

Л. Н. Москальчук, зав. лабораторией ОИЭЯИ-Сосны НАН Беларуси

ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ РАДИАЦИОННО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ БЕЛАРУСИ

It has been investigated agrochemical and sorption properties of hydrolyzed lignin, clay-salt slimes, sapropel and organomineral sorbents based on them, and the ^{137}Cs selective sorption of the materials and prepared sorbents as well. It has been defined that the ^{137}Cs selective sorption of the prepared sorbents is higher than the selective sorption of the separate components. It is suggested to use organomineral sorbents based on natural raw materials and industrial wastes for decreasing of migration of long-lived radionuclides in agricultural crops on the territories contaminated by radionuclides. The possibility of using of organomineral sorbents based on sapropel, hydrolyzed lignin and clay-salt slimes is considered for rehabilitation of soils contaminated by radionuclides.

Введение. Авария на Чернобыльской АЭС привела к крупномасштабному загрязнению сельскохозяйственных угодий как в Республике Беларусь, так и в Российской Федерации. В Республике Беларусь в настоящее время сельскохозяйственное производство ведется на 1,3 млн. га земель, загрязненных ^{137}Cs с плотностью более 37 кБк/м², а также на площади 458 тыс. га с плотностью ^{90}Sr 111 кБк/м².

При минимизации последствий аварии на ЧАЭС одной из важнейших задач в республике до настоящего времени является решение проблемы дезактивации и реабилитации почв, загрязненных радионуклидами. Именно почвы содержат наибольшую часть выброшенных при взрыве радионуклидов, которые являются основным источником загрязнения сельскохозяйственной продукции, внутреннего облучения проживающего на данных территориях населения, что в целом приводит к ухудшению санитарно-гигиенических условий проживания в ряде регионов республики. Особенно остро нуждаются в дезактивации и реабилитации бедные гумусом, легкие по механическому составу дерново-подзолистые почвы Беларуси [1]. Такие почвы характеризуются наиболее высокими коэффициентами накопления радионуклидов в растениеводческой продукции. Особенно остро стоит проблема получения чистой продукции в частном секторе, где до сих пор ведется сельскохозяйственное производство даже при уровнях загрязнения почв, превышающих предельно допустимые нормы.

В современной мировой практике ведения сельского хозяйства, которое ориентировано на экологически безопасное органическое земледелие, наблюдается тенденция более широкого применения в качестве сорбентов радионуклидов органических удобрений, а также различных типов сорбентов, приготовленных на основе природного органического и минерального сырья, в том числе глинистых минералов, цеолитов, сапропелей, торфов и препаратов на основе гумусовых веществ [2].

Основными источниками радиоактивного загрязнения почв являются изотопы цезия (^{137}Cs) и стронция (^{90}Sr). Использование принципа снижения подвижности данных радионуклидов в почве путем их закрепления в почвенно-поглощающем комплексе – собственно реабилитация является достаточно эффективной, экологически безопасной и наиболее перспективной мерой предотвращения миграции радионуклидов по пищевым цепям. Учитывая масштабность аварии на ЧАЭС, решить вопросы реабилитации загрязненных территорий можно только на основе широкого использования доступных, дешевых и эффективных сорбентов.

В качестве таких сорбентов предлагается использовать органоминеральные сорбенты на основе имеющихся в Беларуси запасов природного органоминерального сырья – сапропеля (донные отложения пресноводных озер), а также отходов промышленного производства – гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов.

Цель данного исследования – изучить возможность применения сапропелей, гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов в качестве сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси.

Характеристика материалов. Среди таких мелиорант-сорбентов особый интерес представляют донные отложения пресноводных озер – сапропели, которые по содержанию органического вещества (до 90%), питательных веществ и микроэлементов превосходят многие виды органических удобрений. Эффективность сапропелей определяется также качеством органического вещества, в частности содержанием гуминовых кислот и азота. Максимальное количество азота составляет 4,6% на сухое вещество, причем существенное его количество входит в состав аминокислот [2].

В Беларуси имеется более 10 тыс. пресноводных озер, содержащих более чем 2,2 т сапропелевых отложений.

Значительный интерес с точки зрения повышения сорбционной способности почв в от-

ношении ^{90}Sr представляет многотоннажный отход гидролизной промышленности – гидролизный лигнин. Гидролизный лигнин – твердый остаток после обработки древесины или растительного сельскохозяйственного отхода слабым раствором серной кислоты. Он содержит собственно лигнин, часть полисахаридов, смолы, гуминовые и минеральные кислоты, зольные элементы. Гидролизный лигнин в качестве компонента различных видов органических удобрений исследуется давно. В многочисленных публикациях показано положительное участие лигнина в гумусообразовании и влиянии его комплексообразующих свойств на режим питания растений и активацию их жизнедеятельности. Однако большинство технических и экономически целесообразных направлений утилизации гидролизного лигнина до сих пор не реализовано в промышленном масштабе, и значительная часть его вывозится в отвалы, которые представляют экологическую опасность для окружающей среды [3].

В результате деревообработки производится около 250 тыс. т органических отходов в год.

В качестве возможной добавки к разрабатываемым сорбентам перспективными также являются глинисто-солевые шламы, значительные запасы которых находятся в Беларуси. По вещественному составу глинисто-солевые шламы представляют собой сложные образования, основными компонентами которых являются: карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция, алюмосиликаты, хлориды натрия и калия. Из карбонатов преобладает доломит, сульфаты кальция представлены ангидридом, алюмосиликаты – глинистыми минералами, преимущественно гидрослюдистого состава. Глинисто-солевые шламы характеризуются высокой дисперсностью и удельной поверхностью, а также значительной степенью дефектности кристаллической структуры, что повышает их сорбционную способность. Выполненные в последнее время исследования свидетельствуют о целесообразности применения глинисто-солевых шламов в качестве мелиорантов и структурных добавок на малоплодородных песчаных почвах, торфяниках, а также для реабилитации загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почв [4].

Ежегодное накопление глинисто-солевых шламов на РУП ПО «Беларуськалий», составляет около 1,8–2,0 млн. т.

Методы и материалы. Исследования проводились на шести образцах различных типов сапропелей различного гранулометрического состава, пяти образцах гидролизного лигнина и одном образце глинисто-солевого шлама (табл. 1 и 2).

На основе сапропеля (оз. Червоное), нейтрализованного гидролизного лигнина, лигнин

из отвалов (г. Речица) и глинисто-солевых шламов (ПО «Беларуськалий») приготовлены 5 смесей органо-минеральных сорбентов (ОМС) различного соотношения.

Таблица 1

Характеристика образцов сапропелей

Образец	Название озера, района	Тип сапропеля
1С	Судобль, Смолевичский	Органический
2Л	Лочинское, Осиповичский	Органический
3Д	Добеевское, Шумилинский	Кремнеземистый
4Ч	Червоное, Житковичский	Органический
5В	Вейно, Бельничский	Карбонатный
6Н	Найда, Житковичский	Кремнеземистый

Таблица 2

Характеристика образцов гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов

Образец	Тип	Происхождение
ЛНР	Нейтрализованный	Речицкий гидролизный завод
ЛНБ	Нейтрализованный	Бобруйский гидролизный завод
ЛКР	Кислый	Речицкий гидролизный завод
ЛКБ	Кислый	Бобруйский гидролизный завод
Лсвалка	Из отвалов	Речицкий гидролизный завод
ГСШ	Из шламохранилища	ПО «Беларуськалий»

Изучение сорбционных свойств исследуемых образцов органо-минеральных компонентов и смесей на их основе в отношении радионуклидов (^{137}Cs и ^{90}Sr) проводилось в статических и динамических условиях. В статических условиях образцы в течение 30 сут насыщались радиоактивным раствором (активностью 400 Бк/мл) при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 4. Десорбцию поглощенных ионов в динамических условиях проводили путем последовательных промывок 0,1 н. KCl (CaCl_2) и дополнительно в статических условиях растворами 0,5 н KCl (CaCl_2) и 0,1 н HNO_3 .

Исследование селективной сорбции проводилось по методике [5], модифицированной А. В. Коноплевым с сотр. [6], путем определения ключевых характеристик почвы. Методика эксперимента заключалась в следующем. Образцы почв и сорбентов уравнивались с

раствором К-Са (PAR 0,05: Са = 100 ммоль, К = 0,5 ммоль), соотношение фаз 1 : 50, жидкая фаза заменялась три раза. Разделение фаз проводилось центрифугированием (10 мин при 6000 об/с), а затем в суспензии того же состава после установления равновесия в течение 24 ч определялась активность ^{137}Cs в водной фазе (1 : 5) и содержание его обменной формы в твердой фазе (экстракцией 1 М CH_3CONH_4 при соотношении фаз 1 : 50). По этим данным рассчитывали общий и обменный потенциалы связывания радиоцезия (RIP).

Результаты. Физико-химическая характеристика образцов сапропелей, гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов представлена в табл. 3 и 4.

Таблица 3
Физико-химическая характеристика образцов сапропелей

Образец	Органическое вещество, %	pH_{KCl}
1С	65	5,4
2Л	73	5,5
3Д	39	6,3
4Ч	52	5,1
5В	23	7,5
6Н	27	5,3

Данные табл. 3 показывают, что образцы сапропелей значительно различаются по содержанию органического вещества (от 23 до 73%). Наиболее высоким содержанием органического вещества характеризуются органические сапропели. В отдельных месторождениях этот показатель превышает 70% (образец 2Л, оз. Лочинское). Сапропели характеризуются такими же величинами обменной кислотности, как и дерново-подзолистые почвы ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 5,5-6,1$).

Из данных табл. 4 видно, что для образцов ГЛ характерно большое содержание ОВ и большой диапазон значений кислотности, тогда как образец ГСШ, представляющий собой минеральную компоненту, имеет слабощелочную реакцию среды.

Таблица 4
Физико-химическая характеристика образцов ГЛ и ГСШ

Образец	Органическое вещество, %	pH_{KCl}
ЛНР	80,8	7,0
ЛНБ	82,3	7,81
ЛКР	86,4	2,43
ЛКБ	86,6	3,85
Лсвалка	84,4	2,74
ГСШ	—	7,8

В табл. 5 и 6 представлены данные по содержанию водорастворимых и обменных форм основных катионов в образцах гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов.

Таблица 5
Содержание водорастворимых форм основных катионов в исследуемых образцах

Образец	Содержание водорастворимых форм, ммоль/л			
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
ЛНР	0,09	0,26	16,8	0,32
ЛНБ	0,09	6,96	66,2	0,65
ЛКР	0,09	0,18	4,4	0
ЛКБ	0,08	3,4	28,9	0,26
Лсвалка	0,13	0,37	2,6	0,11
ГСШ	41,8	248	58	0,88

Таблица 6
Содержание обменных форм основных катионов в исследуемых образцах

Образец	Содержание обменных форм, мг-экв/кг			
	K^+	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
ЛНР	7,9	0,4	724	2,6
ЛНБ	0,9	41,5	1385,2	6,1
ЛКР	2	1,8	117,3	2,2
ЛКБ	0,9	30,8	326,3	4,9
Лсвалка	1,3	0,8	65,4	1,2
ГСШ	24,9	—	779	1,0

Среди исследованных образцов ГСШ резко выделяется самым большим содержанием основных катионов в водорастворимой и обменно-сорбированной формах. Так, количество K^+ , одного из основных одновалентных катионов ППК, конкурирующего с цезием за места селективной сорбции, в ГСШ в десятки и сотни раз выше, чем в остальных образцах. Следует отметить, что по содержанию другого важного катиона — Ca^{2+} — данные образцы также значительно превышают количества водорастворимого и обменно-сорбированного Ca^{2+} в почвах.

Проведенными ранее исследованиями в Бельгии и Беларуси установлено, что распределение радиостронция в системе «сорбент — раствор» определяется емкостью катионного обмена (СЕС). Распределение ^{137}Cs обусловлено количеством мест специфической сорбции (FES), расположенных между слоями кристаллической решетки в области их расширенных концов, что определяется потенциалом связывания радиоцезия (RIP^{FES}).

Характеристика сорбционных свойств образцов сапропелей приведена в табл. 7.

Таблица 7

Сорбционная характеристика образцов сапропелей

Образец	СЕС, экв/кг	RIP ^{FES} , экв/кг	K _D ^{Cs} , л/кг	K _D ^{Sr} , л/кг
1С	0,675	0,114	298	22
2Л	0,891	0,154	551	50
3Д	0,538	0,990	5397	23
4Ч	0,697	0,649	4310	33
5В	0,382	0,223	1120	26
6Н	0,298	0,224	979	17

Как показывают данные табл. 7, значения СЕС сапропелей во всех случаях значительно (в 12–15 раз) выше, чем почв. Поэтому можно предположить, что внесение в почву сапропелей, особенно органических (характеризующихся высокими значениями СЕС), будет эффективным мероприятием для фиксации радиостронция.

Результаты определения потенциала связывания радиоцезия (RIP^{FES}) показали, что этот показатель находится в более сложной зависимости от типа сапропеля. Значения RIP^{FES} для большинства сапропелей, за исключением органического (образец 4Ч) и кремнеземистого типа (образец 3Д), изменяются в пределах 0,11–0,22 экв/кг. Наибольшим значением RIP^{FES} обладает кремнеземистый сапропель 3Д (0,990 экв/кг). Следует предположить, что при внесении этого типа сапропеля в дерново-подзолистые песчаные и суглинистые почвы будет наблюдаться положительный эффект с точки зрения доступности ¹³⁷Cs растениям.

Характеристика селективной сорбции ¹³⁷Cs образцов гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов дана в табл. 8.

Таблица 8

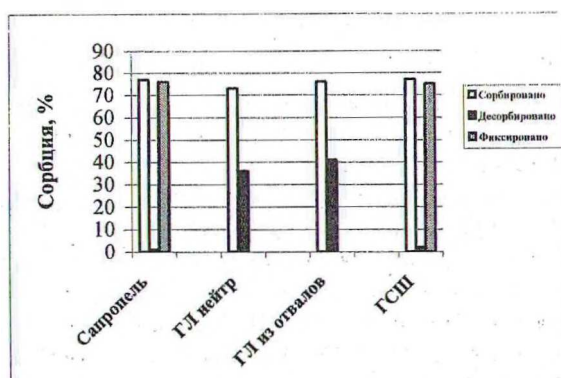
Сорбционная характеристика образцов ГЛ и ГСШ

№ образца	RIP(K), ммоль/кг	RIP(K) _{ex} , ммоль/кг
ГСШ	6343 ± 1120	1066 ± 173
ЛКР	7,2 ± 0,8	3,9 ± 0,5
ЛНР	23,3 ± 1,8	8,9 ± 0,5
ЛКБ	3,7 ± 0,4	2,7 ± 0,2
ЛНБ	4,9 ± 0,6	3,0 ± 0,4
Лсвалка	32,2 ± 1,2	11,4 ± 0,3

Значение RIP(K) для глинисто-солевых шламов очень высоко и составляет около 7000 ммоль/кг. Поэтому можно предположить, что распределение ¹³⁷Cs в системе «сорбент – раствор» главным образом связано с центрами селективной сорбции (FES). Это предсказуемо, если принять во внимание, что ГСШ имеют ряд

важных специфических свойств, таких как высокая дисперсность и дефектность кристаллической решетки глинистых минералов, которые ответственны за селективную сорбцию.

Низкие значения RIP(K) у образцов ГЛ указывает на отсутствие глинистых минералов в составе гидролизного лигнина, что свидетельствует о низкой фиксирующей способности ¹³⁷Cs. Результаты исследования сорбционной и фиксирующей способности образцов кремнеземистого сапропеля, ГЛ, ГСШ и ОМС на их основе после контакта в течение 30 сут с радиоактивным раствором ¹³⁷Cs представлены на рис. 1 и 2.

Рис. 1. Сорбционные свойства органоминерального сырья в отношении ¹³⁷Cs

Ранее было установлено, что наиболее интенсивное поглощение радиоцезия образцами происходит в первые сутки, величина сорбции в этот период изменялась в интервале 73–77% (от внесенного ¹³⁷Cs) [4]. Количество ¹³⁷Cs, десорбируемого последовательными экстракциями 0,1 н. KCl и дополнительно 0,5 н. KCl и 0,1 н. HNO₃, различалось и составляло для сапропеля и ГСШ 25 и 22% соответственно, в фиксированной форме находилось 52–55% (для сапропеля и ГСШ). За необменное поглощение принят фиксированный ¹³⁷Cs, не вытесняемый из образцов вышеупомянутыми десорбирующими растворами. Для сравнения величина обменно-сорбированного в почвах ¹³⁷Cs, поглощенного за сутки, составила для ПГПП – 25,7%, а для ДПСПП – 28,1%.

С увеличением продолжительности сорбции радиоцезия исходными образцами до 30 сут, как видно из рис. 1, доля обменно-сорбированного ¹³⁷Cs в образцах сапропеля и ГСШ, в отличие от сорбции в ГЛ, значительно снизилась, и практически весь сорбированный ¹³⁷Cs находится в необменном, фиксированном состоянии (75–76%). Для образцов ГЛ характерна обменная сорбция (до 80%).

В ОМС (рис. 2) доля необменно-сорбированного ¹³⁷Cs так же достаточно высока и в зависимости от соотношения компонентов изменяется в пределах 45–60%.

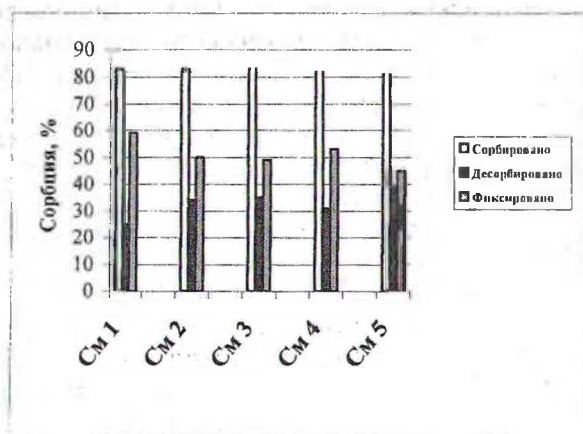


Рис. 2. Сорбционные свойства органоминеральных сорбентов в отношении ¹³⁷Cs

Со временем в сорбции ¹³⁷Cs кремнеземистым сапропелем и ГСШ определяющую роль начинает играть минеральная составляющая, представленная глинистыми минералами слоистой структуры, что повышает вероятность появления в кристаллитах позиций с необменным поглощением ¹³⁷Cs. Кроме того, большое содержание ионов K⁺ в ГСШ могло спровоцировать коллапс межпакетного пространства глинистых минералов, в результате которого часть обменно-сорбированных ионов ¹³⁷Cs становится менее доступной для ионного обмена, что приводит к дополнительной фиксации ¹³⁷Cs твердой фазой.

Выводы. Сапропели характеризуются высокой емкостью катионного обмена и содержанием гуминовых кислот, фосфора и азота. Кислотность (рН_{KCl}) составляет 4,5–6,5. Высокое содержание гуминовых кислот и наличие минеральной части в сапропелях позволяет использовать их в качестве компонента мелиорант-сорбента в количестве до 70%.

Гидролизный лигнин характеризуется высокой емкостью катионного обмена, низким содержанием гуминовых кислот, имеет высокий гумусообразующий потенциал, рН колеблется от 2,5 до 7,5. Низкое содержание гуминовых кислот и отсутствие глинистых минералов ограничивает его использование в качестве компонента мелиорант-сорбента до 30%.

Глинисто-солевые шламы содержат большое количество алюмосиликатов, хлористого калия, обладают высокой дисперсностью и большой емкостью катионного обмена. Можно ожидать для них высоких значений потенциала связывания радиоцезия (RIP). Однако наличие в составе водорастворимого хлористого натрия в количестве до 15% ограничивает его использование в качестве компонента мелиорант-сорбента до 20%.

Применение сорбентов на основе местного природного сырья и промышленных отходов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси позволит значительно улучшить экологическую ситуацию и одновременно снизить нагрузку на окружающую среду.

Литература

1. Шевчук, В. Е. 15 лет после чернобыльской катастрофы: последствия в республике Беларусь и их преодоление: нац. докл. / под ред. В. Е. Шевчука, В. Л. Гурачевского. – Минск: Комитет по проблемам последствий аварии на Чернобыльской АЭС, 2001. – 118 с.
2. The use of sapropels as amendment in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils / L. Moskaltchuk [et al.] // Applied Geochemistry. – 1998. – Vol. 13, № 2. – P. 155–163.
3. Исследование гидролизного лигнина в целях возможного использования в качестве мелиорант-сорбента для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / И. Б. Капустина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 1. – С. 17–22.
4. Сорбционная способность природного сырья и промышленных отходов по отношению к ¹³⁷Cs / Н. М. Позылова [и др.] // Известия НАН Беларуси. Серия биол. наук. – 2005. – № 5, ч. 2. – С. 17–20.
5. Quantative analysis of radiocaesium retention in soils / A. Cremers [et al.] // Nature. – 1988. – V. 335, № 6187. – P. 247–249.
6. Параметризация перехода ¹³⁷Cs из почвы в растения на основе ключевых почвенных характеристик / А. В. Коноплев [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1999. – Т. 39, № 4. – С. 455–461.