

Влияние органической и минеральной составляющих сапропелей Республики Беларусь на селективную сорбцию радиоцезия

© Л. Н. Москальчук^{*а}, А. А. Баклай^б, Т. Г. Леонтьева^{**б}

^а Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а;

* e-mail: leonmosk@tut.by

^б Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, 220109, Минск, а/я 119;

** e-mail: t.leontieva@tut.by

Получено 03.04.2017

УДК 631.438.2:544.582.2

Определены значения потенциала связывания радиоцезия (radiocesium interception potential, RIP), характеризующего способность сорбента в условиях, контролируемых селективной сорбцией, удерживать катионы $^{137}\text{Cs}^+$ в присутствии конкурирующего катиона K^+ или NH_4^+ [RIP(K) или RIP(N)]. Значения RIP(K) (мг-экв·кг⁻¹) составляют 44–720 и 260–1200, а RIP(N) – 21–189 и 96–250 для сапропелей органического и кремнеземистого типа соответственно. Для сапропелей органического типа коэффициент селективности $K_c(\text{N/K})$ на селективных по отношению к ^{137}Cs сорбционных местах изменяется от 2.1 до 3.8, а для сапропелей кремнеземистого типа (оз. Добеевское) достигает 4.5–4.8, что указывает на наличие частиц типа иллита, существенно влияющих на сорбцию ^{137}Cs данными типами сапропелей. Установлено, что наибольшие значения RIP(K) для исследованных сапропелей достигаются при отношении органического вещества к минеральному в интервале 0.43–0.61.

Ключевые слова: радиоцезий, сапропель, органическое и минеральное вещество, потенциал связывания радиоцезия, коэффициент селективности.

В процессе функционирования атомных электростанций, а также при ядерных и радиационных авариях одним из основных загрязнителей окружающей среды является долгоживущий радионуклид ^{137}Cs . В результате атмосферных выпадений происходит загрязнение поверхностных водоемов, источников водоснабжения, сельскохозяйственных и лесных почв и территорий. Вследствие этого требуется проведение реабилитации сельскохозяйственных почв, загрязненных ^{137}Cs . Одним из методов реабилитации почв является химический, предусматривающий внесение в загрязненные радионуклидами почвы различных химических реагентов, в том числе сорбентов. При этом одним из основных показателей, определяющих стратегию реабилитации сельскохозяйственных почв для снижения миграции ^{137}Cs из почвы в растения в результате внесения в нее сорбентов, является потенциал связывания радиоцезия (radiocesium interception potential, RIP) [1]. Данный показатель является постоянной величиной для определенного типа сорбента и характеризует его способность селективно сорбировать ^{137}Cs . В работе [2] получено выражение для системы сорбент–раствор, которое связывает емкость селективной сорбции на центрах FES (frayed edge sites) и коэффициент селективности цезия по отношению к конкурирующему одновалентному катиону M^+ (K^+ или NH_4^+) $K_c(\text{Cs}^+/\text{M}^+)$, коэффициент распределения ^{137}Cs K_d и концентрацию катиона M^+ в растворе

$$K_c(\text{Cs}^+/\text{M}^+)[\text{FES}] = K_d(^{137}\text{Cs})[\text{M}^+]. \quad (1)$$

Величина $K_c(\text{Cs}^+/\text{M}^+)[\text{FES}]$ или $K_d(^{137}\text{Cs})[\text{M}^+]$ постоянна в широком интервале концентраций катиона

M^+ в растворе при условии, что доля M^+ на FES при следовых количествах Cs^+ стремится к единице. Выражение (1) определяет такой показатель, как RIP, характеризующий способность сорбента в условиях, контролируемых селективной сорбцией, удерживать катионы $^{137}\text{Cs}^+$ в присутствии конкурирующего катиона M^+ (K^+ или NH_4^+) [RIP(K) или RIP(N), мг-экв·кг⁻¹]. Значение RIP(M) используется для сравнения способности различных материалов сорбировать ^{137}Cs из растворов, а также для установления механизма его сорбции [3].

В научной литературе имеются лишь одиночные данные о значениях RIP(K) и RIP(N) для сапропелей различных типов. Так, в работе [4] приведены значения RIP(K) (мг-экв·кг⁻¹), которые для сапропелей органического типа составляют 114–649, кремнеземистого типа – 224–990.

Целью настоящей работы является определение значений RIP(K) и RIP(N) для образцов сапропелей органического и кремнеземистого типов, отобранных из озер Республики Беларусь, и оценка влияния отношения органической и минеральной составляющей на значение RIP(K).

Экспериментальная часть

Объекты исследований. В качестве объектов исследований использовали образцы сапропелей органического и кремнеземистого типов, отобранные из озер Республики Беларусь. Наименование озер и характеристика образцов сапропелей приведены в табл. 1.

Вышеуказанные образцы сапропелей высушивали

Таблица 1. Характеристика образцов сапропелей Республики Беларусь

Шифр образца	Тип сапропеля	Место отбора
1С	Органический	Оз. Судобль, Смолевичский р-н
2Л	»	Оз. Лочинское, Осиповичский р-н
3Л		
4Д	Кремнеземистый	Оз. Добеевское, Шумилинский р-н
5Д		
6Ч	Органический	Оз. Червоное, Житковичский р-н
7Н	Кремнеземистый	Оз. Найда, Житковичский р-н
8Н		

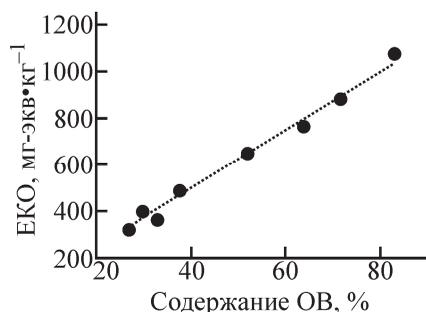
Таблица 2. Физико-химические свойства образцов сапропелей

Шифр образца	Содержание ОВ, %	pH _{KCl}	ЕКО, мг-экв·кг ⁻¹	ОВ/МВ
1С	64 ± 2	5.3	758 ± 47	1.78
2Л	72 ± 3	5.5	884 ± 66	2.57
3Л	83 ± 2	5.4	1080 ± 127	4.88
4Д	38 ± 2	6.2	485 ± 38	0.61
5Д	33 ± 1	6.3	363 ± 29	0.49
6Ч	52 ± 2	5.1	644 ± 58	1.08
7Н	27 ± 2	5.3	320 ± 32	0.37
8Н	30 ± 2	5.7	392 ± 41	0.43

до воздушно-сухого состояния, размалывали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с размером ячейки 0.5 мм.

Методы исследований. Содержание органического вещества (ОВ) в сапропелях определяли по ГОСТ 27980–88 [5], обменную кислотность (pH_{KCl}) – по ГОСТ 27979–88 [6], емкость катионного обмена (ЕКО) – по методу Бобко–Аскинази–Алешина в модификации ЦИНАО согласно ГОСТ 17.4.4.01–84 [7]. Содержание катионов K⁺ в растворе измеряли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Varian Spectr AA250.

Значения RIP(K) и RIP(N) для образцов сапропелей определяли в статических условиях методом ограниченного объема [8]. Навеску сапропеля массой 0.2 г помещали в поликарбонатную центрифужную пробирку и уравнивали с 20 см³ раствора, со-

**Рис. 1.** Зависимость ЕКО сапропелей от содержания органического вещества. Уравнение регрессии: $y = 12.4x$ ($R^2 = 0.99$).

державшего 100 ммоль·дм⁻³ Ca²⁺ и 0.5 ммоль·дм⁻³ K⁺ или NH₄⁺. Жидкую фазу заменяли три раза в течение суток, а фазы разделяли центрифугированием. Затем к сапропелям добавляли 20 см³ аналогичного раствора, содержащего 2 кБк ¹³⁷Cs, и встряхивали в течение 24 ч на продольном аппарате для встряхивания. После центрифугирования из надосадочной жидкости отбирали 10 см³ раствора через одноразовый шприцевой ацетат-целлюлозный мембранный фильтр с диаметром пор менее 45 мкм. Равновесную активность ¹³⁷Cs определяли методом сцинтилляционной γ-спектроскопии на приборе РУС-91М. Значения RIP(M) рассчитывали по формуле

$$\text{RIP}(M) = (C_0 - C_p)VC_M/(C_p m), \quad (2)$$

где C_0 и C_p – начальная и равновесная удельные активности ¹³⁷Cs в растворе, Бк·дм⁻³; V – объем раствора, дм³; C_M – концентрация катиона K⁺ или NH₄⁺ в растворе, ммоль·дм⁻³; m – масса сапропеля, кг.

Эксперименты проводили при 20 ± 2°C. Повторность опытов трехкратная.

Результаты и обсуждение

Результаты исследований физико-химических свойств (содержание ОВ, pH_{KCl} и ЕКО) для образцов сапропелей (в расчете на массу абсолютно сухого вещества) представлены в табл. 2. Содержание ОВ для образцов сапропелей, отобранных из различных озер Беларуси, изменяется в пределах 27–83 мас%, а ЕКО – в интервале 320–1080 мг-экв·кг⁻¹. Значения содержания ОВ и ЕКО для образцов 3Л и 7Н различаются более чем в 3 раза. Значение pH_{KCl} изменяется от слабокислой реакции среды (образец 6Ч) до нейтральной (образец 5Д). Отношение содержания органического вещества к минеральному (ОВ/МВ) в исследованных сапропелях варьирует от 0.37 (образец 7Н) до 4.88 (образец 3Л). По убыванию значений ЕКО сапропели можно расположить в следующий ряд: 3Л > 2Л > 1С > 6Ч > 4Д > 5Д > 8Н > 7Н.

Значения ЕКО прямо пропорциональны содержанию органического вещества (рис. 1).

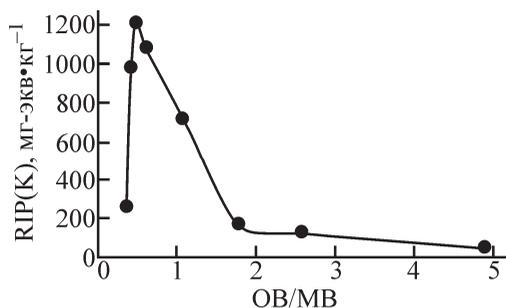
Значения RIP(K) и RIP(N), а также коэффициента селективности ионного обмена цезия на ионы калия и аммония $K_c(N/K)$, определенные по методу работы [8], для образцов сапропелей представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что значения RIP(K) для образцов сапропелей изменяются от 44 до 1200 мг-экв·кг⁻¹ и существенно ниже значения RIP(K) для иллита (10000–16000 мг-экв·кг⁻¹) [9]. Значения RIP(N) для образцов сапропелей значительно ниже соответствующих значений RIP(K) и изменяются в пределах 21–250 мг-экв·кг⁻¹.

В работе [10] установлено, что для глинистых минералов группы иллита коэффициент селективно-

Таблица 3. Значения параметров селективной сорбции радиоцезия для сапропелей

Шифр образца	RIP(K)	RIP(N)	$K_c(N/K)$
	мг-экв·кг ⁻¹		
1С	169 ± 12	65 ± 8	2.6 ± 0.3
2Л	121 ± 9	53 ± 5	2.3 ± 0.2
3Л	44 ± 6	21 ± 3	2.1 ± 0.2
4Д	1080 ± 67	240 ± 25	4.5 ± 0.4
5Д	1200 ± 100	250 ± 21	4.8 ± 0.3
6Ч	720 ± 64	189 ± 17	3.8 ± 0.4
7Н	260 ± 21	96 ± 11	2.7 ± 0.3
8Н	982 ± 81	213 ± 19	4.6 ± 0.2

**Рис. 2.** Зависимость RIP(K) от отношения ОВ/МВ для образцов сапропелей.**Рис. 3.** Зависимость активности (A_n) от количества катализатора, нанесенного на поверхность (N).

сти обмена следовых количеств ионов цезия на ионы калия на селективных сорбционных местах FES в среднем равен 1000, а на ионы аммония – 200. Согласно данным этой работы, если $K_c(N/K) \geq 5$, то основным механизмом сорбции ^{137}Cs является его селективная сорбция на сорбционных центрах глинистых минералов с решеткой 2 : 1 типа иллита.

Значения $K_c(N/K)$ для исследованных образцов сапропелей, представленные в табл. 3, изменяются от 2.1 до 4.8, что свидетельствует о том, что сорбционные центры глинистых минералов с решеткой 2 : 1 типа иллита играют существенную роль в селективной сорбции ^{137}Cs только для образцов сапропелей кремнеземистого типа 4Д, 5Д и 8Н.

Для образцов сапропелей в зависимости от соотношения органического и минерального вещества изучена селективная сорбция ^{137}Cs методом ограниченного объема в статических условиях при взаимодействии с радиоактивным раствором ^{137}Cs в течение

24 ч [8]. На рис. 2 представлены полученные результаты.

Согласно данным рис. 2, при увеличении отношения ОВ/МВ для образцов сапропелей значение RIP(K) сначала увеличивается, достигает максимума, а затем уменьшается. Максимальное значение RIP(K) составляет 1200 мг-экв·кг⁻¹ для образца сапропеля кремнеземистого типа 5Д с отношением ОВ/МВ, равным около 0.5. Для объяснения полученных данных воспользуемся следующей аналогией. Известно [11], что многие каталитические реакции происходят на металлических катализаторах (Ag, Pt, Cu, Ni и т.д.), которые наносятся на химически инертную матрицу с высокоразвитой поверхностью (сотни м²·г⁻¹). Характерной особенностью таких катализаторов является прохождение активности (т. е. величины, пропорциональной константе скорости реакции) через максимум в зависимости от количества нанесенного катализатора (рис. 3). Наличие данного максимума хорошо объясняет теория активных центров, предложенная Кобозевым Н. И. [11].

Под термином «сапропель» принято понимать донные отложения пресноводных водоемов, содержащих в сухом остатке более 15% органического вещества [12]. Органическое вещество сапропелей представляет собой продукт биохимической переработки в анаэробных условиях растительных и животных остатков. В работе [13] показано, что элементный состав ОВ для различных типов сапропелей существенно не различается, а МВ сапропелей представлено в основном соединениями кремния, алюминия и железа. ОВ и МВ в озерных отложениях, взаимодействуя друг с другом, образуют наиболее устойчивый в данных условиях органоминеральный комплекс, который и определяет селективные свойства сапропелей в отношении ^{137}Cs .

Полученные результаты свидетельствуют о принципиальном различии природы селективных по отношению к ^{137}Cs сорбционных мест для сапропелей органического и кремнеземистого типов. Согласно данным работ [14–16], устойчивыми органоминеральными комплексами являются комплексы, образованные органическим веществом с глинистыми минералами типа иллита и с гидроксидами алюминия и железа. На основании экспериментальных данных (табл. 3) можно предположить, что основными органоминеральными комплексами, ответственными за селективную сорбцию ^{137}Cs , для сапропелей кремнеземистого типа являются комплексы, образованные ОВ с глинистыми минералами типа иллита, а для сапропелей органического типа – комплексы, образованные ОВ с гидроксидами алюминия и железа. Количественное соотношение данных органоминеральных комплексов в исследованных сапропелях определяет, во-первых, прохожде-

ние значения RIP(K) через максимум, а во-вторых, изменение коэффициента селективности $K_c(N/K)$.

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют проводить целенаправленный поиск перспективных сапропелей, которые могут быть использованы для реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв Беларуси, России и Украины, загрязненных ^{137}Cs и имеющих значения RIP(K) в пределах 10–60 мг-экв·кг⁻¹. Установлено, что оптимальным отношением органического вещества к минеральному (ОВ/МВ) для сапропелей Беларуси является интервал 0.43–0.61, при котором достигается наибольшее значение RIP(K). Кроме того, так как органическая часть сапропеля подвержена разложению, минерализация в соответствии с полученными экспериментальными результатами только увеличивает сорбционное поглощение радиоцезия. Внесение данных типов сапропелей в загрязненные радиоцезием дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы позволит снизить уровень миграции радиоцезия в системе почва–растение, что подтверждается данными ряда работ [1, 17].

Список литературы

- [1] Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. // Тр. БГТУ. 2014, N 3: Химия и технология неорганических веществ. С. 14–17.
- [2] Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A. // Nature. 1988. Vol. 335, N 6187. P. 247–249.
- [3] De Preter P. Radiocesium retention in the aquatic, terrestrial and urban environment: a quantitative and unifying analysis: PhD Thesis. Leuven: Katholieke Univ., 1990. 93 p.
- [4] Valke E., Maskalchuk L. N., Cremers A. // Appl. Geochem. 1998. Vol. 13, N 2. P. 155–164.
- [5] ГОСТ 27980–88: Удобрения органические. Методы определения органического вещества. М.: Госстандарт, 1984. 9 с.
- [6] ГОСТ 27979–88: Удобрения органические. Метод определения рН. М.: Госстандарт, 1984. 6 с.
- [7] ГОСТ 17.4.4.01–84: Охрана природы. Почвы. Метод определения емкости катионного обмена. М.: Госстандарт, 1984. 10 с.
- [8] Wauters J., Elsen A., Cremers A. et al. // Appl. Geochem. 1996. Vol. 11, N 4. P. 589–594.
- [9] De Koning A., Konoplev A. V., Comans R. N. J. // Appl. Geochem. 2007. Vol. 22, N 2. P. 219–229.
- [10] Wauters J. Radiocesium in aquatic sediments: sorption, remobilization and fixation: PhD Thesis. Leuven: Katholieke Univ., 1994. 109 p.
- [11] Филиппов Ю. В., Попович М. П. Физическая химия. М.: Изд-во МГУ, 1980. 400 с.
- [12] Кордэ Н. В. Биостратификация и типология русских сапропелей. М.: АН СССР, 1960. 220 с.
- [13] Браки Н. А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, 1971. 187 с.
- [14] Медведев В. П., Романов Г. Н., Базылев В. В. и др. // Радиохимия. 1990. Т. 32, N 6. С. 113–118.
- [15] Фирсакова С. К., Тимофеев С. Ф., Шумилин В. А. и др. // Радиационная биология. Радиэкология. 2002. Т. 42, N 3. С. 345–351.
- [16] Силева Т. М., Артемьева З. С., Рыжова И. М. // Изв. ТСХА. 2013. Вып. 5. С. 19–31.
- [17] Санжарова Н. И., Сысоева А. А., Исамов Н. Н. и др. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, N 3. С. 26–34.