

PENGARUH KARBONAT DAN EDTA TERHADAP SORPSI NEODIMIUM PADA KALSIT

Pratomo Budiman Sastrowardoyo
Pusat Teknologi Pengolahan Limbah Radioaktif · Badan Tenaga Atom Nasional

ABSTRAK

PENGARUH KARBONAT DAN EDTA TERHADAP SORPSI NEODIMIUM PADA KALSIT. Penelitian ini dilakukan untuk mempelajari kelakuan radionuklida di geosfir-hidrosfir sebagai studi keselamatan dalam evaluasi jangka panjang penyimpanan limbah radioaktif sistem tanah dalam. Metode statik diadopsi untuk mempelajari pengaruh karbonat dan EDTA terhadap sorpsi neodimium pada kalsit. Neodimium digunakan untuk mensimulasi aktinida valensi 3, sedang kalsit digunakan sebagai contoh mineral ubahan granitik. Karbonat dan EDTA digunakan sebagai model pengompleks anorganik dan organik. Hasil menunjukkan bahwa karbonat tidak memberikan pengaruh berarti terhadap sorpsi neodimium pada kalsit, sementara nilai koefisien distribusi tetap tinggi. Pelarutan kalsit pada semua kondisi percobaan memberikan konsentrasi karbonat dalam larutan, pada tingkat yang umumnya ditemukan dalam air alami. Adanya EDTA dalam larutan menurunkan sorpsi tersebut. Hasil yang diperoleh diharapkan dapat disumbangkan untuk pengayaan bank data, yang setelah dibandingkan dengan metode-metode lain kemudian dapat diaplikasikan dalam model-model migrasi bagi peramalan penyebaran radionuklida ke biosfir. Selanjutnya model-model tersebut diharapkan dapat disumbangkan dalam pemilihan tapak penyimpanan limbah radioaktif.

ABSTRACT

THE EFFECT OF CARBONATE AND EDTA COMPLEXANTS ON NEODYMIUM SORPTION IN CALCITE. This work was carried out in order to study the behaviour of radionuclides in geosphere-hydrosphere, for safety assessment on long-term evaluation of radioactive waste disposal in deep geological repository. With the static method, the carbonate and EDTA were used in this work as the models of inorganic and organic complexant. Neodymium is used to simulate trivalent actinides, while calcite is an example of altered granitic mineral. The results shown that sorption of neodymium in calcite was not difference with the present of carbonate in solution, in which the K_d values being usually high. The dissolution of calcite in all experiment conditions gives the carbonate concentration in solution phase, being occurred in the granitic groundwater. The presence of EDTA in solution decreases the sorption. The results of this work might be contributed for enrichment of database, which after comparing with the others methods could be applied in the migration models for prediction of the radionuclide propagation to biosphere. Then these models could be used on the site selection of radioactive waste disposal.

PENDAHULUAN

Kelakuan suatu unsur dalam larutan banyak dipengaruhi peran berbagai bahan terlarut dan komposisinya. Dalam sistem hidrosfir-geosfir peran tersebut menonjol, karena langsung atau tidak langsung berpengaruh bagi penyebaran radionuklida ke biosfir dari kungkungannya di tapak penyimpanan limbah radioaktif. Bila sorpsi unsur pada batuan yang dilewatinya terjadi tanpa disertai ligananya, maka pengompleksan mengurangi retensi migrasi. Namun suatu pengompleksan mendukung retensi, bila terdapat sorpsi campuran kompleks ion-ligan pada padatan. Tampaknya pengompleksan oleh anion anorganik, seperti karbonat, sulfat, fosfat, khlorida dsb., cende-

rung mengurangi sorpsi radionuklida pada batuan, atau meningkatkan penyebarannya [1,2]. Namun percobaan di laboratorium tidak sederhana karena kelarutan rendah senyawa kompleks radionuklida yang dipelajari, dalam hal ini pengendapan meninggalkan konsentrasi rendah kompleks ion-ligan dalam larutan.

Studi ini dilakukan untuk mempelajari kelakuan radionuklida di geosfir-biosfir dalam rangka analisis keselamatan penyimpanan limbah radioaktif sistem tanah dalam. Penyebaran radionuklida dihipotesakan terjadi setelah kerusakan barrier buatan, pada evolusi jangka panjang pengungkungan limbah [3]. Suatu parameter penting dari penyebaran radionulida

tersebut ialah retensi migrasi radionuklida secara sorpsi pada batuan yang dilewatinya. Sorpsi mencakup semua proses kimia-fisika, secara langsung maupun tidak langsung, baik reversibel atau ireversibel.

Metode statik dengan pengocokan diadopsi untuk mempelajari pengaruh karbonat dan EDTA terhadap sorpsi neodimium pada kalsit. Neodimium digunakan untuk mensimulasi aktinida bervalensi 3, sedang kalsit merupakan contoh mineral ubahan granitik. Digunakan karbonat karena merupakan pengompleks yang banyak terdapat dalam umumnya air alami di berbagai formasi, sementara EDTA dipilih sebagai model pengompleks organik. Pada penelitian sebelumnya telah dilakukan studi sorpsi dalam medium sederhana air murni [4,5]. Ditujukan sorpsi neodimium terjadi dengan suatu afinitas yang tinggi: kinetika cepat serta koefisien distribusi dan kapasitas yang tinggi. Sorpsi quasi ireversibel terjadi dalam dua tahap, mekanisme permukaan pada site sorpsi serbaneka pada tahap pertama, diikuti kemungkinan adanya fenomena kopresipitasi dan pembentukan lapisan ganda pada permukaan padatan kalsit pada tahap kedua [5,6].

Hasil yang diperoleh diharapkan dapat disumbangkan untuk pengayaan bank data, yang setelah dibandingkan dengan metode lain kemudian dapat diaplikasikan dalam model-model migrasi bagi peramalan penyebaran radionuklida ke biosfir. Selanjutnya model-model tersebut diharapkan dapat merupakan rekomendasi dalam pemilihan tapak penyimpanan limbah radioaktif.

BAHAN DAN TATA KERJA

Penyediaan padatan kalsit dan larutan neodimium bertanda ^{147}Nd ($T_{1/2} = 11,06$ hari) seperti diberikan pada pustaka [4]. Pengocokan padatan kalsit dengan larutan mengandung $2 \mu\text{eq/L}$ neodimium dilakukan selama 4 jam berdasarkan waktu yang diperoleh dalam percobaan kinetika sorpsi. Radioaktivitas ^{147}Nd dalam larutan sebelum dan sesudah pemisahan diukur dengan bantuan detektor NaI(Tl) atau GeLi . Kuantifikasi sorpsi diukur dengan menghitung koefisien distribusi K_d , ratio konsentrasi radionuklida pada padatan dan dalam larutan pada kesetimbangan, yang dengan penggunaan radioaktivitas sebelum dan sesudah pengocokan, A_0 dan A , diberikan oleh [3]:

$$K_d = \frac{C_s}{C_l} = \frac{V}{m} \frac{(A_0 - A)}{A}$$

dengan V dan m ialah volume fase larutan dan massa fase padatan.

Pengaruh pengompleks karbonat dan EDTA

Percobaan pengaruh karbonat dilakukan dengan penambahan larutan NaHCO_3 ke dalam suspensi seperti pada penelitian dengan medium air murni [4,5], untuk mencapai konsentrasi karbonat antara 0 sampai 5×10^{-3} M dalam larutan. Untuk tiap konsentrasi karbonat, penambahan larutan NaOH atau HNO_3 diperlukan untuk mengubah pH, sesuai yang diinginkan.

Percobaan pengaruh EDTA dilakukan dengan penambahan larutan $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ untuk mencapai konsentrasi EDTA dalam larutan antara 10^{-7} sampai 10^{-6} M.

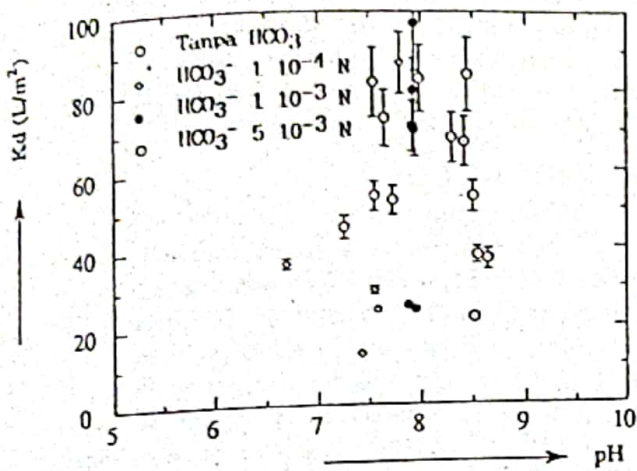
HASIL DAN PEMBAHASAN

Tentang kebenaran hasil yang diperoleh, idealnya dilakukan perbandingan terhadap hasil studi di lapangan. Namun hasil studi lapangan tersebut umumnya sangat kompleks. Biasanya dilakukan perbandingan hasil antar laboratorium, walaupun masih akan dijumpai beberapa kesulitan karena perbedaan karakteristik data: kondisi percobaan, penggunaan satuan yang digunakan, dll [3]. Nilai kesalahan yang diberikan dalam banyak publikasi sering tanpa penjelasan. Hal ini penting untuk memberikan toleransi atas hasil yang diperoleh. Simpangan total dapat berasal dari berbagai sumber. Diantaranya dari pengukuran radioaktivitas, massa, volume disamping dari perhitungan teori maupun oleh sebab lain seperti blanko, keserbanekaan contoh dll. Secara umum dapat ditulis:

$$\sigma_{\text{tot}} = f(\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n)$$

Dalam makalah ini, simpangan hasil pengukuran dikembangkan dari pengukuran radioaktivitas larutan, sebelum dan sesudah pemisahan padatan-larutan. Nilai simpangan radioaktivitas merupakan akar jumlah cacahan yang diberikan alat. Untuk mereduksi kesalahan, pengukuran radioaktivitas dilakukan dengan waktu lebih lama. Simpangan global kesalahan berkisar antara 3 - 8 %.

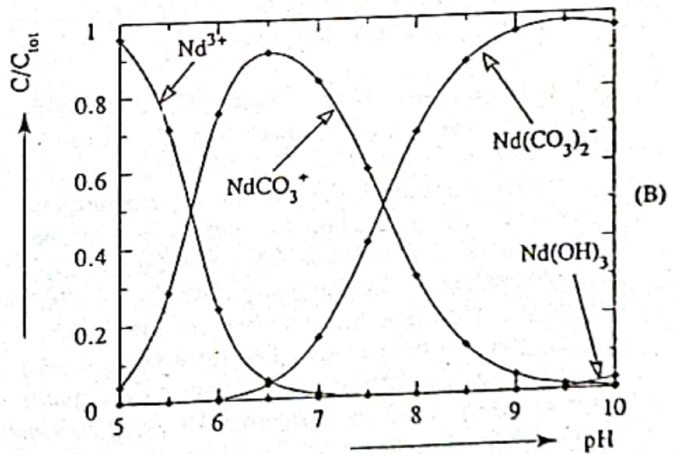
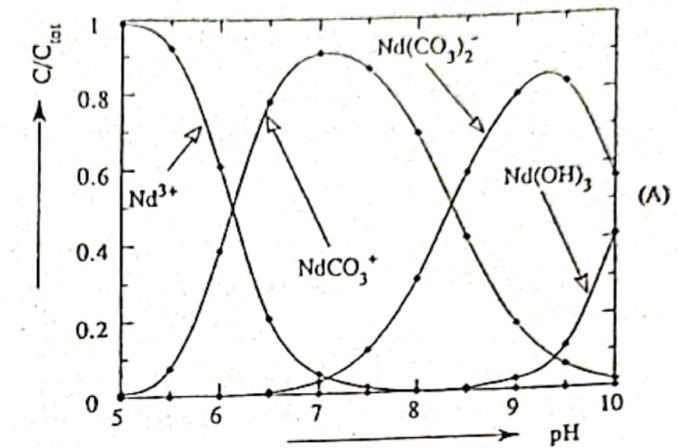
Hasil percobaan pengaruh karbonat dirangkum pada Gambar 1. Diperlihatkan harga-harga K_d yang terdispersi satu dari lainnya, yang beberapa diantaranya tetap tinggi dengan maksimum pada pH sekitar 8. Dikaitkan dengan aspek keselamatan, adanya karbonat tidak memberikan pengaruh berarti bagi sorpsi neodimium pada kalsit. Suatu hasil lain oleh



Gambar 1. Pengaruh karbonat terhadap sorpsi neodimium pada kalsit, untuk beberapa konsentrasi.

Mecherri yang memperlihatkan bahwa karbonat meningkatkan sorpsi neodimium pada ortoklas, contoh mineral asal granitik [7].

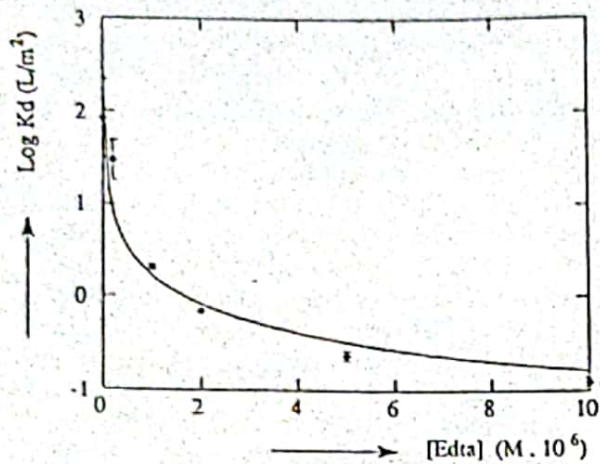
Sebagai interpretasi atas pengaruh karbonat tersebut, suatu perhitungan teori telah dikembangkan berdasarkan kesetimbangan-kesetimbangan neodimium dan kalsium dalam kondisi yang dipelajari [6]. Perhitungan dimaksudkan untuk memperkirakan spesiasi neodimium dalam larutan sebagai fungsi pH. Tetapan kesetimbangan kalsium-karbonat diberikan untuk temperatur 50°C. Sedang untuk kompleks neodimium hidroksil maupun karbonat, hanya ditemukan untuk 25°C [8,9,10,11,12]. Adanya pelarutan kalsit, pada semua kondisi percobaan, memberikan konsentrasi total karbonat dalam larutan antara 1×10^{-3} M dan 2×10^{-3} M dalam rentang pH yang dipelajari. Pengocokan terhadap kalsit teriradiasi juga menunjukkan konsentrasi kalsium pada tingkat ekuivalen terhadap karbonat dalam larutan. Pada kondisi-kondisi tersebut hasil kali kelarutan neodimium hidroksil maupun karbonat tidak tercapai. Neodimium terdistribusi antara sorpsi pada kalsit dan berbagai spesi dalam larutan. Spesiasi neodimium dalam larutan sebagai fungsi pH disajikan pada Gambar 2, untuk konsentrasi karbonat total 1×10^{-3} dan 5×10^{-3} M. Antara pH 7,5 dan 8,5 kompleks NdCO_3^+ dan $\text{Nd}(\text{CO}_3)_2^-$ merupakan spesi-spesi dominan dalam larutan. Yang disebut terakhir naik ter-



Gambar 2. Spesiasi neodimium sebagai fungsi pH: pada $[\text{Nd}]_{\text{tot}} = 2 \mu\text{g/L}$, $[\text{CO}_3]_{\text{tot}} = 1 \times 10^{-3}$ M (A) dan 5×10^{-3} M (B).

hadap pH maupun konsentrasi karbonat. Perhitungan juga memperlihatkan bahwa pada pH tersebut spesi Nd^{3+} dan $\text{Nd}(\text{OH})_3^0$ tidak menonjol. Sementara spesi lain seperti $\text{Nd}(\text{CO}_3)_2^-$, NdOH^{2+} , $\text{Nd}(\text{OH})_2^+$ dan $\text{Nd}(\text{OH})_4^-$ dapat diabaikan. Kemungkinan sorpsi neodimium pada kalsit didahului dengan pembentukan spesi NdCO_3^+ dan $\text{Nd}(\text{CO}_3)_2^-$ dalam larutan.

Hasil percobaan pengaruh EDTA yang diberikan pada Gambar 3, menunjukkan sorpsi neodimium pada kalsit berkurang terhadap kenaikan konsentrasi EDTA. Hasil analog telah pula diamati di berbagai laboratorium, yang memperlihatkan bahwa pengompleks EDTA menurunkan sorpsi [7,13,14,15,16,17]. Fuller



Gambar 3. Pengaruh EDTA terhadap sorpsi neodimium pada kalsit

dan Davis, pada penggunaan EDTA bertanda ¹⁴C menunjukkan tidak adanya spesi kompleks Cd-EDTA tersorpsi pada kalsit [13,14]. Kemungkinan, aksi EDTA sebagai pengompleks seperti terhadap kadmium terjadi terhadap neodimium. Dapat ditambahkan pula bahwa kuat pembentukan kompleks seperti Nd-EDTA lebih besar daripada sorpsi neodimium pada kalsit. Penggunaan pengompleks organik masih perlu dikembangkan, terutama dengan penggunaan asam-asam humus, pengompleks yang secara riil ada dalam air alami.

Untuk dapat diaplikasikan dalam model-model migrasi radionuklida di geosfir-hidrosfir hasil yang diperoleh perlu dibandingkan dengan metode-metode lain, yaitu metode dinamik

DAFTAR PUSTAKA

1. Goblet, P., Ledoux, E., G de Marsily, A Barbereau: *Réprésentation sur modèle de la migration des radioéléments dans les roches fissurées*, in *The Migration of Long-lived Radionuclides in the Geosphere*, Proceed. Workshop Brussel (1979), OCDE/NEA Paris (1979).
2. Nilson, K., *Characterisation of carbonate complexes which may be formed in groundwater*, in *The Migration of Long-lived Radionuclides in the Geosphere*, Proceed. Workshop Brussel (1979), OCDE/NEA Paris (1979).
3. McKinley, I.G., Hadermann, J., *Radionuclide Sorption Data Base for Swiss Safety Assessment*, NAGRA-CEDRA, TR 84-40, Würenlingen-Switzerland (1985).
4. Mecherri, M.O., Budiman Sastrowardoyo, P., Rouchaud, J.C., Fedoroff, M., *Radiochim. Acta*, (1990) 50, 169.
5. Budiman Sastrowardoyo, P., Rouchaud, J.C., Fedoroff, M., *Sorpsi neodimium sebagai analog aktinida pada kalsit*, Makalah dalam Seminar Reaktor Nuklir Dalam Penelitian Sains Dan Teknologi Menuju Era Tinggal Landas, PPTN-BATAN Bandung, 8 - 10 Oktober 1991.

dengan kolom di laboratotium, maupun studi-studi di lapangan dan analog natural. Selanjutnya juga perlu pendekatan terhadap kondisi-kondisi alami di geosfir-hidrosfir dengan penggunaan air tanah buatan maupun alami, serta penggunaan aktinida yang secara riil akan ditemukan dalam limbah berumur panjang dan beraktivitas tinggi.

KESIMPULAN

Telah diperoleh data penting suatu kelakuan radionuklida pada kalsit, contoh mineral ubahan batuan granitik. Penambahan karbonat yang membentuk spesi dengan neodimium dalam larutan tidak memberikan pengaruh berarti, sementara sorpsi neodimium pada kalsit tetap tinggi. Namun adanya pengompleks organik seperti EDTA menyebabkan sorpsi tersebut berkurang. Kaitannya dengan aspek keselamatan adalah dengan adanya karbonat dalam larutan tidak mengurangi retensi migrasi radionuklida, sementara penelitian dengan pengompleks organik perlu dilanjutkan.

Hendaknya dipelajari pengaruh pengompleks atau ion lain dan komposisinya dalam larutan, sebagai pendekatan bagi penggunaan air tanah buatan maupun alami. Perlu dilakukan pula studi dengan aktinida yang secara riil terdapat dalam limbah aktivitas tinggi dan umur panjang, serta dilakukannya studi dengan mineral lain dengan mempelajari pengaruh kompetisi mineral dalam batuan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Mr. Michel Fedoroff, peneliti pembina di CNRS CECM Vitry-sur-Seine Perancis, atas segala bantuannya dalam pelaksanaan penelitian ini.

6. Budiman Sastrowardoyo, P., Disertasi Doktor, Universitas Paris XI (1991).
7. Mecherri, M.O., Disertasi Doktor, University Paris VI (1991).
8. Kragten, J., Atlas of Metal-Ligand Equilibria in Aqueous Solution, Ellis Horwood Ltd., Chichester (1978).
9. Smith, R.M., Martell, A.E., Critical Stability Constant, In Inorganic complexes, Vol 4, Plenum Press-New York (1986).
10. NEA, Thermodynamical Data Base, OECD Paris.
11. Spivakovskii, V.B., Moisa, L.P., Zh. Neorg. Khim (1977) 22, 1178.
12. Suzuki, Y., Saitoh, H., Aihara, Y., Tateyama, Y., J. Less-Common Metal, (1989) 149, 179..
13. Fuller, C.C., Davis, J.A., Geochim. Cosmochim. Acta (1987) 51, 1491.
14. Davis, J.D., Fuller, C.C., Cook, A.D., Geochim. Cosmochim. Acta, 51, (1987) 1477.
15. Maest, A.S., Crerar, D.A., Dillon, E.C., Trehu, S.M., Rountree, T.M., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 44, Materials Research Society (1985) 377.
16. Lieser, K.H., Bauscher, C.H., Radiochim. Acta, 44/45 (1988) 125.
17. Lieser, K.H., Muhlenweg, U., Radiochim. Acta, 44/45 (1988) 129.

DISKUSI

Dudu H.:

1. Tindak lanjut sampai dengan prediksi
2. Apakah bisa diantisipasi, pada daerah pembuangan diadakan manipulasi supaya dapat mencegah atau membuat lebih lama.

Pratomo B.S.:

1. Data yang diperoleh digunakan untuk pengayaan *bank data* selanjutnya untuk diaplikasikan dalam model-model migrasi. Diharapkan model-model tersebut akan merupakan rekomendasi bagi pemilihan tapak penyimpanan limbah yang sesuai.

Roocyta H.:

1. Mengapa dipilih granit (kalat) sebagai batuan/mineral yang diuji untuk perembesan radionuklida (Nd^{147}) bukan mineral lain yang memang daya sorpsinya lebih besar seperti clay? Pertimbangan lain clay juga lebih banyak terdapat di alam daripada granit.
2. Apakah dengan pemilihan granit sebagai mineral yang diuji karena telah diketahui (dari literatur atau percobaan sendiri) granit sebagai mineral yang paling cocok untuk mengurangi perembesan radionuklida di tempat penyimpanan limbah?

Pratomo B.S.:

1. Pada studi/penelitian sebelumnya diperlihatkan adanya mineral kalsit sebagai mineral ubahan lainnya. Mineral ubahan tersebut mempergunakan pengisi fisure dalam batuan granit, yaitu jalur *previlaged* bagi air tanah, pembawa radionuklida, yang karenanya mineral ubahan akan lebih banyak berkontak daripada mineral asalnya.
2. Pemilihan formasi batuan granit telah dilakukan pada studi bapak sebelumnya, bersamaan formasi batuan potensial lainnya, clay dan garam (salt). Pemilihan tersebut didasarkan kriteria-kriteria yang diharapkan mendukung susunan penyimpanan limbah, di antaranya dari aspek geologi, geofisika, dan geoteknik dan sebagainya.