

Швец Д. Полифункциональные сорбенты для решения проблем зоны отчуждения [Электронный ресурс] // Національна академія наук України — Чорнобилю: Зб. наук. пр. / НАН України. Нац. б-ка України ім. В. І. Вернадського; Редкол.: О. С. Онищенко (гол.) та ін. — К., 2006.— Режим доступу: <http://www.nbuv.gov.ua/books/2006/chernobyl/shd.pdf>.

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗОНЫ ОТЧУЖДЕНИЯ

Д. Швец

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины
03680 Киев-164, ул. Ген. Наумова, 13. E-mail: dshvets@ispe.kiev.ua

Обобщены результаты исследований особенностей очистки природных и технологических вод, а также земель, загрязненных радионуклидами. Рассмотрена возможность очистки радиационно-загрязненных почв Чернобыльской зоны с использованием разработанного в ИСПЕ НАН Украины фитосорбционного способа. Показано, что внесение углерод - минеральных сорбентов в прикорневую область растений обеспечивает повышенный переход радионуклидов (в 6-8 раз в сравнении с контролем) в зеленую массу с одновременным приростом самой биомассы в 2 – 3 раза. Установлено, что степень очистки почвы за один вегетативный период возрастает с 4 до 26%. Экспериментально обнаружено неизвестное ранее явление влияния внесения в грунт биоактивных сорбентов, ответственных за сорбционно-биологическую деструкцию экотоксикантов в почве, на эффективность процесса накопления биомассы энергетических растений.

I. ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ

Важное значение для улучшения экологической обстановки в зонах, пострадавших от Чернобыльской катастрофы, имеет очистка объектов окружающей среды, природных и технических вод от различных экотоксикантов, в первую очередь, от радионуклидов. Для извлечения отдельных радионуклидов (РН) из жидких сред давно известно применение сорбционных методов с использованием синтетических, технических и природных сорбентов [1—6]. Однако в реальных условиях часто имеется сложные смеси, состоящие из

радионуклидов и нерадиоактивных веществ, способных к конкурентной сорбции. Это обуславливает невысокую эффективность для поглощения смесей РН монофункциональных сорбентов (ионообменников) и позволяет полагать, что в таких случаях перспективными могут быть только полифункциональные (ПФС) и композиционные (КС) сорбенты.

В настоящем разделе работе изучена возможность поглощения РН катионного и анионного характера при их совместном присутствии как в модельных растворах, так и в реальных сложных смесях — природных (ПВ), технических (ТВ) и сточных водах (СВ). В качестве недорогих полифункциональных сорбентов испытывались разнообразные природные углеродные и неорганические материалы — бурые (Б-1 и Б-2) и соленые (С) угли, ископаемые антрациты (АИ), активированный антрацит (АА), торфяник (Т), морденит (М), зола (З), природные цеолиты различных месторождений (ЦС, Ц-К-Na, Ц-Д, Ц-БГ и др.), известняк (И), технические активированные угли (АУ, БАУ), сульфоуголь (СУ-2), окисленные угли (ДОУ и БАУ-О), технический силикагель КСК и др., а также композиционные сорбенты различного состава. Физико-химические характеристики использованных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические параметры сорбентов

| Сорбент | Ws (см ³ /г) | | Адсорбция (моль/г) | |
|---------|-------------------------|---------|--------------------|---------|
| | по бензолу | по воде | по HCl | по NaOH |
| Б-1 | 0.05 | - | 0.2 | 0.8 |
| Б-2 | 0.07 | - | 0.3 | 0.6 |
| АИ-1 | 0.17 | 0.19 | 0.2 | 0.2 |
| АА-1 | 0.44 | 0.46 | 0.7 | 0.0 |
| АА-2 | 0.467 | 0.50 | 0.5 | 0.2 |
| С | 0.13 | - | 0.2 | 0.2 |
| СУ-2 | 0.17 | - | 0.0. | 3.10.1 |
| БАУ | 0.42 | - | 0.4 | 1.9 |
| БАУ-О | 0.35 | - | 0.3 | 0.6 |
| ДОУ-66 | 0.29 | 0.28 | 0.1 | 0.6. |
| КП | 0.12 | 0.12 | 0.3 | 0.4 |
| ЦС | 0.45 | - | 0.5 | - |
| Ц -К | 0.33 | 0.37 | - | 0.7 |
| Ц-д | 0.35 | 0.38 | 0.8 | 0.6 |
| Ц-БГ | 0.31 | 0.36 | 0.5 | 0.5 |
| КСК | 1.03 | 0.31 | 0.2 | 0.6 |
| МИК-1 | 0.24 | 0.19 | 1.8 | 1.0 |
| ХИГ-1 | 0.13 | 0.28 | 0.8 | |
| АНТ | 2.02 | 0.40 | 0.7 | |

Эксперименты проводили в статических и динамических условиях по стандартным методикам – измерение общей β -активности растворов, γ -спектроскопию применяли для поэлементного определения составляющих смесей, атомно-адсорбционный метод использовался для определения содержания нерадиоактивных элементов

В табл. 2 приведены результаты экспериментов на модельных растворах по сорбции отдельных микроэлементов и радионуклидов, из которой видно, что все проверенные материалы обладают значительной поглотительной способностью.

Таблица 2

Сорбция радионуклидов и микроэлементов из модельных растворов
различными сорбентами

Растворы типа А –растворы с микроэлементами 10-50 мг/л

| Сорбент | Cs | Cs- 137 | Ca | Sr | Cu | La | Zr- V | Mo- 99 | Fe | Co | Co- 60 | Ru 106 |
|---------|----|------------|----|----|----|----|-------|-----------|----|----|-----------|-----------|
| Б-1 | 62 | 60 | 70 | 62 | 68 | 62 | 55 82 | 88 | 68 | 61 | - | 55 |
| АА | 35 | 38 | 45 | - | - | - | 90 88 | - | 71 | - | - | 98 |
| АИ | 33 | 30 | 35 | - | 41 | 45 | 70 85 | 88 | 70 | 62 | | 48 |
| БАУ | 35 | 41 | 33 | 21 | 38 | 41 | 95 93 | 95 | 58 | 49 | - | 74 |
| ДОУ | 65 | 68 | 77 | 78 | 91 | 85 | - 95 | 96 | 88 | 77 | - | 72 |
| ПК | 5 | - | 15 | 5 | 25 | 28 | - 28 | - | 52 | - | - | 63 |
| ПКО | 20 | - | 39 | 38 | 68 | 70 | - 45 | - | 52 | - | - | 58 |
| ЦС | 95 | 92 | | 68 | - | - | - - | - | - | - | 59 | 68 |

Растворы типа Б – минерализованные растворы с микроэлементами 8-10г/л

| Сорбент | Cs | Cs- 137 | Ca | Sr | Cu | La 95 | Zr- V | Mo- 99 | Fe | Co | Co- 60 | Ru | |
|---------|----|------------|----|----|----|----------|-------|-----------|----|----|-----------|----|----|
| Б-1 | 22 | - | - | 48 | 48 | 51 | 50 | 71 | 87 | 65 | 55 | - | 43 |
| АА | 15 | 22 | 32 | - | - | - | - | 85 | 92 | 68 | 51 | - | 98 |
| АИ | 12 | - | 31 | - | 28 | 38 | 66 | 82 | 85 | 66 | 41 | - | 46 |
| БАУ | 17 | 20 | 21 | 18 | 31 | 30 | - | 93 | 97 | 51 | 41 | 55 | 74 |
| ДОУ | 28 | 51 | 75 | 76 | 88 | 86 | 82 | 92 | 95 | 87 | 78 | 61 | 72 |
| ПК | 5 | - | 12 | - | 21 | 22 | - | - | - | 33 | - | - | 51 |
| ПКО | 17 | 15 | 35 | 36 | | 68 | - | - | - | 50 | - | - | 52 |
| КП | 70 | 85 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | 10 | 2 |
| ЦС | 95 | 92 | | 68 | - | - | - | - | - | - | - | 59 | 68 |
| МИК-1 | 88 | - | - | 25 | - | - | - | - | - | 12 | - | - | 30 |

Следует отметить, что при поглощении практически всеми исследованными углеродными материалами таких микроэлементов, как ванадий, ниобий, молибден, железо, рутений и др., а окисленными углями — кроме них еще и стронция бария, РЗЭ, меди, кобальта, проявлялась определенная селективность. Неорганические материалы, и особенно клиноптиллолит, были избирательны к ионам цезия.

Таблица 3

Сорбционная очистка воды от радионуклидов в статических условиях. Масса сорбента $m=1$ г, объем воды $V\sim 50$ мл, суммарная активность исходной воды 50-100 нКи-л \sim *

| Сорбент | Коэффициент очистки (%) | | | | | |
|--------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 1 ч, 0,1-0,25 мм | 1* ч, 0,1-0,25 мм | 4 ч, 0,1-0,25 мм | 24 ч, 0,1-0,25 мм | 24 ч, 0,1-0,25 мм | 24 ч, 0,1-0,25 мм |
| С | 47.1 | 21.7 | 55.1 | 63.3 | 42.3 | 40.1 |
| З | 37.0 | 31.4 | 41.6 | 56.8 | 36.3 | 35,9 |
| ЦС | 54.8 | 45.4 | 76.8 | 77.2 | 53.4 | 50,3 |
| Ц-БГ | 65.1 | 39.3 | 77.7 | 80.1 | 65.3 | 64.8 |
| Ц-Д | 76.7 | 58.3 | 82.6 | 82.8 | 81.7 | 80.1 |
| ЦNa-K | 80.6 | 55.9 | 83.3 | 84.1 | 71.6 | 66.8 |
| М | 72.3 | 45.5 | 82.7 | 83.1 | 69.8 | 66.6 |
| Т | 73.9 | 45.6 | 75.6 | 88.9 | 70.1 | 69.1 |
| И | 50.2 | 41.2 | 62.2 | 63.3 | 55.2 | 49.1 |
| КСК | 51.9 | 43.3 | 59.8 | 61.5 | 56.7 | 51.1 |
| БАУ | 45.8 | 29.8 | 56.7 | 59.7 | 45.9 | 43.6 |
| ДОУ | 49.8 | 38.8 | 61.2 | 69.1 | 51,2 | 48.3 |
| К-1 | 98.2 | 83.1 | 99.0 | 98.0 | - | - |
| К-2 | 97.2 | 80.2 | 98.3 | 99.1 | - | - |
| К-3 | 98.5 | 93.7 | 99.0 | 99.2 | - | - |
| К-4 | 99.0 | 94.2 | 99.5 | 99.6 | - | - |

* Объем воды 500 мл

При исследовании степени очистки загрязненных природных и технологических вод района ЧАЭС (табл.3-5) оказалось, что в реальных смесях, содержащих кроме РН сопутствующие вещества, применение практически всех исследованных сорбентов позволяло значительно снизить общую радиоактивность как в статических так и в динамических условиях.

Определение коэффициента очистки при различных соотношениях сорбент:жидкость, разном времени контакта, зернении показало (табл. 3), что степень очистки, как и следовало ожидать, при увеличении количества сорбента, его измельчении, как правило, повышается. Скорость достижения равновесия в статике колебалась для разных сорбентов от 2 ч до 5 суток, однако основная часть емкости в большинстве случаев реализуется за 2—4 ч. Медленнее других равновесие достигалось при использовании золы, цеолита С. Зернение сорбентов существенно влияет на сорбционную емкость углей Б-1, Б-2, А, Ц-Na-K и практически не оказывает влияния на поглотительную способность ЦС и ЦБГ.

Данные уменьшения содержания отдельных РН, определенные в динамических условиях с использованием γ -спектроскопии (табл. 4), позволили подтвердить значительные различия в избирательности отдельных сорбентов. При этом как из индивидуальных растворов, так и из смесей примеси цезия, стронция, бария лучше поглощались различными цеолитами, золой известняком. Углеродные материалы относительно хуже сорбировали цезий, но существенно лучше, чем неорганические, извлекали I-131, Ru-106, Mo-99, Ce-144, Nb-95.

Была исследована сорбционная способность КС, содержащих в качестве составляющих поглотители, селективные к разным типам РН. Как следует из данных табл. 3 и 4, эффективность очистки различных смесей на КС значительно выше, чем на индивидуальных сорбентах. При этом

сорбционная емкость КС, как правило, была более высокой, чем расчетная суммарная емкость составляющих. Сравнение относительной сорбционной способности отдельных РН показывает, что характер селективности составляющих в КС соответствует таковому в индивидуальных сорбентах. Действительно, КС с углеродной составляющей показывали высокую селективность в отношении ^{106}Ru , ^{103}Rw , ^{90}Mo , КС из неорганических сорбентов — к ^{134}Cs , ^{140}Ba .

Полученные зависимости были многократно подтверждены при дезактивации различных образцов натурально загрязненных ПВ с общей активностью 10^{-8} — 10^{-9} Ки/л $^{-1}$, а также ТВ и СВ с активностью 10^{-6} — 10^{-9} Ки/л $^{-1}$ и содержанием сопутствующих веществ 5—20 г / л $^{-1}$. Некоторые примеры таких процессов (по усредненным данным) приведены в табл. 5. Наблюдаемая при этом высокая эффективность очистки и использования сорбентов дает основания рекомендовать КС для практического применения. При этом КС из природных сорбентов (К-1, К-2, К-3, К-4) могут быть, вероятно, использованы для крупномасштабной очистки воды или для ограниченных объемов сильно загрязненных ТВ и СВ, а КС из более чистых сорбентов (К-6, К-7 и подобные) — в практике водоподготовки.

Названные КС могут, по всей видимости, найти также применение при очистке ПВ, ТВ и СВ от нерадиоактивных примесей. Справедливость этого подтверждается на примере очистки высокоминерализованных технологических растворов (табл. 5, образцы № 6—8), а также возвратного конденсата ТЭС. В последнем случае наиболее эффективным оказался композит К-1 (табл. 5).

Таблица 4

Сорбционная очистка воды, содержащей радионуклиды

Исходное содержание радионуклидов ^{95}Zr -2.7, ^{103}Ru -1.5, ^{106}Ru -4.1, ^{131}I -2.8, ^{134}Cs -23.0, ^{137}Cs -52.1, ^{140}Ba -1.7, ^{144}Ce —0.2 (нКи/л⁻¹) в динамических условиях; масса сорбента т-5 г, объем воды и-500 мл, скорость пропускания воды V-100 мл ч⁻¹

| Сорбируемый материал | Коэффициент очистки по отдельным радионуклидам (%) | | | | | | | |
|----------------------|----------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | ^{95}Zr | ^{103}Ru | ^{106}Ru | ^{131}I | ^{134}Cs | ^{137}Cs | ^{140}Ba | ^{144}Ce |
| АИ | 88 | 96 | 97 | 100 | 98 | 95 | 95 | 95 |
| В-1 | 74 | 95 | 100 | 79 | 79 | 77 | 94 | 95 |
| З | 81 | 74 | 75 | 95 | 88 | 91 | 95 | 95 |
| Т | 78 | 72 | 75 | 79 | 99 | 100 | 95 | 95 |
| ЦС | 83 | 70 | 67 | 71 | 99 | 99 | 94 | 95 |
| ЦNa-K | 82 | 75 | 72 | 58 | 99 | 99 | 95 | 100 |
| М | 88 | 73 | 68 | 55 | 99 | 100 | 95 | 95 |
| И | 97 | 87 | 85 | 50 | 100 | 100 | 95 | 95 |
| К-1 | 96 | 95 | 95 Т | 97 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| К-2 | 94 | 97 | 95 | 98 | 99 | 95 | 95 | 97 |
| К-3 | 96 | 100 | 98 | 99 | 99 | 99 | 96 | 98 |
| К-4 | 100 | 97 | 97 | 100 | 100 | 99 | 100 | 100 |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------------------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|----|----|----|---|--------|----|----|----|--------|--------|
| | 5-10г/л) | | | | | | | | | | | | | | |
| 7 | ТВ (с=10-50мг/л- 1; соле- содержанне 5-15 мг/л) | - | - | 4 5 | 8 5 | - | - | 50 | | 5 0 | - | 50 | - | - | - |
| 8 | ТВ (с=10-20мг/- 1); солесодержание 20-30 мг/л) | 1 0 | 1 5 | 5 0 | 8 5 | 20 | - | 50 | - | 5 0 | - | 45 | - | - | - |
| 9 | Возвр конденсат ТЭС(с=5- 7мг/л; солесодержан ие 5-6 г/л) | 8 | 1 5 | 5 | 2 5 | 25 | 50 | | — | 3 5 | 50 | 40 | 50 | 3 0 | 5 0 |

Примечание. Растворы А, В - см. табл. 2; раствор В - смесь хлоридов Са, Sr, Си, Со, Ni, Мо; образцы № 4 и 5 - ПВ и ТВ естественной минимизации натуральной загрязненности РН, сопутствующие элементы не определялись; 6-8 технические: 6 - смесь микроэлементов (Са, Си, Мп, Со, Ni, Fe), макрокомпонент - соли натрия и аммония; 7 - микроэлементы Fe, Мо, V, Сг, макрокомпонент NaCl.

I - до * проскока* (2-3 порядка или ниже предела обнаружения; для индивидуальных сорбентов БАУ и ДОУ и отдельных элементов, в частности цезия, допускалась 90%-ная очистка. II - очистка приблизительно до 50%-ного первоначального содержания.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование композитных сорбентов, особенно на основе недорогих природных материалов, представляется весьма перспективным как для извлечения радионуклидов из растворов различной природы и активности, так и для обычной очистки технических и сточных вод.

II. ФИТОСОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКА ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ

Среди большего количества экотоксикантов радионуклиды представляют особую опасность вследствие кумулятивного характера их действия, проявляющегося в загрязнении окружающей среды, появлении широкого спектра заболеваний и, в конечном итоге, в генетических изменениях организма [7-11]. Предлагаемые на сегодняшний день методы очистки [12,13], к сожалению, не дают ожидаемого эффекта.. Мы хотим обратить внимание на метод, разработанный в последние годы в Институте сорбции и проблем эндоекологии НАН Украины в период 1995-2004 г.г.

Полевые исследования проводились на экспериментальных участках в зоне отселения (с.Купуватое и г.Полесское). Торфяной грунт (с.Купуватое) имел удельную активность по цезию-137 - 0,96 Бк/г, плотность грунта - 1,3 г/см³, рН_{КСl} = 5,15. Грунт (г. Полесское) супескового типа, активность по цезию-137 – 22,4 Бк/г, плотность грунта – 1,6 г/см³.

Экспериментальные участки были разделены на блоки размером 1м ×1м с границей 0,5м. Для исследований были выбраны 2 вида растений: горчица и амарант, которые, как известно из предыдущих исследований, имеют способность аккумулировать цезий-137, а также энергетические растения – рапс, молочай и др.

Каждому виду растений соответствовал отдельный участок, а каждый блок был предназначенный для внесения одного вида сорбента. В экспериментах использовали 6 разных видов сорбционных материалов: активированный уголь, клиноптиллолит, их смесь 1:1, палыгорскит, модифицированный ферроцианидом, ЭДТА, титан-силикатный сорбент. Сорбенты вносили в грунт в дозах 50, 100, 150 г/м², глубина внесения 10-15 см.

Посев проводили вручную рядками на расстоянии 45 см один от другого. Перед посевом в каждый ряд равномерно вносили рассчитанное и взвешенное количество сорбента и засыпали его тонким слоем грунта, после чего высевали семена. Участок не поливали, осуществляли прополку и собирали урожай через 3 месяца.

Экспериментальные результаты подтверждают тот факт, что эффективность извлечения радиоцезия из грунта фитосорбционным методом в значительной степени зависит от способности растений концентрировать Cs-137 и Sr-90 в надземной и корневой частях. На рис.1 и 2 представлены данные исследований по накоплению радиоцезия и радиостронция зеленой массой различных видов растений при введении сорбционных добавок в почву.

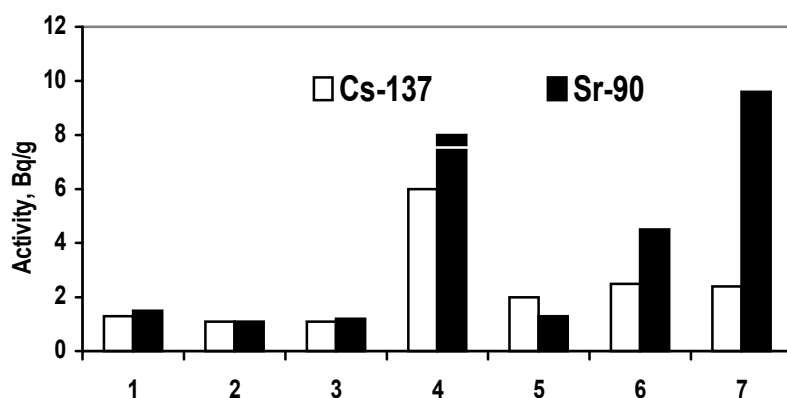


Рис.1. Влияние природы сорбентов на накопление радионуклидов зеленой массой амаранта: 1- Контроль; 2- ЭДТА; 3- TiSi; 4- Цеолит; 5- Цеолит; 6- Уголь; 7-Уголь+цеолит

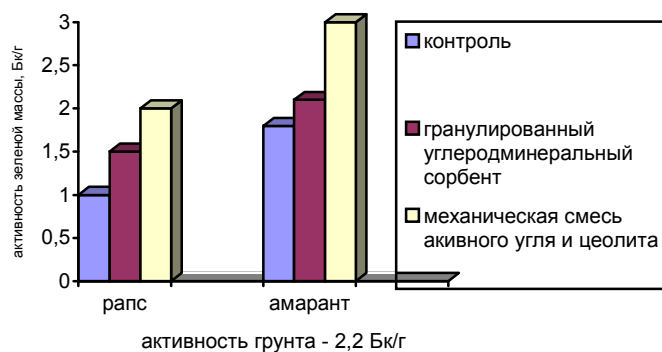


Рис 2. Накопление радиоцезия зеленой массой в зависимости от способа внесения комбинированного сорбента.

Видно, что природа сорбентов, вводимых в почву, существенно влияет на способность растений аккумулировать ^{137}Cs и ^{90}Sr . Более высокий уровень накопления радионуклидов характерен для амаранта, он более чем в 2 раза превышает тот же показатель для горчицы.

Было выявлено также и влияние добавок сорбентов на биодоступность стронция для исследованных видов растений. Известно, что стронций в грунте на 70-90% находится в водорастворимой форме, доступной для растений, тогда как цезий в большей мере связан минеральными компонентами грунта. Более высокую биодоступность стронция в сравнении с цезием подтверждают экспериментальные результаты (рис.1). Видно, что внесение углерод-минеральных добавок еще в большей мере повышает степень накопления ^{90}Sr . Этот результат имеет важное значение в связи с тем, что открывает завесу одного из аспектов механизма фитосорбции, а именно – в присутствии углерод-минеральных добавок имеет место повышенная возможность перехода радионуклидов в растворимую форму благодаря изменению величины pH грунтовых вод, содействующей растворимости радионуклидов. Можно допустить, что в данном случае углерод-минеральные добавки исполняют роль комплексонов – “растворителей” радионуклидов.

Результаты полевых экспериментов также показали, что внесение в прикорневую зону добавок разного вида влияет на вынос радионуклидов из грунта растительной массой. Повышение концентрации радионуклидов в биомассе обоих видов растений наблюдается при внесении в грунт ЭДТА, угля и особенно смеси угля (1:1) с цеолитом. Другие использованные нами добавки или почти не влияют на накопления цезия (цеолит), или даже снижают его доступность для растений (модифицированный палыгорскит, Ti-Si).

Выявлена неравномерность накопления радионуклидов в разных органах растений, например, концентрация радиоцезия в корнях горчицы выше в сравнении с надземной частью, тогда как для амаранта наблюдается обратный эффект (рис.3). Такая зависимость отслеживается как для контрольных образцов, так и для образцов с сорбирующими добавками и может объясняться биологическими особенностями данных видов растений. Причиной этого могут быть различные условия поглощения ^{137}Cs в разных органах растений из-за неодинакового характера поверхностей, на которых происходит сорбция и десорбция ^{137}Cs , различия в составе водорастворимых солей и степени их диссоциации в растворах.

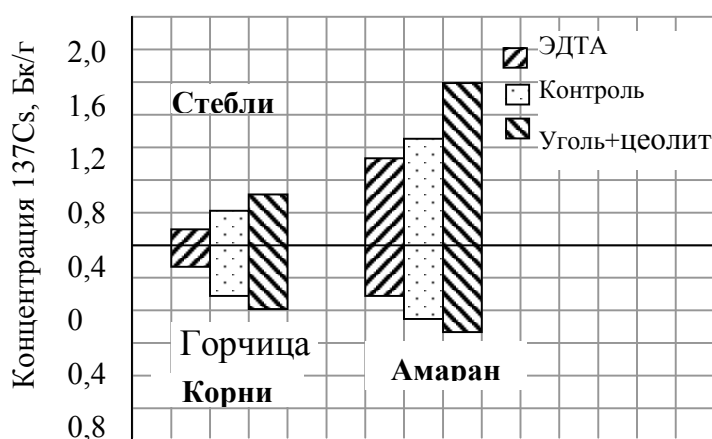


Рис.3. Концентрация радиоцезия надземной и корневой частях растений

Детальный анализ пористой текстуры растений, используемых для очистки радиационно-загрязненных почв, показал, что радиоаккумулялирующие свойства растений в значительной степени могут определяться пористой структурой ствола растений. Электронная микрофотография показала, что пористая структура стебля амаранта более развита, чем горчицы. Принимая во внимание, что диффузионная способность зависит от пористой текстуры материала, можно утверждать, что именно пористость является одним из факторов, определяющим фитосорбционный эффект.

Результаты проведенных полевых исследований также показали, что наибольшей способностью экстрагировать радиоцезий из грунта среди исследованных радиоаккумулялирующих растений обладает амарант (табл.6).

Таблица 6

Накопление радиоцезия биомассой амаранта из грунта (активность - 0,960 Бк/г)

| Система | Активность растительной массы, Бк/г | Валовая масса, ц/га | Сумма валового прироста активности в растительной массе, (Бк/г)/га | Суммарный коэффициент очистки |
|---------------------------------------|-------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| В присутствии сорбента (уголь+цеолит) | 2,3 | 3000-4000 | 850000 | 8,5 |
| В отсутствии сорбента | 1,3 | 1000 | 100000 | 1,0 |

Существенным при трактовке полученных результатов является понимание роли сорбционных добавок в процессе аккумуляции радионуклидов растениями. В связи с этим была проведена специальная серия исследований по определению поглотительной способности углерод - минеральных сорбентов по отношению к радионуклидам на модельных системах «загрязненная земля – раствор – сорбент». Принимая во внимание результаты полевых экспериментов, для исследования использовали уголь, цеолит и их механическую смесь (1:1), которые существенно влияют на биодоступность радионуклидов. Исходная активность раствора во всех экспериментах равнялась нулю. Результаты эксперимента приведены в таблице 7.

Активность сорбентов по отношению к радиоцезию в системе
«грунт*-раствор-сорбент»

| Тип сорбента | Максимальное снижение активности грунта при внесении сорбента % → Бк/г | Снижение активности грунта при внесении сорбента, % → Бк/г | при 1 г сорбента | Реальная активность сорбента, Бк/г - A_s | $K_1 = A_s/A_0$ |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|------------------|--------------------------------------------|-----------------|
| уголь + цеолит | 26,0 5,2 | 13 | 2,6 | 97,2 | 4,71 |
| уголь | 17,5 2,7 | 4,4 | 0,88 | 46,2 | 2,24 |

*Грунт для исследований был отобран из 15 см слоя экспериментального участка в Полесском районе, активность грунта по ^{137}Cs составляла 20,4 Бк/г, pH_{KCl} 6,5, pH суспензии 7,3 .

По отношению к радиоцезию грунта наибольшую сорбционную способность имеет сорбент, представляющий собой механическую смесь угля и цеолита (1:1) – 97 Бк на 1 г сорбента. Установлено, что максимально возможная очистка грунта достигает почти 26% при использовании углерод - минерального сорбента для всех исследованных соотношений сорбент/грунт. Полученные величины перехода радиоцезия на сорбционный материал, в данном случае композиционный сорбированный материал типа уголь + клиноптиллолит, имеют намного высшие в сравнении известными к этому времени (3-4 %) показатели накопления радионуклидов /14/.

Что касается механизма фитосорбционного эффекта, можно полагать, что одним из аспектов повышения накопительной способности растений относительно радионуклидов могут выступать радиационные микрокластеры. Их роль сводится к следующему. Радионуклиды ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}U и другие радионуклиды представляют собой постоянный источник ионизирующего излучения. Попадая в почву, радионуклиды становятся компонентами гетерогенной системы сложного типа.

Не анализируя всю гетерогенную систему в целом, отметим только основные положения, имеющие отношение к радиоаккумулирующим свойствам растений. В гетерогенной системе в обязательном порядке будет вода. Нахождение воды в непосредственной близости к радионуклиду создает условия существования новой гетерогенной системы радионуклид - вода. Благодаря наличию постоянного поля ионизирующего излучения, в

приповерхностном слое системы протекают процессы радиолиза воды, в результате чего образуются активные атомы водорода и гидроксильные радикалы, которые из-за своей высокой активности способны взаимодействовать с окружающей средой, а именно, компонентами гетерогенной системы. В процессе взаимодействия благодаря кинетической энергии атомов Н и радикалов ОН имеют место диффузионные процессы, приводящие к увеличению пористости гетерогенной системы /15/, в результате чего происходит диффузия радионуклидов как бы по треку водородного канала и миграция его на большие расстояния. Возможность такого процесса описывается в работе /16/, где было показано, что процесс радиолиза с участием радиационных микрокластеров изменяет не только пористую структуру всей гетерогенной системы, он существенно влияет также на пористую текстуру самого растения.

Таким образом, проведенные исследования подтвердили возможность практического использования открытого нами нового эффекта фитосорбции (повышенное накопление растениями радионуклидов в присутствии сорбентов в почве) для выращивания нескольких последовательных урожаев высоко аккумулялирующих растений, снижения уровня загрязнений и очистки земель зоны отчуждения Чернобыльской АЭС от экотоксикантов.

III. ПРОИЗВОДСТВО ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РАСТЕНИЙ НА ПОЧВАХ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ

Энергетические кризисы 70-х годов прошлого века и начала XXI века, связанные с резким подорожанием нефти, стимулировали интенсификацию исследований, направленных на поиск альтернативных источников энергии. Энергозависимость многих стран, в том числе и США, от нефти и

нестабильности во многих регионах мира послужили разработке программы энергобезопасности, согласно которой «избавиться от такой зависимости лучше всего с помощью новых технологий» [17].

Источником таких революционных изменений может стать так называемая «зеленая энергетика», т.е. производство энергетических растений.

В настоящее время западные страны ориентированы на селекцию наиболее продуктивных, с точки зрения ежегодного прироста биомассы, растений [10,18]. При этом в основном рассматривается возможность выращивания энергетических растений на плодородных землях. Вместе с тем во многих регионах мира имеется огромное количество земель, загрязненных экотоксикантами различного типа. В частности, в Украине после аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 году продуктами радиоактивного разложения загрязнено более 4,6 млн. га сельхозугодий и 4,4 млн. га лесов [18].

В данном разделе работы описано применение разработанного нами эффективного способа накопления биомассы с одновременной очисткой почв, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами, заключающийся в использовании описанного в первом разделе. эффекта фитосорбции [19].

Как было показано ранее [19-21], природа сорбента, вносимого в прикорневую зону, влияет на процесс накопления биомассы. Более детальные исследования (рис.4) показывают, что значительное увеличение прироста биомассы наблюдается при использовании комбинированных сорбентов – смеси природных и минеральных сорбентов.

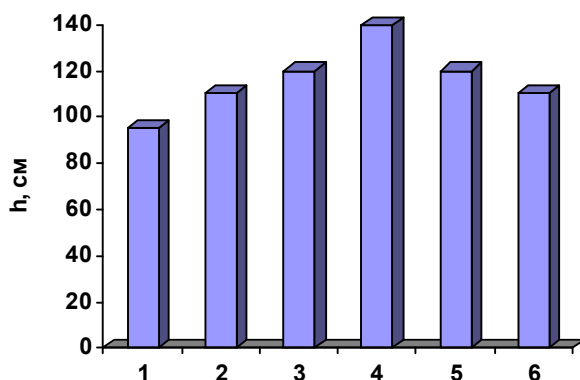


Рис.4. Влияние природы сорбента на рост амаранта: 1 – контроль; 2 – минеральный сорбент; 3 - углеродный сорбент; 4 – углеродный + минеральный сорбент; 5 – модифицированный минеральный сорбент; 6 – TiSi.

Кумулятивный (синергический) эффект от применения смеси сорбентов известен давно, однако обычно он наблюдался в сорбционных процессах. В данном случае комбинированный сорбент служит промежуточным звеном инициирования процесса, а сам эффект накопления биомассы реально не связан напрямую с присутствием сорбента.

С учетом значимости выявленного эффекта, позволяющего по-новому смотреть на перспективы производства энергетических растений, нами были проведены исследования, направленные на выяснение возможности выращивания энергетических растений на загрязненных землях.

Постановка полевых экспериментов была аналогична описанной в первом разделе работы. Дополнительно в процессе роста периодически измеряли высоту растений. Активность образцов измеряли на гамма-радиометре РУГ-92.

Установлено, что эффективность извлечения радионуклидов из посевы с помощью фитосорбции, в первую очередь, зависит от способности растений концентрировать радионуклиды в надземной и корневой частях и накапливать

большое количество биомассы при использовании сорбционных добавок в прикорневую часть растений.

Установлено, что при одинаковых условиях амарант дает почти втрое больше биомассы в сравнении с горчицей и поэтому может использоваться как поглотитель радионуклидов из грунта, а также как перспективное энергетическое растение.

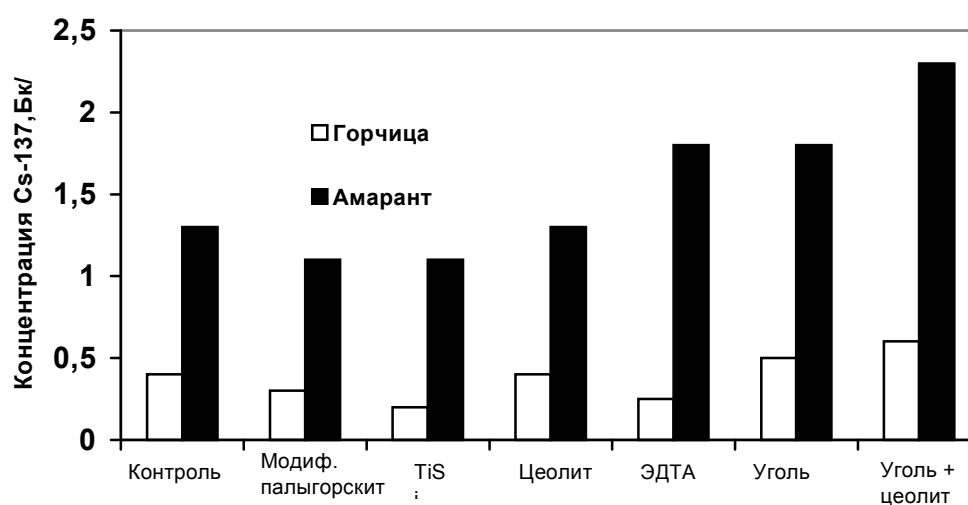


Рис.5. Концентрация цезия-137 в зеленой массе растений, выращенных на грунте активностью

0,960 Бк/г с использованием добавок сорбционных материалов

Результаты полевых исследований показали, что продуктивность зеленой массы амаранта значительно больше в сравнении с другими радиоаккумулялирующими растениями, следовательно, выращивание его на радиационно-загрязненных территориях может постепенно снижать их активность, то есть осуществлять эффективную очистку грунтов. Подтверждением этого являются данные по эффективности очистки грунта при выращивании на нем амаранта с использованием и без использования комбинированного сорбента (коэффициент выноса радионуклидов – до 26%).

Таблица 8.

Накопление зеленой массы энергетическими растениями на почве, загрязненной экотоксикантами

| Тип сорбента | Параметры накопления зеленой массы | | | | |
|-------------------|------------------------------------|-----------------|---------------------|--------------------------|-------------------|
| | Длина наземной части, см | Длина корня, см | Количество соцветий | Вес зеленой массы (M), г | K (M_i / M_0) |
| Контроль | 69,5 | 6,5 | 4 | 8,2 (M_0) | - |
| Биосорбент | 80,5 | 13,0 | 7 | 22 (M_1) | 2,68 |
| Уголь+цеолит | 85,0 | 13,0 | 10 | 42,4 (M_2) | 5,17 |
| Биосорбент+цеолит | 80,0 | 13,0 | 15 | 47,4 (M_3) | 5,78 |

Выявлено также, что в зависимости от природы сорбента, вносимого в прикорневую зону, можно активно регулировать процесс накопления биомассы. Наибольший эффект накопления биомассы наблюдается в случае использования комбинированных сорбентов, состоящих из смеси минеральной и природной составляющих (табл.8). Принципиально важным является также и то, что наряду с приростом биомассы наблюдается увеличение в 2-3 раза количества соцветий. Это позволяет при таком подходе решать одновременно две задачи – осуществлять накопление биомассы и получать прирост семян, из которых также можно получать синтетическое топливо (Табл. 9).

Таблица 9

Зависимость накопления массы энергетических растений от условий выращивания

| Условия выращивания | Коэффициент накопления, относит. ед. | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------|----------------------|------------|
| | биомасса | масса для биотоплива | для семена |
| при отсутствии сорбента | 1,0 | 1,0 | 1,0 |
| углеродный + природный сорбент | 4,0 - 5,5 | 4,0 - 6,0 | 1,4 |
| углеродный + природный сорбент + биосорбент | 6,0 – 8,0 | 5,0 - 7,0 | 1,6 - 2,1 |

Аналогичная картина по накоплению биомассы характерна также и для почв, загрязненных ионами тяжелых металлов и нефтепродуктами (Рис. 6).

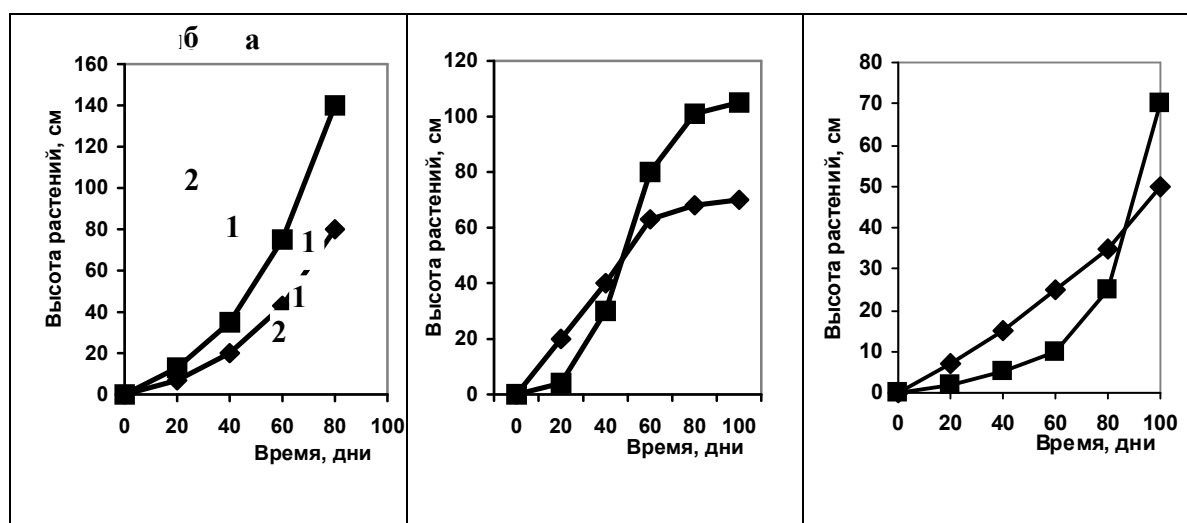


Рис.6. Накопление биомассы растений на почвах, загрязненных экотоксикантами различной природы: а) – радионуклиды; б) тяжелые металлы; в) нефтепродукты; (1- контроль, 2- в присутствии сорбента).

Из представленных на рис.6 данных видно, что в зависимости от природы экотоксиканта процесс накопления биомассы имеет особенности. Если в присутствии радионуклидов имеет место стимулирование процесса роста растений, то при наличии в почве ионов тяжелых металлов или нефтепродуктов наблюдается ингибирование процесса роста. Специфичным при этом является то, что ингибирование продолжается до тех пор, пока в почве не произойдут сорбционно-микробиологические процессы по биодеструкции экотоксикантов на 85-95%.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что нами экспериментально выявлено неизвестное ранее явление влияния биоактивных сорбентов, ответственных за сорбционно-биологическую деструкцию экотоксикантов в почве на эффективность процесса накопления биомассы энергетических растений.

Таким образом, приведенные экспериментальные данные показывают, что фитосорбционная технология с применением углерод - минеральных сорбентов может быть использована для производства энергетических растений. Это дает возможность культивирования энергетических растений на загрязненных почвах с увеличением эффекта накопления их биомассы и семенного фонда, например, рапса как перспективного источника биотоплива. Природа сорбентов является определяющим фактором эффективности производства таких растений на почвах, загрязненных различными типами экотоксикантов.

Автор выражает благодарность С.С.Ставицкой, В.Е.Гобе и сотрудникам отдела №7 помощь при выполнении работы, а также академику В.В.Стрелко за участие в обсуждении результатов.

Список литературы

1. Ю.В.Кузнецов, В.Н.Щебетковский, А.Г.Трусов. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений//.М.: Атомиздат.- 1974.- 360 с.
- 2.Ю.И. Тарасевич. Природные сорбенты в процессах очистки воды.// Киев: Наук.думка, 1981 -. 208 с.
3. И.А. Тарковская. Окисленный уголь. // Киев: Наук.думка.- 1981- 198 с.
4. Б.Ю. Корнилович, Л.Н.Спасенова, А.А.Косорукое.//Химия и технология воды.-1992. – Т. 14.-№1.-С. 48-52.
5. Н.Т. Картель, Л.Н.Бортун // Укр.хим.журн. 1992.-Т. 58. № 1.- С. 24-27.
6. С.С. Ставицкая, Н.В.Герасименко, Т.В.Петренко и др.,// Укр.хим.журн. 1993. Т. 59. № 12.- С. 1268-1273.
7. Газета «Сегодня» . -26 апреля 2005 г. – С.11.
8. Чернобыль: Десять років подолання. Під ред. В.Холоші. // Киев. Чернобыльінтерінформ,. 1996. - С.46.
- 9 . D.E.Salt, M.Blaylock, N.P.V.A.Kumar et al. Phytoremediation: A Novel Strategy for the Removal of Toxic Metals from the Environment Using Plants.// Biotechnology.-1995. Vol.13. - P. 468-475.
10. W.H.O.Ernst. Bioavailability of heavy metals and decontamination of soils by plants. // Applied Geochemistry. 1966. - Vol.11. – P. 163-167.
- 11.S.Dushencov, A.Mikheev, A.Prohnevsky et al. Phitoremadiation of Radiocesium-Contaminated Soil in the Vicinity of Chernobyl, Ukraine. //Environ. Sci. & Technol.- 1999. - Vol.33, No 3. – P. 469-475.
12. M.M.Lasat, S.D.Ebbs. Biodegradation and Bioremediation. // J. Environ. Qual. Vol.27: 165-169 (1998).
13. Ю.А.Кутлахмедов, Н.В.Зезина, А.Н.Михеев и др. Проблемы и перспективы фитодеконтаминации и фитомикробной ремедиации почв, загрязненных радионуклидами.// Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2004-. №1. – С.49-52 .
14. Д.Швец, В.Стрелко и др. Двадцять років Чернобыльської катастрофи. Погляд у майбутнє. // Київ. Україна .- 2006 (настоящий сборник)

15. Радиационно-химические процессы в гетерогенных системах на основе дисперсных окислов. Д.И.Швец, В.В.Стрелко, Н.Т.Картель и др.// М. Энергоатомиздат.-1987.- 123 с.
15. В.Б.Рыбалка, В.В.Стрелко, Д.И.Швец. О влиянии сорбционно-микробиологического фактора на миграционную подвижность радионуклидов.// International Conf. "Fifteen Years after the Chernobyl Accident. Lessons Learned". Kiev, 2001.- P. 22 – 26.
- 17 .Газета «День», №14, 2 февраля 2006.
18. D.Cunningham Scott, R. Berti William. Remediation of contaminated soils with green plants: an overview. // In Vitro Cell. Dev. Biol. 1993.- V.29.- P. 207- 212.
19. V.Strelko, D.Shvets, O.Glushachenko et al. Possibilities of Carbon-Containing Materials in the Processes of Refining of Liquid Media and Soils from Radionuclides. // Conf. "Carbon'96" – Newcastle, UK: Extended Abstracts. 1996. – V. 1-P. 232-233.
20. V.Strelko, D.Shvets, O(.Glushachenko et al. The investigation of dynamic of sorption processes in the system "composite adsorbent – geterogenous medium" // 23 rd Bien. Conf. on Carbon. - Pennstate, USA: Extended Abstracts.- 1997.- P. 94-95.
21. D Shvets, V.Strelko, S.Mikhalovsky et al. Carboncontaining sorbents for phytosorption decontamination of soils polluted by radionuclides and heavy metals.// Conf. "Carbon 2004" (Providence, USA). Extended Abstracts. – CD. - D6141.