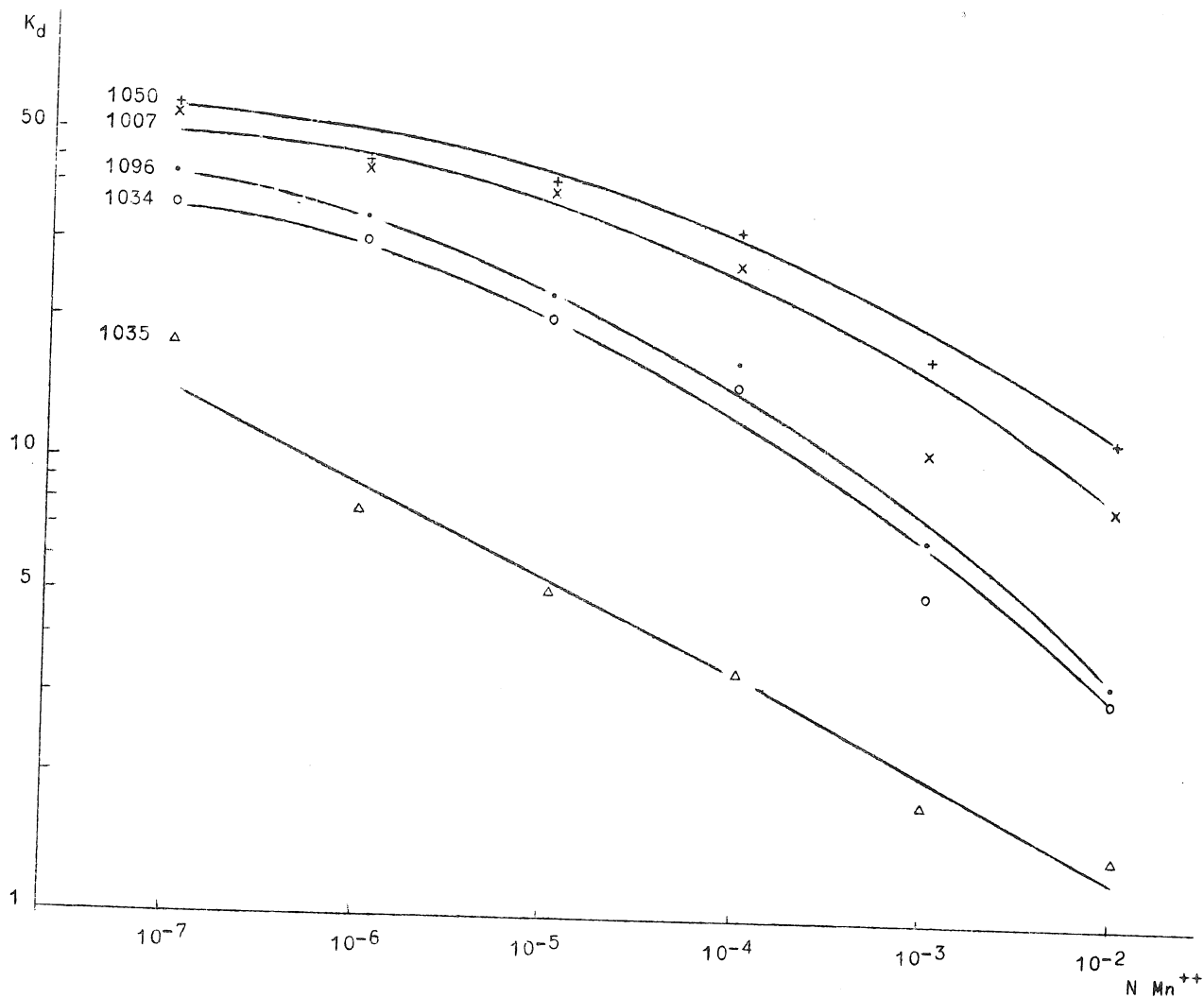


fig. 23.
Mn⁵⁴ Sorption versus Mn concentration

Cadmium

Ook hier zou vooral ionenuitwisseling het hoofdverschijnsel zijn. De invloed van Na en K op de sorptie is minder uitgesproken t.o.v. dit tweewaardige ion maar is toch nog sterker dan bij Co en Mn. De sorptie in zeewater is echter lager dan die van Caesium.

Mangaan

Waarschijnlijk krijgt men hier de vorming van onoplosbare oxiden van Mn die de mogelijke ionenuitwisseling maskeren. Dit zou de hoge capaciteitswaarden verklaren.

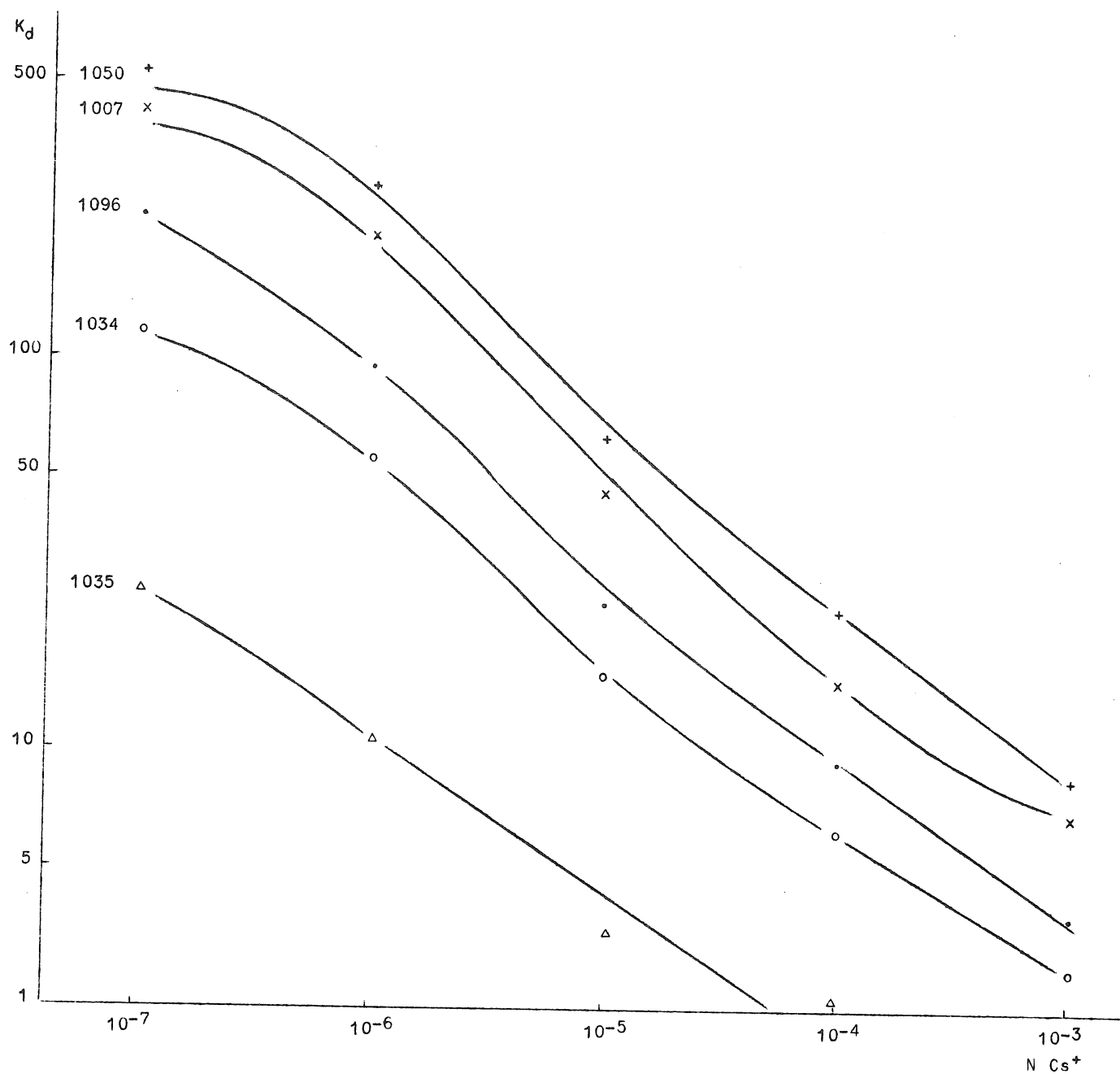


fig. 24.
 Cs^{137} Sorption versus Cs concentration

Zink

Het vertoont de hoogste K_d -waarden in zeewater van al de onderzochte elementen. We vinden ook een eigenaardig gedrag bij stijgende

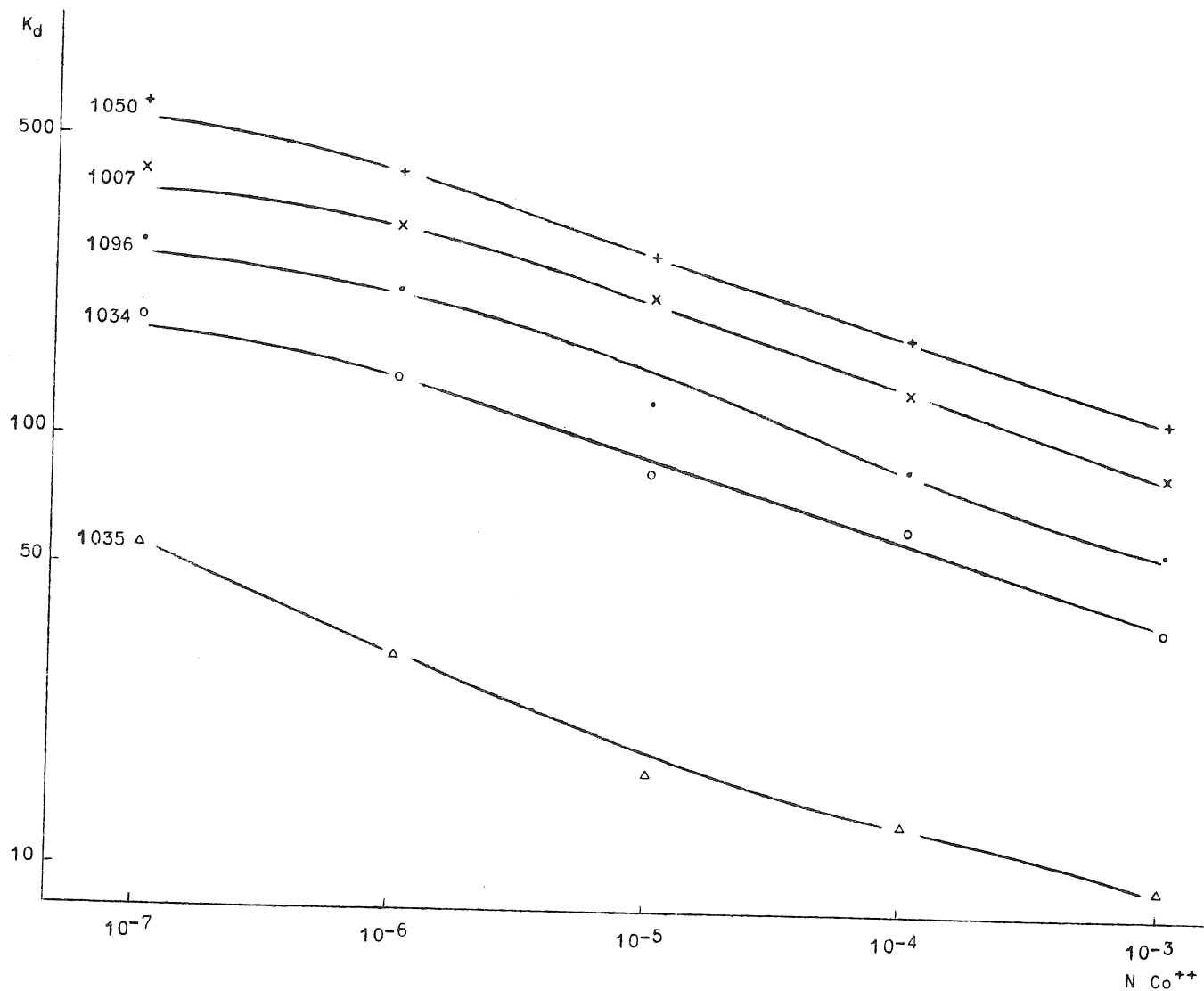


fig. 25.
Co⁶⁰ Sorption versus Co concentration

concentratie aan vreemde ionen. Hier zal de ionenuitwisseling zeker het vastgestelde gedrag niet kunnen verklaren en zal verder moeten gezocht worden welke andere reacties het gedrag van zink beter kunnen beschrijven.

Wanneer we strontium buiten beschouwing laten, kunnen we zeggen dat alle isotopen beter gesorbeerd worden door klei en siltrijke sedimenten dan door zandige. De K_d -waarde geeft het beste beeld van de sorptie in het zeewater.

Een hoge concentratie aan andere ionen dringt de sorptie sterk terug. Dit is het geval voor alle onderzochte isotopen. Enkel zink en cobalt vertonen in zeewater nog grote K_d -waarden.

Referenties

- ASTON, S.R. and DUURSMA, E.K., (1973). Concentration effects on ^{137}Cs , ^{65}Zn , ^{60}Co and ^{106}Ru sorption by marine sediments, with geochemical implications, *Neth. J. Sea Res.*, 6, 225-240.
- BASTIN, A., (1973). Natural radioactive tracers and their use in Belgium : Lithological maps of the bottom of the North Sea off the Belgian coast and of the Scheldt estuary constructed on the basis of natural radioactivity measurements, Technical Reports Series N° 145, Tracer Techniques in Sediment Transport, IAEA 1973.
- BEETEM, W.A., JANZER, V.J. and WAHLBERG, S.J., (1962). Use of Cesium-137 in determination of cation exchange capacity, Geological Survey Bulletin 1140-B.
- CANTILLON, G., KIRCHMANN, R., VAN DER BORGHT, O., (1969). Fixation du radio-manganèse et du radiocobalt par les sédiments, la faune et la flore dans la Meuse en aval de la centrale franco-belge des Ardennes, Symposium de Radioécologie, Cadarache, 8-11 sept. 1969.
- CARROLL, D., (1959). Ion exchange in clays and other minerals, *Bulletin of the Geological Society of America*, 70.
- DUURSMA, E.K., HOEDE, C., BOSCH, C.J., EISMA, D., (1967, 1970, 1973). Theoretical, experimental and field studies concerning diffusion of radioisotopes in sediments and suspended particles of the sea, *Neth. J. Sea Res.*, 3 (3), 423-457; 4 (4), 395-469; 6 (3), 256-324.
- GARDER, K., SKULBERG, O., (1964). Sorption phenomena of radionuclides to clay particles in river water, *Int. J. Air Wat. Poll.*, Vol. 8, Pergamon Press.
- REYNOLDS, T.D., GLOYNA, E.F., (1963). Radioactivity transport in water; Transport of strontium and cesium by stream and estuarine sediments, U.S. Atomic Energy Commission, Contract AT (11-1)-490.
- VAN DE VOORDE, N., (1968). *De rol van de riviersedimenten bij de rekoncentratie van effluentenradioactiviteit*, Kath. Univ. Leuven, Proefschrift tot bekomen van de licentie in radioprotectie.

VAN MEEL, L., (1958). Etudes hydrobiologiques des eaux saumâtres de Belgique, L'Escaut à Liefkenshoek (Doel), *I.R.S.N.B. Bulletin*, Tome XXXIV, n° 4.

WAHLBERG, J.S. and FISHMAN, M.J., (1962). Adsorption of cesium on clay minerals, Geological Survey Bulletin 114C-A.