На правах рукописи

МОСКАЛЬЧУК ЛЕОНИД НИКОЛАЕВИЧ

НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ ПУТЕМ РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ

Специальность 25.00.36 – геоэкология
(горно-перерабатывающая промышленность)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

Минск – 2015

Работа выполнена в лаборатории «Реабилитации техногенно загрязненных территорий» Государственного научного учреждения «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» Национальной академии наук Беларуси

Научный консультант:	Трифонов Александр Георгиевич, доктор технических наук, доцент
Официальные оппоненты:	Мелконян Рубен Гарегинович, доктор технических наук, профессор кафедры горнопромышленной экологии Горного института Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» Макаров Дмитрий Викторович, доктор технических наук, заведующий лабораторией экологии промышленного производства Института проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН Титова Ася Владимировна, доктор технических наук, профессор, Заместитель директора по инновациям и культурно-просветительной работе Государственного геологического музея имени В.И. Вернадского РАН
Ведущая организация:	Российский государственный геологоразведочный университет имени С. Орджоникидзе, г. Москва

Защита состоится «10» ноября 2015 г. в ____ часов ____мин. на заседании диссертационного совета Д 002.074.01 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт проблем комплексного освоения недр Российской академии наук (ИПКОН РАН) по адресу: 111020, Москва, Крюковский тупик, д. 4, +7(495)360-8960, ipkon-dir@ipkonran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ИПКОН РАН (http://www.ipkonran.ru/diss_news.php).

Автореферат разослан «_____» _____2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор технических наук В.И. Папичев

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БС – бинарная смесь
ГЛ – гидролизный лигнин
ГСШ – глинисто-солевые шламы
ДПП – дерново-подзолистая песчаная
ДПС – дерново-подзолистая супесчаная
ДПСГ – дерново-подзолистая суглинистая
ЕКО – емкость катионного обмена
КОК – корневой обменный комплекс
ОВ – органическое вещество
ОМС – органоминеральный сорбент
ЧАЭС – Чернобыльская атомная электростанция
FES – Frayed Edge Sites, селективные (краевые) сорбционные центры
HAS – High Affinity Sites, участки особо высокой селективности (сродства)
RES – Regular Exchange Sites, неселективные обменные сорбционные центры
RIP – Radiocaesium Interception Potential, потенциал связывания радиоцезия

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ*

радиоактивное загрязнение: Радиоактивные вещества, присутствующие на поверхностях или внутри твердых материалов, жидкостей или газов (включая человеческое тело), где их присутствие не предполагается или не является желательным, или процесс, приводящий к их присутствию в таких местах.

дезактивация: Полное или частичное удаление радиоактивного загрязнения посредством специально осуществляемых физических, химических или биологических процессов (термин включает процессы удаления радиоактивного загрязнения применительно к людям, оборудованию и строениям, *но не включает удаление радионуклидов за счет естественных процессов выветривания или миграции*).

сельскохозяйственная контрмера: Действие, предпринимаемое в целях *снижения загрязнения (радиоактивного загрязнения) пищевой, сельскохозяйственной* или лесохозяйственной продукции до того, как они попадут к потребителям.

реабилитация**(*или восстановительные мероприятия*): Любые мероприятия, которые могут проводиться в целях снижения радиационного облучения, вызываемого имеющимся радиоактивным загрязнением, посредством мер, *применяемых в отношении собственно радиоактивного загрязнения (источника) или путей поступления облучения к людям.*

---

* Глоссарий МАГАТЭ по вопросам безопасности. Терминология, используемая в области ядерной безопасности и радиационной защиты. Вена, 2007.
** IAEA Safety Standards No.GSR Part 3., Vienna, 2011

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В результате хозяйственной деятельности ОАО «Беларуськалий» по переработке сильвинитовой руды на территории Солигорского промышленного района накопились огромные объемы твердых промышленных отходов. К настоящему времени общее количество твердых отходов (галитовые и глинисто-солевые шламы), складированных в солеотвалах и шламохранилищах данного предприятия, составляет 1015,0 млн т (по состоянию на 01.01.2014). Из вышеприведенного количества образовавшихся на ОАО «Беларуськалий» твердых промышленных отходов глинисто-солевые шламы (ГСШ) составляют более 104,3 млн т. Несмотря на некоторое снижение в последние годы физических объемов накопления на данном предприятии отходов они, по-прежнему, составляют около 55% от общего количества, образующихся в Республике Беларусь, твердых промышленных отходов.

Использование галитовых отходов в Республике Беларусь составляет в среднем около 9–10% от годового объема образования (около 23–24 млн т), а глинисто-солевые шламы не используются вообще, и на практике данные отходы полностью направляются в шламохранилища. Следует отметить, что наблюдается постоянное увеличение объемов накопления данных отходов в шламохранилищах предприятия (на 1,5–3 млн т ежегодно).

Экологическая ситуация, сложившаяся с размещением на поверхности земли в Солигорском районе больших объемов твердых промышленных отходов ОАО «Беларуськалий», оценена национальными и международными экспертами в области окружающей среды как критическая и требующая принятия кардинальных мер для дальнейшего предотвращения загрязнения окружающей среды. В этой связи решение проблемы утилизации глинисто-солевых шламов, накопившихся в Республике Беларусь, является весьма актуальной научной и прикладной задачей, с ней неразрывно связана проблема рационального использования данного минерального ресурса для решения ряда радиоэкологических проблем республики.

Многочисленными научными исследованиями образцов ГСШ (отобранных на различных стадиях переработки сильвинитовой руды) установлено, что по физическим свойствам глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий» относятся к глинистым материалам тестообразного вида и имеют влажность 32–35%. По вещественному составу ГСШ представлены сложными комплексными образованиями, основными компонентами которых являются карбонаты кальция и магния, сульфаты кальция, алюмосиликаты, хлориды натрия и калия. Из карбонатов преобладает доломит; сульфаты кальция представлены ангидритом; алюмосиликаты – глинистыми минералами, преимущественно гидрослюдистого состава. Основным породообразующим минералом нерастворимого остатка ГСШ ОАО «Беларуськалий» являются гидрослюды с примесью сложно-смешанных глинистых минералов типа хлорита и следами монтмориллонита.

По химическому и минералогическому составу ГСШ представлены хлоридами (NaCl и KCl) в количестве 20–25%, сульфатами магния и кальция (2–5%) и глинисто-карбонатными минералами (70–80%). Содержание карбонатов в ГСШ варьирует в количестве 15–30%. ГСШ характеризуются высокой удельной поверхностью (40–45 $м^2/г$) и значительной степенью дефектности кристаллической структуры, что обуславливает их высокую сорбционную способность. Известно, что по остаточному содержанию калия (до 15%), наличию микроэлементов и нерастворимого глинистого остатка данные отходы рассматриваются как вторичная агрономическая руда. Следовательно, наличие на территории Республики Беларусь значительных объемов ГСШ и их ежегодное увеличение позволяют рассматривать твердые отходы ОАО «Беларуськалий» в качестве вторичного минерального ресурса (исходного сырья) для получения продуктов различного назначения.

Многочисленными научными исследованиями, проведенными рядом отраслевых институтов и научных организаций НАН Беларуси, установлена перспективность использования ГСШ ОАО «Беларуськалий» при производстве дорожного и строительного цементобетона, теплоизоляционных материалов, в качестве буровых растворов и получения новых видов минеральных удобрений.

Анализ научно-технической литературы по изучению минералогического состава, структуры и сорбционных свойств различных природных минералов свидетельствует, что наиболее перспективными для иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr являются алюмосиликаты (клиноптилолит, монтмориллонит, гидробионит, вермикулит, глауконит, иллит и др.). Следовательно, наличие в ГСШ водорастворимого KCl (до 15%), микроэлементов и природных глинистых минералов предопределяет целесообразность их использования в качестве матричного материала для получения сорбентов радионуклидов. В этой связи одним из перспективных направлений утилизации (переработки) ГСШ ОАО «Беларуськалий», накопившихся на территории Солигорского промышленного района, является получение на их основе матричных материалов для иммобилизации радионуклидов и сорбентов радионуклидов различного назначения.

Предлагаемый подход позволит вовлечь данный материальный ресурс в хозяйственный оборот, решить проблему реабилитации радиоактивно загрязненных почв, что значительно улучшит сложную экологическую ситуацию, сложившуюся в Республике Беларусь в связи с многолетней производственной деятельностью ОАО «Беларуськалий» и аварией на Чернобыльской АЭС, а также создать в перспективе промышленное производство сорбентов радионуклидов на основе ГСШ для обеспечения безопасного обращения с радиоактивными отходами.

Следует отметить, что фундаментальных исследований, посвященных изучению сорбционной способности ГСШ ОАО «Беларуськалий» по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr, их влиянию на сорбцию (фиксацию) и миграцию данных радионуклидов в системе почва – растение, не проводилось. На сегодня, отсут-

ствуют информация и данные о перспективности применения ГСШ ОАО «Беларуськалий» в качестве потенциальных сорбентов радионуклидов.

Согласно многолетнему научному и практическому опыту минимизации последствий радиационной аварии на Чернобыльской АЭС эффективными минеральными сорбентами радионуклидов и почвенными добавками (мелиорантами) для предотвращения дальнейшей миграции радионуклидов в объектах окружающей среды (почва, поверхностные и грунтовые воды) являются глинистые минералы, обладающие слоистой структурой типа 2:1 (монтмориллонит, вермикулит, иллит и др.), калийные удобрения (для ^{137}Cs) и карбонатные породы (для ^{90}Sr). Установлено, что прочность фиксации техногенных радионуклидов почвой определяет уровень их дальнейшей миграции по трофическим цепям. Следовательно, повышение содержания глинистых частиц и слоистых минералов в почвах, загрязненных радионуклидами, может быть одним из основных факторов, способствующих необменной сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr в дерново-подзолистых почвах республики.

Учитывая огромную площадь радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных почв Республики Беларусь (более 1,8 млн га), длительность периодов полураспада радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr можно констатировать, что проблема их реабилитации, как в настоящее время, так и в долгосрочной перспективе, будет оставаться чрезвычайно актуальной. Сдерживающими факторами широкого применения на загрязненных радионуклидами почвах республики органоминеральных сорбентов радионуклидов для повышения иммобилизационной способности дерново-подзолистых почв республики являются следующие: отсутствие эффективных и дешевых сорбционных материалов, методологии их подбора, достоверных методов оценки эффективности их применения, математических моделей, позволяющих адекватно описать (спрогнозировать) механизмы миграции радионуклидов в системе почва – растение.

Диссертационная работа посвящена решению актуальной как с научной, так и с практической точки зрения проблемы использования ГСШ ОАО «Беларуськалий» в качестве матричного материала для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов, предназначенных для реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв Беларуси.

Цель и задачи работы

Цель работы заключается в разработке научных основ использования твердых отходов горных предприятий путем разработки технологии получения и применения органоминеральных сорбентов для повышения иммобилизационной способности дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами, в системе почва – почвенный раствор – растение.

В соответствии с поставленными целями основными задачами являлись:

1) исследование и оценка физико-химических и сорбционных свойств глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» для использования в качестве матрич-

ного материала сорбентов радионуклидов, предназначенных для иммобилизации ^{137}Cs и анализ известных способов и технологий получения сорбентов данного типа;

2) анализ практики применения известных методов и выбор перспективного метода реабилитации почв, загрязненных радионуклидами;

3) разработка математических моделей миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение, учитывающих процессы трансформации форм нахождения радионуклидов в почве, сорбцию – десорбцию в системе почва – почвенный раствор, включая селективную сорбцию для ^{137}Cs;

4) научное обоснование целесообразности использования твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, местного минерального сырья (сапропели) в качестве исходного сырья для получения сорбентов радионуклидов, предназначенных для иммобилизации ^{137}Cs и ^{90}Sr в дерново-подзолистых почвах Республики Беларуси с использованием разработанных математических моделей;

5) разработка технологической схемы получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов;

6) оценка экологической и экономической эффективности применения органоминеральных сорбентов для реабилитации дерново-подзолистых почв республики, загрязненных радионуклидами.

Предмет исследований – морфологические, минералогические, физико-химические и сорбционные свойства глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», гидролизного лигнина, природного минерального сырья (сапропели) и дерново-подзолистых почв, органоминеральные сорбенты радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов, гидролизного лигнина и природного минерального сырья (сапропели), экологическая и экономическая эффективность применения органоминеральных сорбентов для реабилитации дерново-подзолистых почв Беларуси, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr.

Объектами исследований являются твердые отходы горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, природное минеральное сырье (сапропели) и дерново-подзолистые почвы Беларуси.

Научная новизна работы

Научная новизна диссертационной работы, выполненной на стыке научных знаний в области геоэкологии, геохимии, почвоведения и радиоэкологии, заключается в следующем.

Впервые дано научное обоснование возможности использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» в качестве матричного материала для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов различного состава.

Впервые получены количественные данные и систематизированы сорбционные, селективные и кинетические показатели для твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, природного минерального сырья (сапропели) и дерново-подзолистых почв в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr.

Впервые разработаны модели миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение, позволяющие выполнить подбор промышленных отходов и природного минерального сырья для разработки составов органоминеральных сорбентов радионуклидов с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами.

Предложен методологический подход, позволяющий выполнить подбор компонентов для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе данных об обменной форме радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr, емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия $RIP(K)_{обм}$ для сорбционных материалов различного происхождения.

Впервые получены органоминеральные сорбенты радионуклидов на основе твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, местного минерального сырья (сапропели) и выполнена оценка экологической эффективности их применения для снижения миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из почвы в растения.

Впервые разработана технологическая схема получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Впервые выполнены теоретические исследования, позволившие разработать методологический подход по подбору и оценке эффективности потенциальных сорбентов (в лабораторных условиях) для иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор на основе изучения физико-химических свойств почвы, сорбента и их сравнительной оценке по следующим показателям: $\alpha_{обм}(^{90}Sr)$/ЕКО – для ^{90}Sr, $\alpha_{обм}(^{137}Cs)/RIP(K)_{обм}$ – для ^{137}Cs, что является значительным вкладом в развитие перспективного научного направления, предусматривающего разработку органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов.

Результаты исследований дополняют имеющиеся данные и расширяют теоретические представления о поведении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в сорбционных и ионообменных процессах, имеющих место в твердых отходах горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности и объектах окружающей среды (почва, сапропели).

Полученные на основе теоретических исследований математические модели миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr могут быть использованы при долгосрочном прогнозировании миграции радионуклидов в системе почва – почвенный раствор – растение в случае радиационной аварии на АЭС, а также для оценки эффективности реабилитационных мероприятий, направленных на дальнейшее обеспечение радиационной безопасности населения республики, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях.

На основе разработанного методологического подхода получены эффективные органоминеральные сорбенты радионуклидов, имеющие низкую себестоимость, и показана эффективность их применения для реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв Беларуси, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr.

Впервые разработаны технологическая схема получения органоминеральных сорбентов радионуклидов и рекомендации по созданию промышленного производства сорбентов на основе ГСШ ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов.

Полученные теоретические и экспериментальные результаты вносят значительный вклад в развитие актуального научного направления – создание современных технологий получения на основе твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, природного минерального сырья (сапропели) эффективных и экологически безопасных сорбентов радионуклидов, что в перспективе позволит обеспечить утилизацию (переработку) данных отходов и экономическую обоснованность мероприятий по реабилитации дерново-подзолистых почв республики, загрязненных радионуклидами.

Результаты данной работы имеют большое прикладное значение в связи с особой актуальностью практической утилизации (переработки) накопившихся в Солигорском промышленном районе твердых отходов (глинисто-солевые шламы) ОАО «Беларуськалий» и, одновременно, необходимостью решения проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв с целью дальнейшего повышения радиационной безопасности населения Республики Беларусь.

Методология и методы исследований

Методология исследований заключалась в изучении и оценке минералогического состава, физико-химических и сорбционных свойств твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы) и химической (гидролизный лигнин) промышленности, природных материалов (сапропели, почва) и разработке на их основе сорбентов радионуклидов с заданными физико-химическими и сорбционными свойствами, оценке экологической эффективности их применения с использованием лабораторных экспериментов и математических моделей.

Методы исследований: химический, физико-химический, радиохимический и сорбционный, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, рентгенофазовый и рентгеноспектральный флуоресцентный анализ, программно-математическая обработка экспериментальных данных, моделирование и прогнозирование.

Положения, выносимые на защиту

1. Использование глинисто-солевых шламов в качестве матричного материала для получения сорбентов радионуклидов, предназначенных для повышения иммобилизационной способности дерново-подзолистых почв в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr, базирующееся на результатах экспериментальных исследований минералогического и физико-химического состава ГСШ и их структуры.

2. Совокупность количественных данных об обменной форме радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr, емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия ($RIP(K)_{обм}$) различных сорбционных материалов для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов, что позволяет снизить сроки и стоимость их разработки в 5–10 раз.

3. Научные основы технологии получения органоминеральных сорбентов радионуклидов, вытекающие из экспериментально установленных количественных закономерностей между физико-химическими и сорбционными свойствами различных промышленных отходов (глинисто-солевые шламы, гидролизный лигнин) и природного минерального сырья (сапропели) и их влиянии на распределение радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор.

4. Методология разработки составов органоминеральных сорбентов радионуклидов, с заданными физико-химическими и сорбционными свойствами основывается на результатах разработанных и примененных математических моделей миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение.

5. Метод оценки эффективности применения органоминеральных сорбентов для снижения миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение, основанный на сравнении агрегированных показателей: потенциалов связывания радиостронция SP(Ca) и радиоцезия RIP(K) почвы и потенциального сорбента.

6. Составы органоминеральных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», сапропелей и гидролизного лигнина для реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв республики, позволяющие обеспечить снижение миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в растения на данных типах почв в 2–4 раза.

Личный вклад автора

Основные результаты и положения, выносимые на защиту, получены лично автором работы. Ему принадлежит научная концепция реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси с использованием местного природного сырья – сапропелей (опубликована в 1992 г.). Автор принимал личное участие в реализации

Международного экспериментального проекта № 2 «Переход радионуклидов через наземную окружающую среду в сельскохозяйственные продукты, включая оценку агрохимических приемов» (EUR 16528 EN, 1991–1996 гг.), выполненного Комиссией европейских сообществ и странами, пострадавшими в результате радиационной аварии на ЧАЭС (Украина, Беларусь, Россия). В рамках данного проекта проведены первые лабораторные исследования по изучению физико-химических и сорбционных свойств дерново-подзолистых почв Беларуси, сапропелей различного типологического состава и выполнена оценка эффективности их применения для реабилитации почв республики, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr (Лювенский католический университет, Бельгия, 1994 г.). Впоследствии автор принимал участие (в качестве научного руководителя) в выполнении заданий государственных программ научных исследований Республики Беларусь: ГПОФИ «Надежность и безопасность» (2001–2005 гг.); ГПОФИ «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии» (2006–2010 гг.); Государственной программы «Научное сопровождение развития атомной энергетики в Республике Беларусь на 2009–2010 годы и на период до 2020 года» (2009–2012 гг.), а также отдельных проектов фундаментальных и прикладных исследований (БРФФИ–РФФИ № Х02Р-060, 2002–2004 гг.). На протяжении 2005–2009 гг. участвовал в реализации проекта МНТЦ № 3189 (в качестве помощника менеджера), выполненного совместно с Химико-аналитическим центром НПО «Тайфун» (Обнинск, Калужская обл., РФ).

Автор работы принимал непосредственное участие в проведении работ на всех этапах научных исследований – в формулировании и постановке задач, планировании полевых и лабораторных экспериментов, их практической реализации, обработке, анализе и интерпретации результатов исследований, формулировании выводов и заключений.

Достоверность результатов исследований подтверждается применением известных теоретических разработок, апробированных национальных и международных методик и классических методов исследований, принятых в геоэкологии, геохимии, радиоэкологии, радиохимии и почвоведении, используемых при исследовании морфологических, минералогических и физико-химических свойств природных материалов и твердых промышленных отходов.

Полученные результаты базируются на имеющейся многолетней литературной и статистической информации и данных по накоплению и использованию твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, природного минерального сырья (сапропели) в различных отраслях промышленного и сельскохозяйственного производства; миграции радионуклидов в дерново-подзолистых почвах республики, загрязненных радионуклидами; собственных экспериментальных данных, выполненных в НАН Беларуси и известных международных научно-исследовательских институтах и центрах; детальном анализе экологической и эко-

номической эффективности различных агротехнических мероприятий и сельскохозяйственных контрмер по минимизации последствий радиационной аварии на ЧАЭС, выполненных в республике. Теоретические результаты работы согласуются с экспериментальными данными, полученными в лабораторных опытах и сопоставимы с результатами, полученными отечественными и зарубежными авторами. Достоверность новизны выполненных исследований подтверждена 2 патентами Республики Беларусь.

Апробация работы

Результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих национальных и международных конференциях, симпозиумах и семинарах: III Научно-техническая конференция «Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии» (Беларусь, Гродно, 25–26.06.1998); Международная научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Беларусь, Минск, 9–10.11.2000); International Conference on Safe Decommissioning of Nuclear Activities: Assuring the Safe Termination of Practices Involving Radioactive Materials (Германия, Берлин, 14–18.10.2002); Научно-практическая конференция «Экологические проблемы Полесья и сопредельных территорий» (Беларусь, Гомель, 22–25.10.2002); International Conference «Protection of the Environment from the Effects of Ionizing Radiation» (Швеция, Стокгольм, 6–10.10.2003); International Conference on the Safety of Radioactive Waste Disposal (Япония, Токио, 3–7.10.2005); Научно-практическая конференция «Экологические проблемы Полесья и сопредельных территорий» (Беларусь, Гомель, 19–21.10.2005); Международная конференция «Двадцать лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее» (Украина, Киев, 24–26.04.2006); Международный научный семинар «От экологических исследований – к экологическим технологиям» (Россия, Миасс, 30.05–02.06.2006); International Symposium «Agricultural Constraints in the Soil-Plant-Atmosphere Continuum» (AgroEnviron 2006) (Бельгия, Гент, 04–07.09.2006); 5-я Российская конференция «Радиохимия–2006» (Россия, Дубна, 23–27.10.2006); Глобальная Международная конференция по стратегическому, техническому и практическому опыту в Центрально-Восточной Европе и России «Сотрудничество в области снятия с эксплуатации ядерных объектов и радиоактивных отходов» (Литва, Вильнюс, 21–22.05.2007); Международный семинар «Проблемы очистки и реабилитации территорий, загрязненных радиоактивными материалами» (Россия, Москва, 4–6.06.2007); Первая Всероссийская конференция с международным участием «Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути к инновациям» (Россия, Москва, 23–25.04.2008); 10th International Conference «Contamination of Soil 2008» (Италия, Милан, 3–6.06.2008); Международная научно-техническая конференция «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии» (Беларусь, Минск, 19–20.11.2008);

Международная выставка-конференция «Americana 2009» (Канада, Монреаль, 17–19.03.2009); 6-я Российская конференция «Радиохимия-2009» (Россия, Сергиев-Посад, 12–16.11.2009); The 4th International meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» (Франция, Нант, 29.03–01.04.2010); 11th International Conference «Contamination of Soil 2010» (Австрия, Зальцбург, 22–24.09.2010); Международная научная конференция «Россия – Беларусь – Сколково: единое инновационное пространство» (Беларусь, Минск, 19.09.2012); The 5th International meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» (Франция, Монпелье, 22–25.10.2012); ISTC/STCU Technical Working Group Meeting on the environmental assessment for long term monitoring and remediation in and around Fukushima (Япония, Токио, 11–12.12.2012); 13-я Международная научная конференция «Сахаровские чтения 2013 года: экологические проблемы XXI века» (Беларусь, Минск, 16–17.05.2013); Международная научно-практическая конференция с участием государств-участников СНГ «Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека» (Беларусь, Минск, 15–16.05.2013); Белорусско-Германский семинар «Энергоэффективность и ресурсосбережение» (Беларусь, Минск, 3–5.06.2013); The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry (Россия, Москва, 21–24.10.2013); 14-я Международная научная конференция «Сахаровские чтения 2014 года: экологические проблемы XXI века» (Беларусь, Минск, 29–30.05.2014); International Experts' Meeting on Strengthening Research and Development Effectiveness in the Light of the Accident at the Fukushima Daiichi NPP, IAEA (Austria, Vienna, 16–20.02.2015); The 6th International meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» (Бельгия, Брюсссель, 23–26.03.2015).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 68 научных работ, в том числе монографий – 1, статей в реферируемых журналах – 28, статей в сборниках материалов конференций – 12, тезисов докладов – 24, материалов в других изданиях – 2, патентов – 2. Публикационная активность в РИНЦ: публикаций – 7, цитируемость – 12, индекс Хирша – 1.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, пяти глав основного материала, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка терминов, библиографического списка, приложений. Полный объем диссертации составляет 366 страниц. Работа включает 175 страниц машинописного текста, 30 иллюстраций, 87 таблиц, список использованных библиографических источников в количестве 426 наименований, список публикаций соискателя в количестве 68 наименований и 7 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Защищаемые положения.

1. Использование глинисто-солевых шламов в качестве матричного материала для получения сорбентов радионуклидов, предназначенных для повышения иммобилизационной способности дерново-подзолистых почв в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr, базирующееся на результатах экспериментальных исследований минералогического и физико-химического состава ГСШ и их структуры.

Загрязненные радионуклидами почвы Республики Беларусь и получаемая на них сельскохозяйственная продукция являются основным источником поступления радионуклидов в организм человека и внутреннего облучения населения, уровень которого составляет более 70%. Следовательно, для обеспечения ведения на загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr почвах республики экологически безопасного сельскохозяйственного производства требуется проведение дополнительных защитных мероприятий с целью дальнейшего снижения перехода радионуклидов из почвы в растения и дозовой нагрузки на население.

Известно, что чем выше сорбционная (иммобилизационная) способность почв по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr, тем ниже переход радионуклидов из почвы в растения. Согласно литературным данным и результатам собственных исследований иммобилизационная способность дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв республики является низкой и составляет 25–50% для ^{137}Cs и 5–15% для ^{90}Sr (от исходного содержания в почве). Одним из перспективных мероприятий по повышению сорбционой способности дерново-подзолистых почв в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr может быть внесение почвенных добавок (сорбентов) с высокими иммобилизационными свойствами по отношению к данным радионуклидам. Для этого необходимо иметь большое количество относительно недорогих, легкодоступных и эффективных сорбентов.

Особый научный, практический и экономический интерес для Республики Беларусь представляет использование в качестве сорбентов радионуклидов твердых отходов горно-перерабатывающей промышленности (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий»). При этом сорбенты радионуклидов, применяемые на загрязненных радионуклидами почвах, должны обладать следующими физико-химическими и сорбционными свойствами: сродством к почве, высокой дисперсностью и развитой сорбционной поверхностью, высокой селективностью и иммобилизационной способностью в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr.

Анализ и обобщение результатов исследований, полученных отечественными и зарубежными учеными, свидетельствуют, что основными факторами, определяющими степень иммобилизации радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор, являются:

1. Состав и содержание глинистых минералов в почве: а) в минеральных почвах за иммобилизацию ^{137}Cs и ^{90}Sr отвечают в основном глинистые минералы (монтмориллонит, вермикулит, иллит), присутствующие в почвах (фракция размером < 0,001 мм); б) количество глинистых минералов в минеральных почвах зависит от содержания в них фракции с размером частиц < 0,001 мм.

2. Содержание (концентрация) K^+ и Ca^{2+} в почвенном растворе.

Установлено, что иммобилизационная способность природных глинистых минералов для ^{90}Sr убывает в следующем ряду: монтмориллонит > иллит > вермикулит > каолинит; для ^{137}Cs: вермикулит > иллит > монтмориллонит > каолинит.

Содержание фракции размером менее 0,001 мм в дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах республики, которые являются преобладающими типами в Гомельской и Могилевской области, варьирует в пределах 2–10 мас.%.

В процессе переработки сильвинитовой руды на ОАО «Беларуськалий» образуются крупнотоннажные отходы производства – глинисто-солевые шламы (ГСШ), представляющие собой взвешенный осадок глины в насыщенном растворе солей, объем которых на 01.01.2014 составляет более 104,3 млн т. Образцы ГСШ, отобранные на разных стадиях технологического процесса получения хлористого калия, подвергали экстракции дистиллированной водой (соотношение фаз т : ж = 1 : 5) в течение 24 ч. В вытяжках измеряли содержание обменных катионов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Установлено, что основными катионами водных вытяжек ГСШ являются Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+ и Na^+ (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав водной вытяжки образцов ГСШ, мэкв/л

Шифр образца	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+
ГСШ-1	12,0±0,2	1,5±0,2	8,3±1,0	31,7±3,1
ГСШ-2	14,7±0,7	2,8±0,3	4,5±0,9	49,0±0,8
ГСШ-3	48,0±1,5	4,5±0,5	1,8±0,2	157,2±3,0
ГСШ-4	23,0±0,8	3,1±0,6	2,0±0,4	230,0±3,5

Анализ данных табл. 1 показывает, что образец ГСШ-1 содержит наибольшее количество водорастворимого калия, наличие которого в почвенном растворе является одним из основных факторов снижения перехода ^{137}Cs и ^{90}Sr из почвы в растение. В связи с этим, дальнейшие исследования в соответствии с фундаментальным принципом физико-химического анализа фракционных материалов, который определяет взаимосвязь состав – морфология (структура) – свойства, проводили с образцом ГСШ-1. Физико-химические исследования по определению морфологической структуры, химического состава и свойств данного образца осуществляли с использованием стандартизированных методик и специальных методов.

В результате химических исследований установлено, что в состав ГСШ-1 входят водорастворимая часть (KCl и NaCl) и нерастворимый остаток (н.о.). Со-

держание KCl, NaCl и н.о. составляет соответственно 13 ± 2, 17,5 ± 2,8 и 69,5 ± 5,3 мас.%. Исследование дисперсности исходного образца ГСШ-1 и ГСШ-1б (получен в результате последовательной обработки 0,1М раствором HCl и дистиллированной водой при соотношении фаз т : ж = 1 : 5) проводили на лазерном микроанализаторе Analysette 22. Диапазон измерения прибора составляет 0,1–602,5 мкм. Распределение частиц исходного образца ГСШ-1 и ГСШ-1б по размерам представлено в виде интегральных и дифференциальных кривых (рис. 1, а и б).

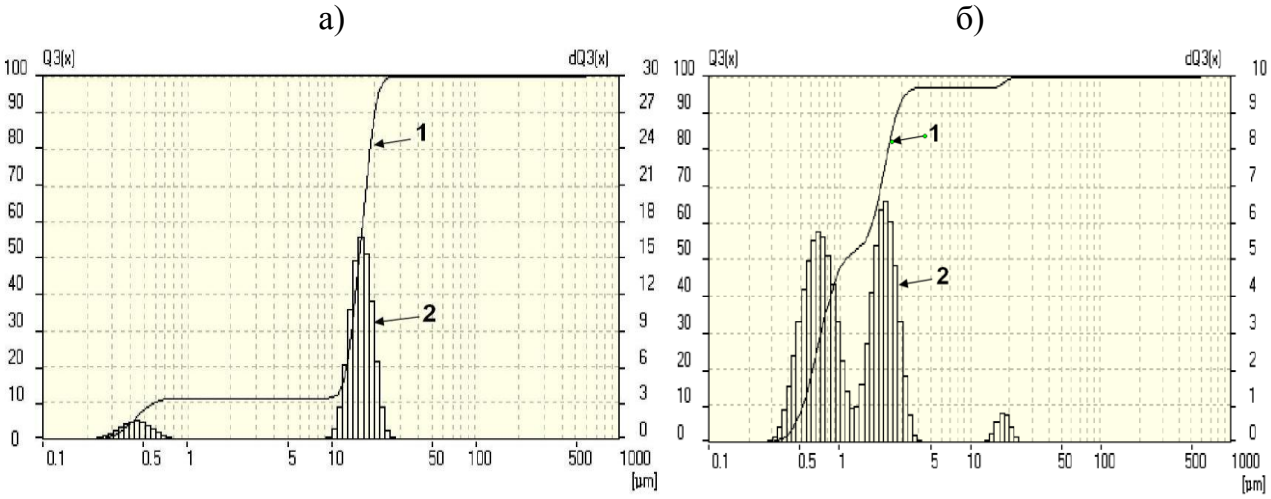

Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) дисперсные кривые для а) исходного ГСШ-1 и б) ГСШ-1б

Как видно из полученных данных (рис. 1, а и б), частицы ГСШ-1 имеют размеры от 0,2 до 25 мкм, а размеры основной фракции (79,2%) составляют от 10 до 25 мкм. Частицы ГСШ-1б имеют размеры от 0,2 до 25 мкм, а размеры основной фракции (96,3%) составляют от 0,2 до 4 мкм.

Сравнение экспериментальных данных (рис. 2, а и б, табл. 2) образцов ГСШ-1 и ГСШ-1б, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), позволяет сделать вывод, что изменение дисперсности образца ГСШ-1б произошло в основном за счет разрушения карбонатов и растворения частиц.

а) б)

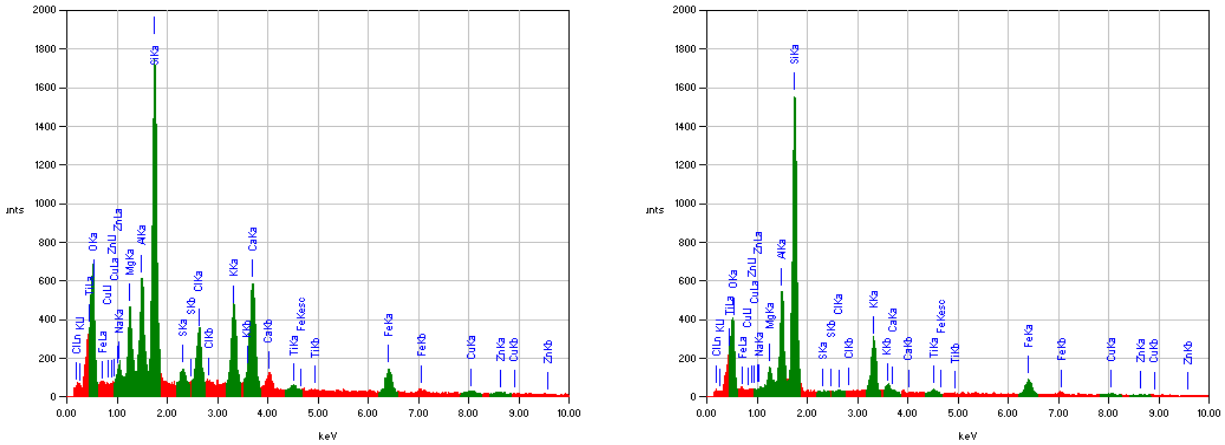

Рис. 2. Химический состав: а) образец ГСШ-1, б) образец ГСШ-1б

Таблица 2. Элементный и химический состав образца ГСШ-1 и ГСШ-1б

Элемент	Содержание, мас. %		Химическое соединение	Содержание, мас.%	
	ГСШ-1	ГСШ-1б		ГСШ-1	ГСШ-1б
O	39,38	45,35	–	0	0
Na	2,22	0,65	Na_2O	2,8592	0,9880
Mg	4,83	1,88	MgO	5,2636	2,4815
Al	5,95	9,07	Al_2O_3	7,5331	14,3882
Si	18,64	28,00	SiO_2	27,3500	48,0161
S	1,07	–	SO_3	2,0054	–
Cl	4,82	0,11	Cl	7,6565	0,1953
K	6,31	7,23	K_2O	13,2093	17,0587
Ca	9,23	0,09	CaO	19,8449	0,2125
Ti	0,60	0,74	TiO_2	1,0719	1,5768
Fe	5,07	5,49	FeO	9,7168	12,1478
Cu	1,08	0,99	CuO	1,9973	2,1064
Zn	0,80	0,39	ZnO	1,4921	0,8287

Морфологическую структуру и элементный состав образцов ГСШ-1, ГСШ-1а (получен в результате промывки дистиллированной водой при соотношении фаз т : ж = 1 : 5) и образца ГСШ-1б исследовали методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV, оснащенном системой микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201. Рентгенографическое исследование фазового состава (РФА) образцов ГСШ-1, ГСШ-1а и ГСШ-1б выполняли на дифрактометре PANalytical X’Pert PRO MPD (с использованием Co-Kα-излучения). Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction file.

Методом EDX и РФА определен минералогический состав н.о. образца ГСШ-1. Содержание основных минералов – доломита, кальцита, кварца, полевого шпата, иллита в н.о. образца ГСШ-1 составляет 8,1 ± 0,8, 5,2 ± 1,1, 24,0 ± 1,8, 27,7 ± 2,1, 34,9 ± 2,2 мас.% соответственно. Анализ данных минералогического состава ГСШ-1 и рентгенограммы образца ГСШ-1б (рис. 3), на которой отчетливо выражены пики, соответствующие структуре монтмориллонита, позволяют предположить, что в составе н.о. данного образца присутствует смешанослойный глинистый минерал «монтмориллонит по иллиту».

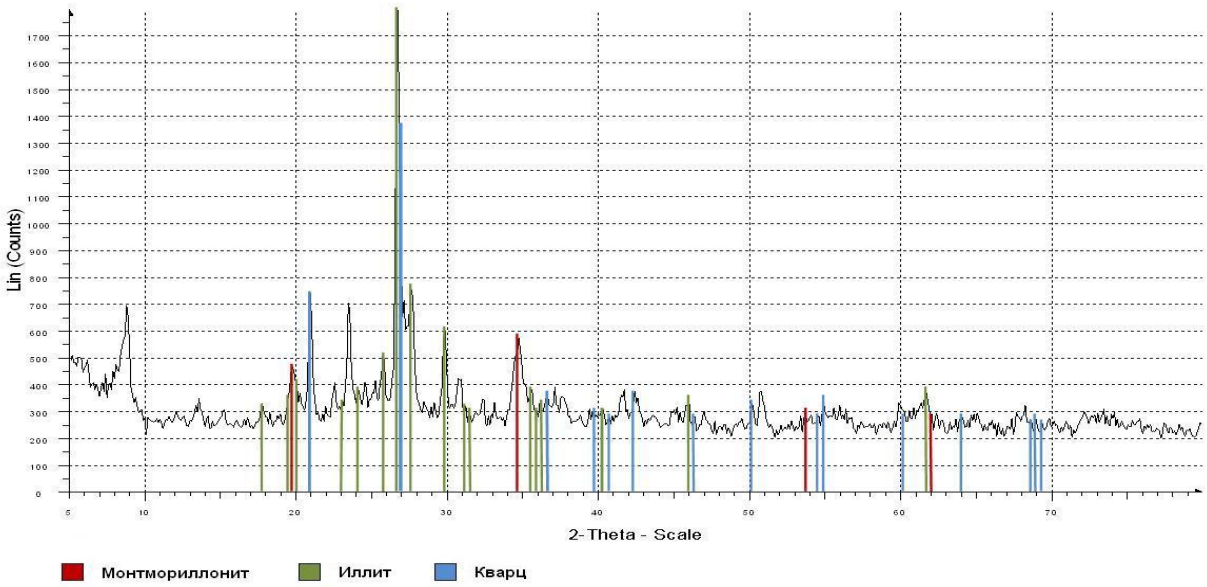

Рис. 3. Рентгенограмма образца ГСШ-1б

Из геохимии известно, что если трансформационные процессы неглубоки и ограничены образованием разбухающей фазы с высоким тетраэдрическим зарядом, так называемым «монтмориллонитом по иллиту», то иммобилизационная способность данного химического образования по отношению к K^+, Pb^+ и Cs^+ будет достаточно высокой. Исследование морфологической структуры образца ГСШ-1б методом растровой электронной микроскопии (рис. 4) показало, что в нем присутствуют образования иллита, зерна кварца округлой формы, калиевые полевые шпаты вытянутой формы.

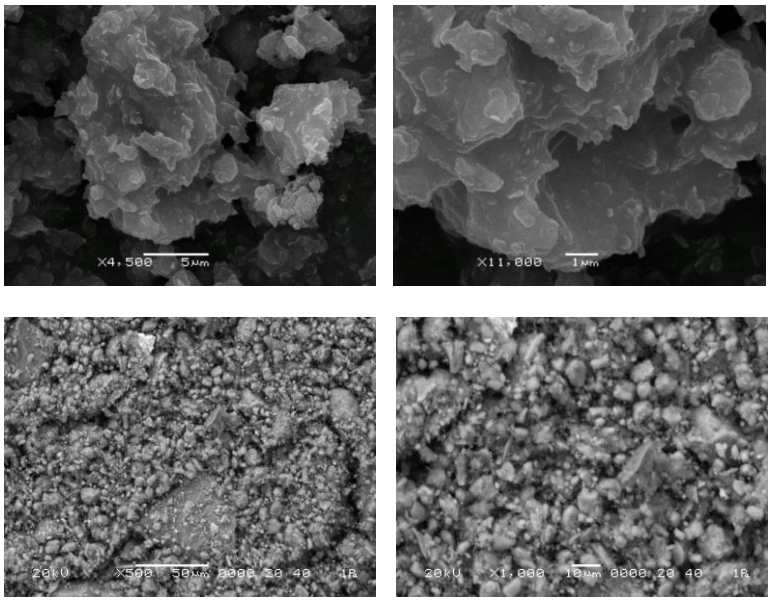

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение образца ГСШ-1б

Частицы иллита представлены в виде крупных и мелких чешуек в форме листовых элементов. Видны частицы, отличающиеся по размерам и форме, объединенные в ультрамикроагрегаты и агрегаты со слабо- и высокоориентированным расположением в микроблоки. Агрегаты иллита характеризуются пластинчатой структурой и состоят из плотноупакованных пластинчатых элементов. В структуре иллита имеются микро-, мезо- и макропоры, что определяет его высокую сорбционную способность в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr.

По десорбции азота с использованием уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) определена удельная поверхность для образцов ГСШ-1 и ГСШ-1б, которая составила соответственно 49 и 130 м^2/г.

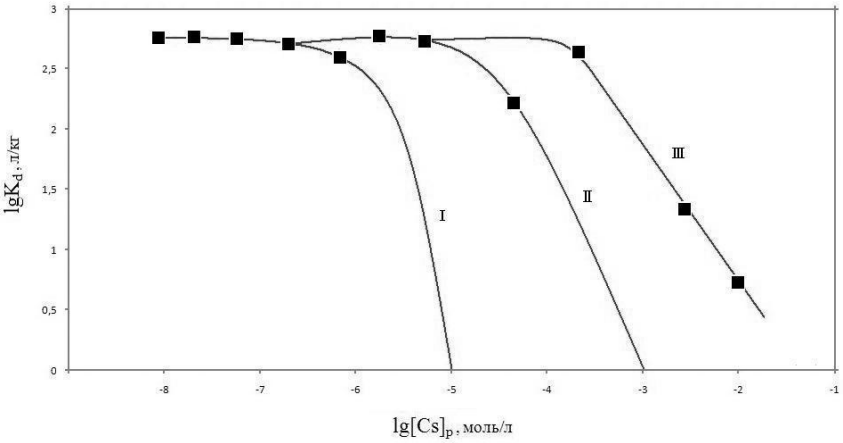

Рис. 5. Зависимость сорбции ^{137}Cs на ГСШ-1 от его равновесной концентрации в растворе

Обработка экспериментальных данных по сорбции ^{137}Cs на ГСШ-1 показала, что при графическом выражении зависимости коэффициента распределения (K_d) от равновесной концентрации цезия в растворе $[Cs]_р$ в логарифмических координатах (рис. 5) можно выделить три участка сорбции ^{137}Cs, различающихся по степени селективности (условно обозначены как I, II, III). На рис. 6 приведена изотерма сорбции ^{137}Cs на образце ГСШ-1.

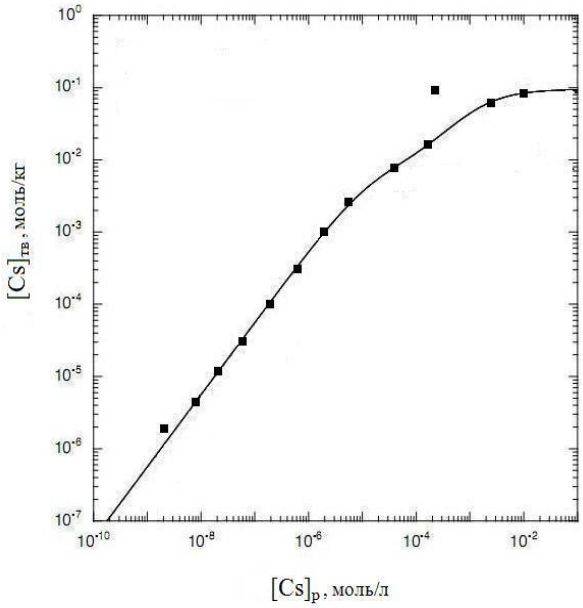

Рис. 6. Изотерма сорбции ^{137}Cs на образце ГСШ-1

Установлено, что в области низких концентраций ($[Cs]_р < 10^{-6}$ моль/л) зависимость описывается уравнением Лэнгмюра, а в области высоких ($[Cs]_р > 10^{-5}$ моль/л) – уравнением Френдлиха. Профессор А. Кремерс (Бельгия) на основании изучения сорбции Cs^+ на иллите все многообразие сорбционных мест в порядке возрастания селективности подразделил на три основных типа: 1) RES (Regular Exchange Sites) – неселективные центры обменной сорбции, расположенные на плоских внешних гранях кристаллов минералов; 2) FES (Frayed Edge Sites) – селективные центры сорбции, располо-

женные на ребрах и краевой (клиновидной) зоне кристаллической решетки минералов со слоистой структурой; 3) HAS (High Affinity Sites) – высокоселективные участки межпакетного пространства слоистых алюмосиликатов.

Селективная сорбция ^{137}Cs на ГСШ-1 происходит по механизму ионного обмена и описывается уравнением

$$[K^+]—ГСШ\text{-}1 + [Cs^+]_р \leftrightarrow [Cs^+]—ГСШ\text{-}1 + [K^+]_р,$$

для характеристики которого используется коэффициент селективности K_c(Cs/K).

Для оценки относительного вклада разнородных мест сорбции в суммарную емкость [FES] экспериментально полученные для образца ГСШ-1 данные обработаны с использованием модели полифункционального обменника. Данная модель описывает систему, состоящую из ионообменника, содержащего высоко (h) и низко (l) селективные участки сорбции, и двух катионов (Cs^+ и K^+), участвующих в обмене, и характеризуется коэффициентами селективности K_h, K_l и емкостью катионного обмена сорбента Q_h, Q_l. Полученные значения составили: K_l = 98,6, Q_l = 27,5 мэкв/кг, K_h = 10500, Q_h = 0,32 мэкв/кг. Сравнительный анализ значений, полученных для образца ГСШ-1, со значениями для других минералов (табл. 3) свидетельствует о том, что образец ГСШ-1 имеет более высокие показатели селективной сорбции ^{137}Cs по сравнению с палыгорскитом, трепелом и монтмориллонитом.

Таблица 3. Показатели селективной сорбции ^{137}Cs минералами

Наименование минерала	K_l	K_h	Q_l	Q_h	FES	RIP(K)$_{(т)}$	RIP(K)$_{(э)}$
			мэкв/кг				
ГСШ-1	98,6	10500	27,5	0,32	27,8	6071	6343 ± 1120
Палыгорскит	40,8	10800	9,3	0,12	9,4	1642	2642
Трепел	21,1	18,9	16,0	0,99	17,0	357	628
Монтмориллонит	55,1	10100	13,7	0,001	13,7	765	559

Примечание. (т) – расчетное значение, (э) – экспериментальное значение.

В ходе сорбционных экспериментов установлено, что иммобилизационная способность ГСШ-1 по отношению к ^{137}Cs из солевых растворов с концентрацией калия 10 ммоль/л и общей концентрацией солей 3 г/л составляет 83% (от первоначальной активности раствора). Это подтверждает ранее сделанное предположение о наличии в образце ГСШ-1 смешанного глинистого образования «монтмориллонит по иллиту». Иммобилизационная способность ГСШ-1 по отношению к ^{90}Sr из солевых растворов с концентрацией Ca^{2+} 10 ммоль/л (при общем солесодержании 1 г/л), составляет 25% от его активности в растворе и сопоставима с аналогичными показателями для черноземов.

Таким образом, на основании проведенных комплексных исследований глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» можно заключить, что твердые отходы данного предприятия являются перспективным матричным материалом для

получения сорбентов радионуклидов, предназначенных для повышения иммобилизационной способности дерново-подзолистых почв в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr.

2. Совокупность количественных данных об обменной форме радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr, емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия ($RIP(K)_{обм}$) различных сорбционных материалов для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов, что позволяет снизить сроки и стоимость их разработки в 5–10 раз.

Для количественной оценки миграции радионуклидов (РН) из почвы в растения используют такой показатель, как коэффициент накопления (КН), равный отношению равновесных концентраций радионуклида в растении и почве:

$$\text{КН} = \frac{[\text{РН}]_{\text{р}}}{[\text{РН}]_{\text{п}}}, \qquad (1)$$

где РН – радионуклид ^{137}Cs или ^{90}Sr; $[\text{РН}]_{\text{р}}$, $[\text{РН}]_{\text{п}}$ – концентрация радионуклида соответственно в растении и почве, Бк/кг.

Преобразуем выражение (1), используя следующие выражения:

$$K_d = \frac{[\text{РН}]_{\text{п}}}{[\text{РН}]_{\text{п-р}}}, \qquad (2)$$

$$CF = \frac{[\text{РН}]_{\text{р}}}{[\text{РН}]_{\text{п-р}}}, \qquad (3)$$

где K_d – коэффициент распределения, л/кг; CF – концентрационный фактор, л/кг; $[\text{РН}]_{\text{п-р}}$ – концентрация радионуклида в почвенном растворе, Бк/л.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (1)–(3) получаем

$$\text{КН} = \frac{1}{K_{\text{d}}} \cdot CF. \qquad (4)$$

Миграция РН из почвы в растение согласно выражению (4) может быть описана двумя последовательными процессами:

$$\text{РН}_{\text{почва}} \xleftrightarrow[K_d]{} \text{РН}_{\text{почвенный раствор}} \xleftrightarrow[CF\ (^{137}Cs^{+}/K^{+},\ ^{90}Sr^{2+}/Ca^{2+})]{} \text{РН}_{\text{растение}}$$

Первая система характеризует равновесие между РН, сорбированным почвенно-поглощающим комплексом, и РН, находящимся в почвенном растворе, которое описывается коэффициентом распределения (K_d) между твердой и жидкой фазами почв. Второй процесс представляет собой поглощение РН растением из почвенного раствора и описывается как концентрационный фактор (CF).

Величина K_d почвы (сорбента) существенно зависит от доли необменного радионуклида и может быть выражена через его обменную долю следующим образом:

$$K_d = \frac{K_d^{\text{обм}}}{\alpha_{\text{обм}}}, \qquad (5)$$

где $K_d^{\text{обм}}$ – обменный коэффициент распределения, равный отношению концентрации обменного радионуклида к его концентрации в растворе, л/кг; $\alpha_{\text{обм}}$ – доля обменной формы РН в твердой фазе почвы.

Величина $K_d^{\text{обм}}$ является одним из основных параметров, характеризующих сорбционные свойства твердой фазы почвы и содержание конкурирующих катионов в почвенном растворе. Радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr находятся в почвенном растворе, главным образом, в виде катионов, поэтому их $K_d^{\text{обм}}$ может быть рассчитан, исходя из ионообменного равновесия согласно выражению

$$K_d^{\text{обм}} = K_c(\text{РН}/\text{М}) \cdot \frac{[\text{М}]_{\text{обм}}}{[\text{М}]_{\text{в}}}, \qquad (6)$$

где K_c(РН/М) – коэффициент селективности РН по отношению к конкурирующему катиону М; $[\text{М}]_{\text{обм}}$, $[\text{М}]_{\text{в}}$ – содержание обменного конкурирующего катиона в твердой фазе почвы и почвенном растворе соответственно, мэкв/кг и мэкв/л.

В работе предлагается для снижения миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение в соответствии с выражением (4) вносить в почву сорбционные добавки (сорбенты) для повышения K_d почвы по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr. Однако для сравнительной оценки сорбционной способности различных сорбционных материалов, позволяющих обеспечить снижение миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор, необходимо иметь соответствующее выражение, характеризующее сорбционные свойства материала по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr, так как коэффициент распределения (K_d), как правило, имеет высокую вариабельность и в значительной степени зависит от условий проведения сорбционного эксперимента.

Известно, что в минеральных почвах конкурирующим катионом для ^{90}Sr является Ca^{2+}, а для ^{137}Cs – K^+. Сорбция ^{137}Cs на данных почвах определяется емкостью селективных по отношению к ^{137}Cs сорбционных мест (FES), а ^{90}Sr – емкостью катионного обмена (ЕКО). При этом в данных почвах ЕКО $\cong [Ca^{2+}]_{\text{обм}}$, а $[\text{FES}] \cong [K^+]_{\text{обм}}$. Согласно литературным данным $K_c(^{90}Sr^{2+}/Ca^{2+})$ для большинства природных минеральных сорбентов изменяется в пределах от 1 до 2, а для органических сорбентов составляет менее 1.

Используя выражения (4)–(6) можно записать:

$$\text{КН}(^{90}\text{Sr}) \sim \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{K_c(\text{Sr/Ca}) \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} \text{ или } \text{КН}(^{90}\text{Sr}) \sim \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{\text{ЕКО}} \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}, \qquad (7)$$

$$\text{КН}(^{137}\text{Cs}) \sim \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{K_c(\text{Cs/K})\cdot[\text{K}^+]_{\text{обм}}}\cdot[\text{K}^+]_{\text{в}} \text{ или } \text{КН}(^{137}\text{Cs}) \sim \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{\text{RIP(K)}_{\text{обм}}}\cdot[\text{K}^+]_{\text{в}}, \qquad (8)$$

где $\text{RIP(K)}_{\text{обм}}$ – обменный потенциал связывания радиоцезия, мэкв/кг.

Полученные соотношения (7) и (8) позволяют обосновать использование выражений $\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})$/ЕКО и $\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})/\text{RIP(K)}_{\text{обм}}$ для сравнительной оценки сорбционных свойств различных материалов по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr.

В табл. 4 приведены количественные данные об обменной форме ^{137}Cs и ^{90}Sr, ЕКО и $\text{RIP(K)}_{\text{обм}}$ различных сорбционных материалов, использованных для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов.

Таблица 4. Значения обменных форм ^{137}Cs и ^{90}Sr, ЕКО и $\text{RIP(K)}_{\text{обм}}$ для различных сорбционных материалов

Шифр образца	Сорбционный материал	ЕКО, мэкв/кг	$\text{RIP(K)}_{\text{обм}}$, мэкв/кг	$\alpha_{\text{обм}}$, %		$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{\text{ЕКО}}\cdot10^{-4}$, кг/мэкв	$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{\text{RIP(K)}_{\text{обм}}}\cdot10^{-4}$, кг/мэкв
				^{90}Sr	^{137}Cs		
ГСШ-1	Глинисто-солевой шлам	213±23	1066±173	4,5±1,5	14,3±0,5	2,1	1,3
ГСШ-2		162±10	547±55	4,2±1,3	16,6±1,2	2,6	3,0
4Ч	Сапропель кремнеземистый (оз. Червоное)	697±62	316,4±10,8	42,8±2,1	53,0±1,5	6,1	16,6
7В	Сапропель карбонатный (оз. Вечер)	906±68	158,8±8,7	29,7±2,0	61,3±1,6	3,3	38,6
8П	Сапропель органический (оз. Плесецкое)	388±18	110,9±6,5	61,8±1,5	69,6±1,2	15,9	62,8
9Чр	Сапропель органический (оз. Черное)	1100±13	88,1±4,9	62,0±1,2	69,5±1,4	5,6	78,9
ЛКР-1	Гидролизный лигнин	117±10	11,8±1,2	27,1±1,5	27,0±1,2	23,2	228,8
ЛНР-2		960±21	17,8±2,1	52,3±1,9	31,5±2,4	5,4	177,0
ЛСР-3		490±12	17,3±1,6	39,2±2,1	31,9±3,2	8,0	184,4
ЛКБ-1		243±39	10,6±0,9	39,5±1,8	27,3±1,8	16,3	257,5
ЛНБ-2		1400±150	12,7±1,4	40,0±2,2	32,5±1,2	2,9	255,9

Чем ниже отношение $\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})/\text{RIP(K)}_{\text{обм}}$ и $\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})$/ЕКО, тем выше сорбционные свойства исходного материала в отношении радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr. Сравнение данных отношений для сорбционных материалов с аналогичными значениями для конкретной минеральной почвы позволяет разработать эффективный сорбент радионуклидов, снизить сроки и стоимость разработки. Анализ табл. 4 показывает, что наиболее перспективными сорбционными материалами в составе органоминеральных сорбентов (ОМС), предназначенных для снижения миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение, являются образец ГСШ-1 и кремнеземистый сапропель (4Ч).

Эффективность внесения сорбирующих добавок (сорбентов) в почву для снижения миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr из почвы в растения принято оценивать в микрополевых опытах путем сопоставления КН радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в растениях до и после их внесения. Сорбенты вносятся в почву осенью (сентябрь, октябрь), а КН радионуклидов определяют после созревания и уборки культуры (например, пшеницы в июле). Следовательно, время для разработки ОМС составит 10–11 месяцев. Длительность лабораторных (сорбционных) исследований по определению сорбционных свойств и показателей для различных материалов и почвы, согласно предлагаемому подходу, составляет 1–2 месяца, что позволит снизить сроки и стоимость разработки ОМС в 5–10 раз.

3. Научные основы технологии получения органоминеральных сорбентов радионуклидов, вытекающие из экспериментально установленных количественных закономерностей между физико-химическими и сорбционными свойствами различных промышленных отходов (глинисто-солевые шламы, гидролизный лигнин) и природного минерального сырья (сапропели) и их влиянии на распределение радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор.

Научные основы технологии получения органоминеральных сорбентов радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr заключаются в выполнении следующих взаимосвязанных этапов: выбор исходных материалов (компонентов), анализ существующих способов получения сорбентов и определение оптимального соотношения компонентов.

1. Выбор исходных сорбционных материалов.

Исходя из того, что в растворах (в том числе и почвенных) присутствуют, как правило, катионы щелочных и щелочноземельных элементов (Cs, K, Sr, Ca) и почва является природным ионообменником (сорбентом), можно выделить два основных процесса, которые влияют на миграцию Cs, K, Sr, Ca в системе почва – почвенный раствор. Такими процессами являются сорбция и ее частный случай – ионный обмен. Учитывая, что сорбционные материалы (ГСШ, ГЛ, сапропели) и почвы (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7, ДПСГ-8) являются сложными полифункциональными и полидисперсными системами, то поглощение химических элементов (Cs, K, Sr, Ca) их твердой фазой определяется совокупностью ряда факторов, основными из которых являются физико-химические свойства почвы и сорбционного материала. С целью получения общих закономерностей и количественных значений обменных коэффициентов распределения ($K_d^{обм}$) ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе сорбент – раствор в зависимости от содержания элементов – аналогов (Cs – K, Sr – Ca) в твердой фазе сорбента и в растворе выполнено обобщение экспериментальных данных, полученных в результате комплексных исследований различных сорбционных материалов и почв. Основанием для обобщения является периодический закон Д. И. Менделеева, согласно которому поведение элементов – аналогов в любых

системах подчиняется общим закономерностям. Показано (рис. 7, а и б), что $K_d^{обм}$ ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе сорбент – раствор хорошо прогнозируется с помощью уравнений

$$K_d^{обм}(^{90}Sr) \cong \frac{ЕКО}{[Ca^{2+}]_в}, \quad (9)$$

$$K_d^{обм}(^{137}Cs) \cong \frac{RIP(K)_{обм}}{[K^+]_в}, \quad (10)$$

где ЕКО – емкость катионного обмена, мэкв/кг; $RIP(K)_{обм}$ – обменный потенциал связывания радиоцезия, мэкв/кг; $[Ca^{2+}]_в$, $[K^+]_в$ – содержание катионов в растворе, мэкв/л.

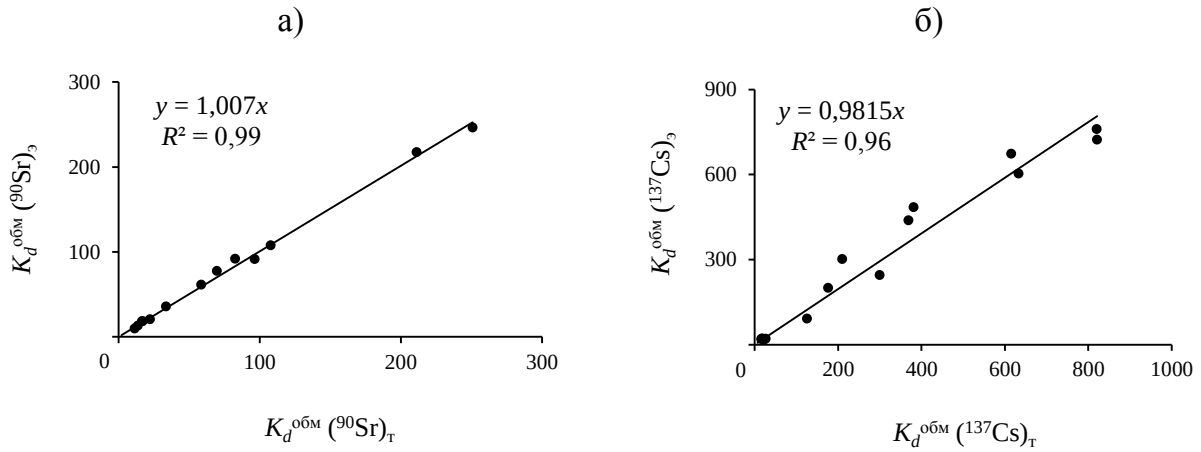

Рис. 7. Сравнение экспериментальных (э) и расчетных (т) значений $K_d^{обм}$ для сорбционных материалов и почв в отношении а) ^{90}Sr и б) ^{137}Cs

Коэффициент корреляции (R^2) экспериментальных и расчетных значений $K_d^{обм}$ для радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs составляет соответственно 0,99 (n = 13) и 0,96 (n = 15).

Установлено, что сорбция и иммобилизация ^{137}Cs происходят, в основном, на минеральных материалах (ГСШ-1, ГСШ-2, кремнеземистый сапропель (4Ч)). Радионуклид ^{90}Sr лучше сорбируется на органическом материале (органический сапропель (9Чр)), а иммобилизируется на ГСШ-1 (табл. 4, положение 2). За $K_d^{обм}$ ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе сорбент – раствор отвечают, соответственно, ЕКО и $RIP(K)_{обм}$ сорбционных материалов и почв (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7, ДПСГ-8).

В табл. 5 приведены количественные значения обменных форм ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе дерново-подзолистая песчаная (ДПП-5) и супесчаная (ДПС-6) почва – почвенный раствор при внесении сорбирующей добавки (ГСШ-1) и кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч).

Таблица 5. Значения обменных форм ^{137}Cs и ^{90}Sr, ЕКО и $RIP(K)_{обм}$ для дерново-подзолистых почв

Шифр образца	Тип почвы	ЕКО, мэкв/кг	$RIP(K)_{обм}$, мэкв/кг	$\alpha_{обм}$, %		$\frac{\alpha_{обм}(^{90}Sr)}{ЕКО}\cdot 10^{-4}$, кг/мэкв	$\frac{\alpha_{обм}(^{137}Cs)}{RIP(K)_{обм}}\cdot 10^{-4}$, кг/мэкв
				^{90}Sr	^{137}Cs		
ДПП-5	Дерново-подзолистая песчаная	59±11	10,0±1,2	93,0±1,2	47,0±3,2	55,9	470,0
ДПС-6	Дерново-подзолистая супесчаная	153±9	100,0±13,8	76,5±1,9	32,5±1,9	49,7	32,5
ДПСГ-7	Дерново-подзолистая легкосуглинистая	185±12	205,6±21,2	73,0±1,8	29,6±1,7	39,5	14,4
ДПСГ-8	Дерново-подзолистая суглинистая	223±12	320,8±27,9	64,4±1,3	28,9±1,4	28,9	9,0

2. Анализ существующих способов получения сорбентов радионуклидов.

Согласно экспериментальным данным, образец ГСШ-1 хорошо сорбирует радионуклид ^{137}Cs и иммобилизирует ^{137}Cs и ^{90}Sr, а кремнеземистый сапропель (4Ч, органическое вещество – 52%) наоборот хорошо сорбирует ^{90}Sr и иммобилизирует ^{137}Cs и ^{90}Sr. Выбор способа получения органоминерального сорбента (ОМС), который при внесении в почву способен одновременно сорбировать и иммобилизировать как ^{137}Cs, так и ^{90}Sr, заключался в том, чтобы при смешивании исходных компонентов не произошло блокировки активной поверхности и пористой структуры компонентов, используемых для получения ОМС.

Анализ литературных данных показал, что существуют два основных способа получения ОМС: 1) органический материал наносится на минеральную матрицу, имеющую высокоразвитую поверхность; 2) органические и/или минеральные материалы смешиваются между собой в определенном соотношении.

Установлено, что наиболее подходящим способом получения ОМС на основе образца ГСШ-1 и кремнеземистого сапропеля (4Ч) является их механическое смешивание.

3. Определение оптимального соотношения компонентов.

Для получения ОМС оптимального состава необходимо знание физико-химических и сорбционных свойств исходных материалов. Данный этап подробно описан далее (см. положение 6).

4. Методология разработки составов органоминеральных сорбентов радионуклидов с заданными физико-химическими и сорбционными свойствами основывается на результатах разработанных и примененных математических моделей миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение.

В положении 2 получено выражение (4), анализ которого показывает, что существует две возможности для эффективного снижения миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr из почвы в растения: 1) за счет повышения коэффициента распределения (K_d);

2) путем увеличения концентрации K^+ и Ca^{2+} в почвенном растворе. Известно, что оптимальное соотношение катионов K^+ и Ca^{2+} в почве – фактор, обеспечивающий получение высокого урожая сельскохозяйственной продукции и, следовательно, снижения в ней содержания ^{137}Cs и ^{90}Sr (эффект биологического разбавления).

Разработаны математические модели миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение, в основе которых лежит предположение, что радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr в почвенном растворе находятся в динамическом равновесии с двумя ионообменниками – твердой фазой почвы и корневым обменным комплексом. В рамках равновесных моделей миграция ^{137}Cs и ^{90}Sr из почвы в растения рассматривается как результат двух основных процессов:

1) физико-химического, определяемого сорбционной и иммобилизационной способностью почвы по отношению к радионуклидам (^{137}Cs, ^{90}Sr) и концентрацией основных конкурирующих катионов почвенного раствора;

2) биологического, связанного с поглощением радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr корневым обменным комплексом (КОК).

Основными положениями, лежащими в основе математических моделей миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение являются:

– основным конкурирующим катионом за места сорбции в системе почва – почвенный раствор для ^{137}Cs является K^+, а для ^{90}Sr – Ca^{2+};

– радионуклид ^{137}Cs или ^{90}Sr поступает в растение из почвенного раствора и концентрация радионуклида в растении пропорциональна его доле в КОК;

– доля ^{137}Cs в КОК определяется, в основном, концентрацией K^+ и Ca^{2+} в почвенном растворе, а доля ^{90}Sr – концентрацией Ca^{2+};

– концентрация ^{137}Cs или ^{90}Sr в почвенном растворе обратно пропорциональна величине обменного коэффициента распределения ($K_d^{обм}$) ^{137}Cs или ^{90}Sr между твердой и жидкой фазой почв;

– величина $K_d^{обм}$ определяется для радионуклида ^{137}Cs значением $RIP(K)_{обм}$, а для ^{90}Sr – ЕКО и соответственно концентрацией катионов K^+ и Ca^{2+} почвенного раствора;

– иммобилизированная твердой фазой почвы доля ^{137}Cs и ^{90}Sr не участвует в процессах ионного обмена с почвенным раствором.

В соответствии с основными положениями математических моделей миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор, получены выражения, связывающие коэффициенты накопления (КН) радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в растении с почвенными показателями:

$$KH(^{137}Cs) = k_1 \cdot \frac{\alpha_{обм}(^{137}Cs)}{K_d^{обм}(^{137}Cs) \cdot [K^+]_в} \cdot \frac{[K^+]_в}{\sqrt{[Ca^{2+}]_в}}, \quad (11)$$

$$KH(^{90}Sr) = k_2 \cdot \frac{\alpha_{обм}(^{90}Sr)}{K_c(^{90}Sr^{2+}/Ca^{2+}) \cdot [Ca^{2+}]_{обм}}, \quad (12)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, характеризующие биологические особенности растений.

В результате насыщения ЕКО почвы Ca^{2+}, а FES – K^+ при проведении известкования почв и внесения калийных удобрений для снижения миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение преобразуем выражения (11) и (12) с использованием следующих соотношений:

$$K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs}) = K_c(^{137}\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \cdot \frac{[\text{K}^+]_{\text{обм}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}, \tag{13}$$

$$K_d^{\text{обм}}(^{90}\text{Sr}) = K_c(^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}, \tag{14}$$

$$\text{EKO} = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}, \tag{15}$$

$$[\text{FES}] = [\text{K}^+]_{\text{обм}}, \tag{16}$$

$$\text{RIP(K)}_{\text{обм}} = K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs}) \cdot [\text{K}^+]_{\text{в}} = K_c(^{137}\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \cdot [\text{K}^+]_{\text{обм}}, \tag{17}$$

$$\text{SP(Ca)}_{\text{обм}} = K_d^{\text{обм}}(^{90}\text{Sr}) \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} = K_c(^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}, \tag{18}$$

где [FES] – емкость селективной сорбции радиоцезия твердой фазы почвы, мэкв/кг.

В результате преобразований с использованием выражений (13)–(18) получаем:

$$\text{KH}(^{137}\text{Cs}) = k_1 \cdot \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{\text{RIP(K)}_{\text{обм}}} \cdot \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}} = k_1 \cdot \frac{1}{\text{RIP(K)}} \cdot \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}}, \tag{19}$$

$$\text{KH}(^{90}\text{Sr}) = k_2 \cdot \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{\text{SP(Ca)}_{\text{обм}}} = k_2 \cdot \frac{1}{\text{SP(Ca)}}, \tag{20}$$

где RIP(K) и SP(Ca) – общие потенциалы связывания радиоцезия и радиостронция соответственно, мэкв/кг.

Математические модели проверены с использованием экспериментальных данных, приведенных в научной литературе (рис. 8, а и б). Наблюдается хорошее согласование между расчетными и экспериментальными данными, что свидетельствует о том, что предположения, сделанные при получении выражений (19) и (20), достаточо обоснованы. Коэффициент корреляции (R^2) для прямых, проходящих через начало координат, составляет для озимой ржи (соломы) 0,93, а для папоротника – 0,94.

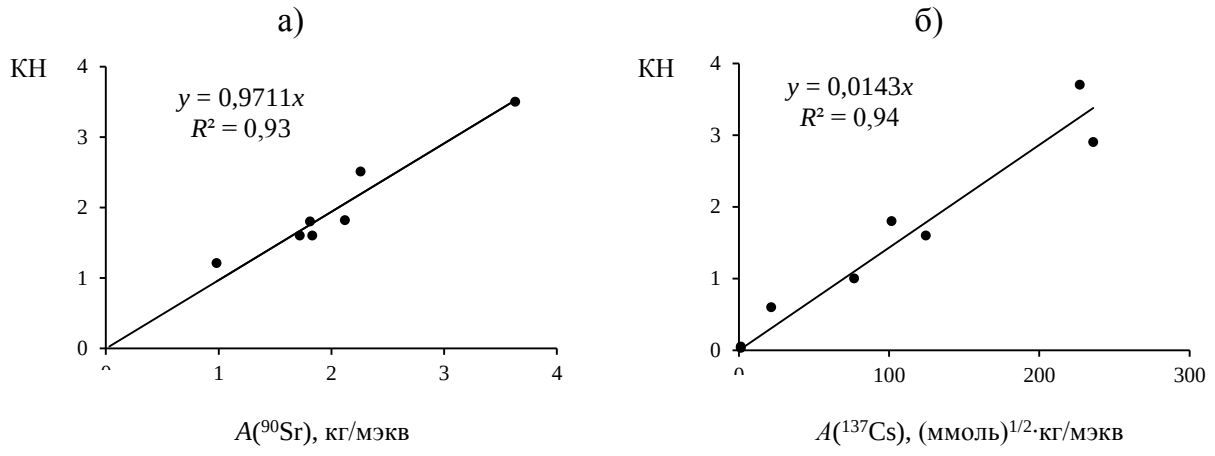

Рис. 8. Зависимость коэффициента накопления (КН) радионуклидов от параметра биологической доступности (A) для а) ^{90}Sr в озимой ржи (соломе) и б) ^{137}Cs в папоротнике

Примечание. $A(^{90}\mathrm{Sr}) = \dfrac{10^{-2}}{\mathrm{SP(Ca)}}$; $A(^{137}\mathrm{Cs}) = \dfrac{10^{-4}}{\mathrm{RIP(K)}} \cdot \dfrac{[\mathrm{K}^+]_{\text{â}}}{\sqrt{[\mathrm{Ca}^{2+}]_{\text{â}}}}$.

Обменные потенциалы связывания $\mathrm{RIP(K)}_{\text{обм}}$ и $\mathrm{SP(Ca)}_{\text{обм}}$ – показатели, характеризующие способность почв и сорбентов в условиях, контролируемых ионным обменом, удерживать катионы ^{137}Cs и ^{90}Sr в присутствии конкурирующих катионов. $\mathrm{RIP(K)}_{\text{обм}}$ и $\mathrm{SP(Ca)}_{\text{обм}}$ соответствуют максимальному значению произведения коэффициента K_d на концентрацию конкурирующего катиона в почвенном растворе и определяются произведениями $K_c(^{137}\mathrm{Cs}^+/\mathrm{K}^+)\cdot[\mathrm{FES}]$ для ^{137}Cs и $K_c(^{90}\mathrm{Sr}^{2+}/\mathrm{Ca}^{2+})\cdot[\mathrm{EKO}]$ для ^{90}Sr. Обменные потенциалы связывания $\mathrm{RIP(K)}_{\text{обм}}$ и $\mathrm{SP(Ca)}_{\text{обм}}$ – постоянные величины для почв и сорбентов и могут использоваться для сравнительной оценки их сорбционных свойств.

Выбор сорбентов для снижения миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение связан с определенными трудностями, главные из которых – многокомпонентность системы почва – растение, полифункциональность и полидисперсность почвы как сорбента, многообразие типов почв, затратность и трудоемкость определения эффективности применения сорбентов в полевых условиях. Одним из возможных путей минимизации данных факторов на выбор (разработку) эффективного сорбента радионуклидов является математическое моделирование, позволяющее выделить наиболее значимые физико-химические процессы, происходящие в системе почва – растение и получить их описание в виде математических выражений.

Методология разработки составов органоминеральных сорбентов радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr основывается на результатах разработанных моделей миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение и состоит из трех взаимосвязанных этапов.

1. Выбор потенциальных компонентов ОМС основывается на сравнении следующих показателей: $RIP(K)_{обм}$, $SP(Ca)_{обм}$ и $\alpha_{обм}$. Используются сорбционные материалы с максимальными значениями величин $RIP(K)_{обм}$, $SP(Ca)_{обм}$ и минимальным значением $\alpha_{обм}$.

2. Общие потенциалы связывания RIP(K) и SP(Ca) для ОМС должны максимально отличаться от показателей, характерных для загрязненной радионуклидами почвы (см. положение 5).

3. Емкость катионного обмена (ЕКО) и емкость селективной сорбции (FES) используемого сорбционного материала должны быть соответственно насыщены K^+ и Ca^{2+}. Внесение в почву, насыщенную K^+ и Ca^{2+}, ОМС с ненасыщенными емкостями сорбции (ЕКО, FES) по K^+ и Ca^{2+} приведет к установлению нового динамического равновесия в системе почва + сорбент – почвенный раствор – растение. В результате снижения концентрации K^+ и Ca^{2+} в почвенном растворе, уменьшится отношение $^{137}Cs^+/K^+$ и $^{90}Sr^{2+}/Ca^{2+}$, от которого зависит миграция ^{137}Cs и ^{90}Sr из почвенного раствора в растение и, как следствие, произойдет повышение уровня миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в растение.

На рис. 9, а и б приведены потенциалы связывания радиоцезия RIP(K) и радиостронция SP(Ca) для различных сорбционных материалов (ГСШ, сапропелей, ГЛ) и почв (ДПП-5, ДПС-6, ДПГС-7, ДПСГ-8).

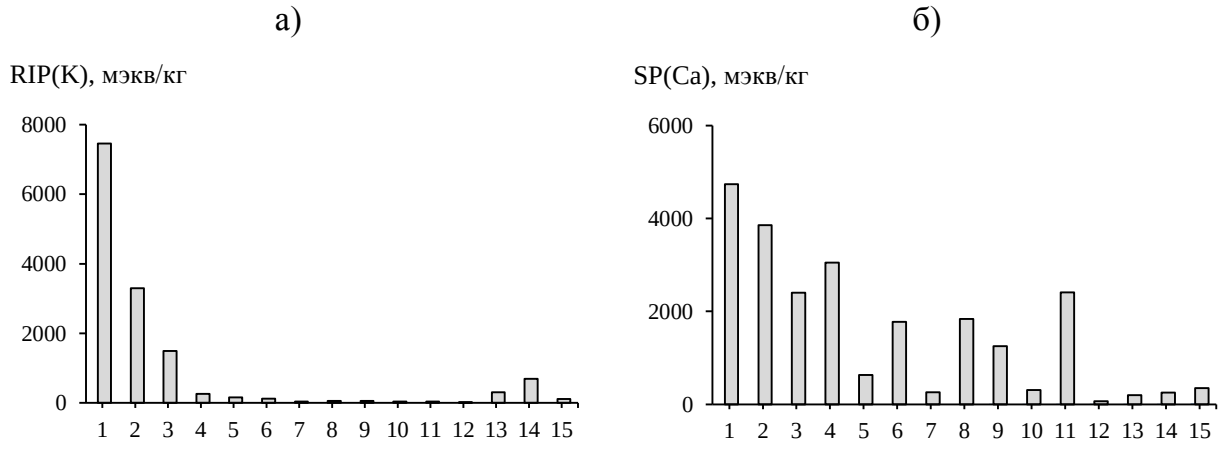

Рис. 9. Значения потенциалов связывания а) радиоцезия RIP(K) и б) радиостронция SP(Ca) для различных сорбционных материалов и почв:
ГСШ: 1 – ГСШ-1; 2 – ГСШ-2; сапропели: 3 – 4Ч; 4 – 7В; 5 – 8П; 6 – 9Чр;
ГЛ: 7 – ЛКР-1; 8 – ЛНР-2; 9 – ЛСР-3; 10 – ЛКБ-1; 11 – ЛНБ-2;
почвы: 12 – ДПП-5; 13 – ДПС-6; 14 – ДПСГ-7; 15 – ДПСГ-8

Сравнительный анализ данных, представленных на рис. 9, показывает, что наилучшими компонентами для получения ОМС являются образец ГСШ-1 и кремнеземистый сапропель (4Ч).

Как следует из вышеизложенного, методология разработки составов ОМС основана на использовании разработанных математических моделей миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение.

5. Метод оценки эффективности применения органоминеральных сорбентов для снижения миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение, основанный на сравнении агрегированных показателей: потенциалов связывания радиостронция SP(Ca) и радиоцезия RIP(K) почвы и потенциального сорбента.

Известно, что известкование почв и внесение калийных удобрений являются основными защитными мероприятиями, способствующими снижению миграции ^{90}Sr и ^{137}Cs из почвы в растения.

На основании разработанных математических моделей миграции радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – почвенный раствор – растение (см. положение 4) получены выражения, связывающие коэффициенты накопления (КН) ^{90}Sr и ^{137}Cs в растении с почвенными показателями:

$$\text{КН}(^{90}\text{Sr}) = k_2 \cdot \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{K_{\text{с}}(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}}, \tag{21}$$

$$\text{КН}(^{137}\text{Cs}) = k_1 \cdot \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{K_{\text{с}}(^{137}\text{Cs}^{+}/\text{K}^{+}) \cdot [\text{FES}]} \cdot \frac{[\text{K}^{+}]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}}, \tag{22}$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты пропорциональности, характеризующие биологические особенности растений, [FES] – емкость селективной сорбции радиоцезия твердой фазы почвы, мэкв/кг.

Анализ выражений (21) и (22) позволяет констатировать, что после насыщения [FES] и ЕКО твердой фазы почвы соответственно катионами K^+ и Ca^{2+} дальнейшее внесение в почву известковых материалов (доломитовая мука и др.) и калийных удобрений не окажет существенного влияния на миграцию ^{90}Sr и ^{137}Cs из почвы в растения, то есть на КН. Данный вывод подтверждается и практикой. Выражения (21) и (22) позволяют обосновать новые практические возможности для дальнейшего снижения миграции ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – растение. Так, согласно данным выражениям КН радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs зависит прямо пропорционально от $\alpha_{\text{обм}}$ и обратно пропорционально от величин $K_c(^{90}Sr^{2+}/Ca^{2+})\cdot$ЕКО и $K_c(^{137}Cs^{+}/K^{+})\cdot$[FES]. Дальнейшее эффективное снижение миграции ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – растение возможно только путем изменения физико-химических (прежде всего сорбционных) свойств и характеристик почвы за счет внесения сорбентов с высокими значениями $K_c(^{90}Sr^{2+}/Ca^{2+})\cdot$ЕКО, $K_c(^{137}Cs^{+}/K^{+})\cdot$[FES] и низкими $\alpha_{\text{обм}}$. Назовем величины $K_c(^{90}Sr^{2+}/Ca^{2+})\cdot\text{ЕКО}/\alpha_{\text{обм}}$ и $K_c(^{137}Cs^{+}/K^{+})\cdot[\text{FES}]/\alpha_{\text{обм}}$ общими потенциалами связывания радиостронция (SP(Ca) и радиоцезия (RIP(K) и обозначим их через SP(M), где M – катион кальция или калия.

Преобразуем выражения (21) и (22) с учетом введенных обозначений:

$$\text{КН}(^{90}\text{Sr}) = k_2 \cdot \frac{1}{\text{SP(Ca)}}, \tag{23}$$

$$\text{КН}(^{137}\text{Cs}) = k_1 \cdot \frac{1}{\text{SP(K)}}. \tag{24}$$

В качестве критерия для количественной оценки снижения миграции ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – растение при внесении в почву ОМС использовали значения коэффициентов кратности снижения (КС), рассчитанные согласно выражению

$$\text{КС} = \frac{\text{КН}_{(\text{п})}}{\text{КН}_{(\text{с+п})}}, \tag{25}$$

где $\text{КН}_{(\text{п})}$ и $\text{КН}_{(\text{с+п})}$ – коэффициенты накопления радионуклида (^{90}Sr или ^{137}Cs) растением соответственно до и после внесения в почву (п) сорбента (с) определенного типа и количества.

Изменение общего потенциала связывания радионуклида SP(M) почвы после внесения в нее ОМС с учетом экономически обоснованной дозы внесения (в количестве 1–4 мас.%) можно рассчитать на основе правила аддитивности:

$$\text{SP}_{(\text{с+п})}(\text{M}) = \text{SP}_{(\text{с})}(\text{M}) \cdot \frac{m_{\text{с}}}{m_{\text{п}}} + \text{SP}_{(\text{п})}(\text{M}), \tag{26}$$

где $\text{SP}_{(\text{с})}(\text{M})$, $\text{SP}_{(\text{п})}(\text{M})$ и $\text{SP}_{(\text{с+п})}(\text{M})$ – общие потенциалы связывания радионуклидов соответственно ОМС, почвы и почвы после внесения в нее ОМС; $m_{\text{с}}$, $m_{\text{п}}$ – масса ОМС и почвы, кг.

Кратность снижения миграции ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – растение после внесения в почву ОМС может быть определена с использованием выражений (23)–(26):

$$\text{КС} = \frac{\text{SP}_{(\text{с})}(\text{M})}{\text{SP}_{(\text{п})}(\text{M})} \cdot D + 1, \tag{27}$$

где D – доза внесения ОМС в почву, равная отношению $m_{\text{с}}/m_{\text{п}}$.

Полученное выражение (27) позволяет выполнить количественную оценку эффективности применения ОМС для снижения миграции ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – растение после внесения ОМС в почву. Так, для снижения миграции ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – растение в два раза (КС = 2) при максимальной дозе внесения в почву потенциального сорбента (4 мас.%), используя выражение (27), получаем

$$\frac{\text{SP}_{(\text{с})}(\text{M})}{\text{SP}_{(\text{п})}(\text{M})} = 25. \tag{28}$$

Согласно расчетам, выполненным с использованием формул (19) и (20), приведенных в положении 4, получено выражение (27) и разработан метод количественной оценки эффективности применения органоминеральных сорбентов для снижения миграции радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва – растение, базирующийся на сравнении агрегированных показателей: потенциалов связывания радиостронция SP(Ca) и радиоцезия RIP(K) почвы и потенциального сорбента. В результате проведенной оценки установлено, что для снижения миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение (как минимум в два раза) необходимо чтобы отношение RIP(K) и SP(Ca) потенциального сорбента и почвы соответственно с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в почву в количестве 1–4 мас.% составляло не менее 25. Метод проверен с использованием собственных экспериментальных данных (см. положение 6).

6. Составы органоминеральных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», сапропелей и гидролизного лигнина для реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв республики, позволяющие обеспечить снижение миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в растения на данных типах почв в 2–4 раза.

Согласно терминологии, используемой МАГАТЭ и другими международными организациями в области ядерной безопасности и радиационной защиты, ***реабилитация***** – это комплекс мер, «… *применяемых в отношении собственно радиоактивного загрязнения (источника) или путей поступления облучения к людям*», проводимых с целью снижения радиационного облучения населения.

Анализ и обобщение литературных данных и практический опыт минимизации последствий радиационных аварий на Южном Урале (РФ) и Чернобыльской АЭС показал, что в условиях крупномасштабного загрязнения сельскохозяйственных почв радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr наиболее эффективными контрмерами являются: 1) известкование почв и внесение калийных удобрений; 2) внесение органических удобрений; 3) внесение различных видов сорбентов радионуклидов.

Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы Гомельской и Могилевской области Республики Беларусь, которые наиболее загрязнены радионуклидами в результате аварии на ЧАЭС, составляют 87,6 и 62,8% соответственно. Емкость катионного обмена (ЕКО) для данных почв составляет 10–60 мэкв/кг, а RIP(K) по отдельным литературным данным – 20–400 мэкв/кг.

Как известно, известкование кислых почв и внесение калийных удобрений являются в республике основными способами реабилитации сельскохозяйственных почв для обеспечения снижения перехода радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение. Согласно статистическим данным, в настоящее время в ряде сельхозпредприятий Гомельской области (Брагинский и Хойникский районы) невозможно получение сельскохозяйственной продукции, отвечающей республикан-

ским нормативам, как по содержанию ^{90}Sr, так и по ^{137}Cs. Это свидетельствует о том, что данные контрмеры не обеспечивают в достаточной степени снижение перехода ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение и, следовательно, требуется проведение дополнительных агротехнических мероприятий. В этой связи ряд исследователей указывают на перспективность использования различных природных материалов, а также промышленных отходов (ГСШ, фосфогипс), включая отходы переработки древесины (ГЛ), в качестве дополнительной контрмеры для проведения реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв республики.

В соответствии с методологией разработки составов органоминеральных сорбентов (ОМС) радионуклидов (см. положение 4) на основе сорбционных материалов (ГСШ, сапропели и ГЛ) выбраны следующие: глинисто-солевой шлам (ГСШ-1) и кремнеземистый сапропель (4Ч).

Оптимальное соотношение компонентов (ГСШ-1 и 4Ч) в ОМС 1 определено в ходе лабораторных экспериментов с образцами ОМС 1 различного состава (рис. 10).

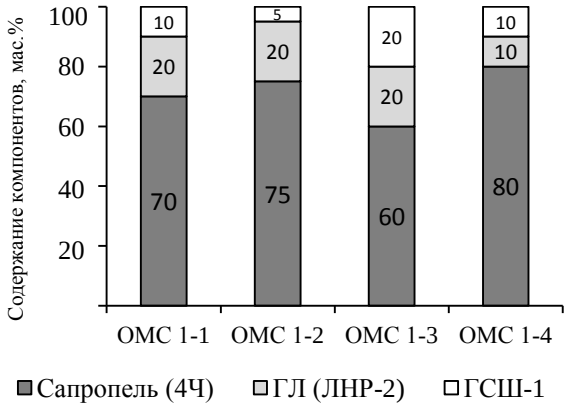

Рис. 10. Характеристика составов ОМС 1

Содержание компонентов в изготовленных образцах ОМС 1 колеблется в пределах: 60–80 мас.% кремнеземистого сапропеля, 10–20 мас.% ГЛ (нейтрализованный) и 5–20 мас.% ГСШ-1. Для изготовления ОМС 1 использован образец ГСШ-1 (отобран из шламохранилища ОАО «Беларуськалий», 3-е рудоуправление).

Гидролизный лигнин ЛНР-2 включен в состав ОМС 1 по следующим причинам: 1) для снижения стоимости сорбентов; 2) для снижения содержания водорастворимых органических веществ от сапропеля кремнеземистого (4Ч); 3) для повышения потенциалов связывания радиоцезия RIP(K) и радиостронция SP(Ca) за счет снижения количества водорастворимых органических веществ.

Результаты исследований физико-химических свойств образцов ОМС 1 различного состава представлены в табл. 6.

Таблица 6. Физико-химические свойства ОМС 1

Шифр образца	Содержание ОВ, %	$pH_{водн}$	ЕКО, мэкв/кг	Содержание водорастворимых катионов, мэкв/л			
				Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}
ОМС 1-1	50,8	6,2	718	26,7	4,4	4,2	16,3
ОМС 1-2	53,1	5,8	754	27,4	4,7	2,3	7,9
ОМС 1-3	46,8	6,4	664	32,4	3,3	3,5	35,1
ОМС 1-4	56,9	6,2	685	30,3	5,7	3,9	15,9

Как видно из данных табл. 6, содержание ОВ в образцах ОМС 1 изменяется соответственно в пределах 46,8–56,9% и зависит от соотношения органического и минерального материала, входящего в состав ОМС. Кислотность образцов ОМС 1 изменяется от слабокислой (5,8) до нейтральной (6,4) реакции среды. Значения ЕКО и содержание водорастворимых катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в образцах ОМС 1 различного состава отличаются незначительно. Вышеперечисленные свойства ОМС являются оптимальными и их внесение в загрязненные радионуклидами дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы республики будет способствовать улучшению физико-химических и агрохимических свойств данных почв.

Согласно радиоэкологической классификации почв, используемой международными организациями, в том числе МАГАТЭ, основная часть сельскохозяйственных почв Гомельской и Могилевской области (87,6 и 62,8% соответственно) относится к первой группе (*песчаные*), которые характеризуются незначительным содержанием глинистых и слюдистых минералов (монтмориллонит, вермикулит и иллит), кислой реакцией раствора, низким содержанием гумуса и значениями ЕКО (10–60 мэкв/кг).

При проведении исследований сорбционной способности образцов ОМС 1 по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr в качестве количественных показателей сорбции использовали потенциалы связывания радиоцезия RIP(K) и радиостронция SP(Ca), значения которых приведены в табл. 7.

Таблица 7. Сорбционные показатели образца ОМС 1

Шифр образца	RIP(K), мэкв/кг	SP(Ca), мэкв/кг
ОМС 1-1	1570	2769
ОМС 1-2	880	2542
ОМС 1-3	2850	1936
ОМС 1-4	1570	1739
4Ч–ГСШ-1	1017	2468

Примечание. Состав 4Ч–ГСШ-1: 4Ч (90 мас.%) и ГСШ-1 (10 мас.%).

Сравнительный анализ результатов исследований (табл. 6, 7) позволил определить соотношение компонентов для получения образца ОМС 1 с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами. Содержание сапропеля кремнеземистого (4Ч), гидролизного лигнина нейтрализованного (ЛНР-2) и глинисто-солевого шлама (ГСШ-1) в ОМС 1 должно составлять соответственно: 70:20:10 мас.% (образец ОМС 1-1). Использование в составе ОМС свыше 10 мас.% ГСШ-1 нецелесообразно, поскольку приводит к снижению сорбционных свойств ОМС-1 по отношению к ^{90}Sr. Вторым сдерживающим фактором увеличения содержания ГСШ-1 в ОМС 1 является наличие водорастворимого NaCl.

Установлено (табл. 7), что эквивалентная замена 20 мас.% кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч) на 20 мас.% ЛНР-2 в образце ОМС 1-1 увеличила его RIP(K) и SP(Ca) в 1,54 и 1,12 раза соответственно. Это, по-видимому, обусловлено

снижением содержания водорастворимых органических веществ в образце ОМС 1-1.

Для оценки эффективности снижения миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr от внесения ОМС 1-1 в почву (ДПП-5, ДПС-6) в дозах 1–4 мас.% проведены вегетационные опыты с 14-дневными проростками ржи. В качестве критерия для количественной оценки миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение при внесении ОМС 1-1 использовали значения коэффициентов кратности снижения (КС), определяемые согласно выражениям

$$КС_э = \frac{КН_{(п)}}{КН_{(с+п)}}, \quad (29)$$

$$КС_т = \frac{SP_{(с)}}{SP_{(п)}} \cdot D + 1, \quad (30)$$

где $КС_э$, $КС_т$ – коэффициенты кратности снижения миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение экспериментальный и расчетный соответственно; $КН_{(п)}$, $КН_{(с+п)}$ – коэффициенты накопления ^{137}Cs и ^{90}Sr растением до и после внесения в почву (п) сорбента (с) ОМС 1-1 соответственно; $SP_{(с)}$, $SP_{(п)}$ – потенциал связывания радиоцезия или радиостронция сорбента и почвы, мэкв/кг; D – доза внесения сорбента в почву, равная отношению $m_с/m_п$ ($m_с$, $m_п$ – масса сорбента и почвы, кг).

Потенциалы связывания радиоцезия RIP(K) и радиостронция SP(Ca) для почв ДПП-5 и ДПС-6 соответственно равны 21,65 и 30,8–200 мэкв/кг. На рис. 11, а, б и 12, а, б приведены значения расчетных и экспериментальных коэффициентов КС миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение под действием ОМС 1-1.

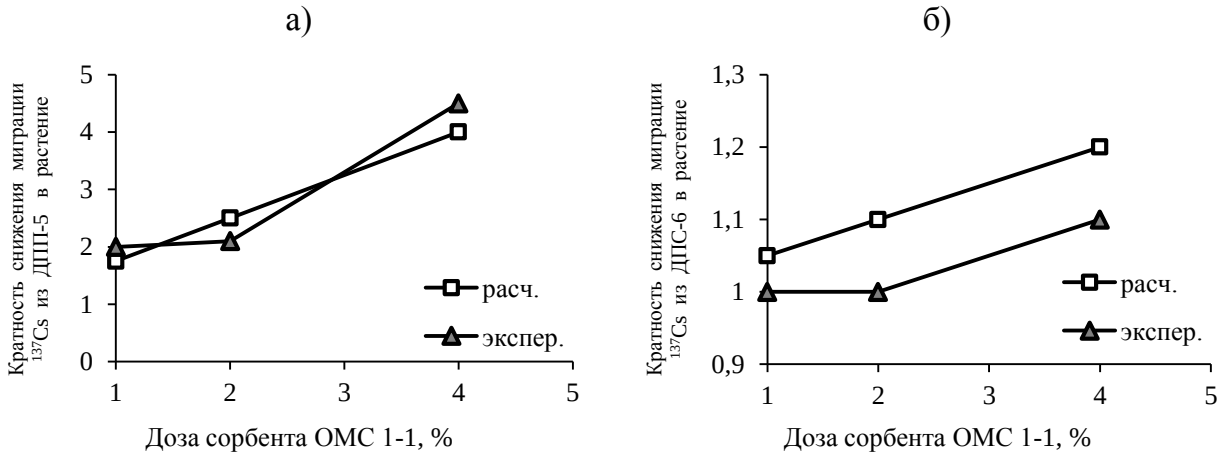

Рис. 11. Значения экспериментальных и расчетных коэффициентов КС миграции ^{137}Cs в системе почва – растение под действием ОМС 1-1 для образцов почв а) ДПП-5 и б) ДПС-6

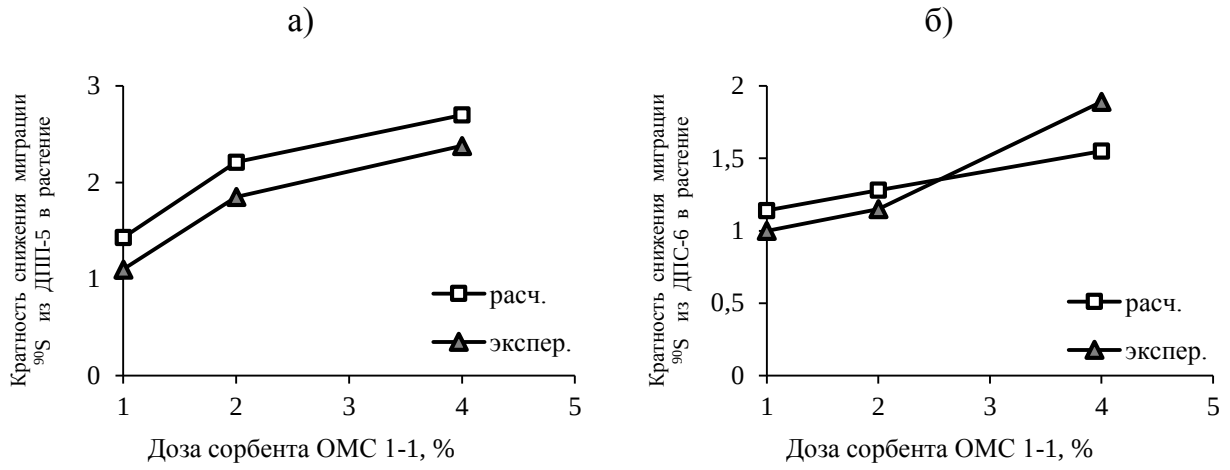

Рис. 12. Значения экспериментальных и расчетных коэффициентов КС миграции ^{90}Sr в системе почва – растение под действием ОМС 1-1 для образцов почв а) ДПП-5 и б) ДПС-6

Анализ данных (рис. 11 а, б и 12 а, б) показывает хорошее согласие коэффициентов КС, полученных расчетным и экспериментальным путем. Это свидетельствует о том, что предположения, сделанные при выводе выражения (30), вполне обоснованы.

Предложенный метод (см. положение 5), отличительной особенностью которого является учет RIP(K) и SP(Ca) почвы и сорбента (ОМС 1-1), обеспечивает хорошую точность прогноза снижения величины КН ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение при внесении в почву сорбентов радионуклидов.

В условиях вегетационных опытов по изучению влияния ОМС 1-1 на снижение миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – растение (проростки ржи) показано, что внесение ОМС 1-1 в почвы (ДПП-5, ДПС-6) в количестве 1–4 мас.% обеспечило снижение миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в проростках ржи на данных почвах в 2–4 раза.

Таким образом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о перспективности применения ОМС 1-1 для реабилитации загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв Республики Беларусь.

Расчет экономической эффективности применения ОМС для реабилитации дерново-подзолистых почв. Согласно статистическим данным за 25-летний период проведения на загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почвах защитных контрмер в Беларуси обеспечен высокий уровень (*близкий к 100% потребности*) внесения минеральных удобрений, и в основном за счет внесения доломитовой муки, повышенных доз калийных, фосфорных и других видов удобрений. Так, в загрязненные радионуклидами сельскохозяйственные почвы республики внесено 2,8 млн т K_2O и 1,0 млн т P_2O_5, а также произвестковано более 391 тыс. га (за 2001–2010 гг.).

Известно, что в целом в республике, в том числе ряде районов Гомельской области, за период с 1986 по 2011 гг. имело место производство больших объемов сельскохозяйственной продукции, загрязненной ^{137}Cs и ^{90}Sr. За период 2006–2011 гг. произведено сельскохозяйственной продукции, загрязненной ^{137}Cs и ^{90}Sr, в объемах: 223915 т (зерно для пищевых целей) и 165844 т (все виды кормов). Наиболее загрязненными ^{137}Cs были все виды кормов (136056 т), а ^{90}Sr – зерно для пищевых целей (223761 т). Ежегодный объем производства загрязненного радионуклидом ^{90}Sr зерна для пищевых целей только по Хойникскому району Гомельской области за данный период составил около 104,0 тыс. т.

Как следует из вышеизложенного, проблема получения нормативно допустимой сельскохозяйственной продукции в республике остается нерешенной и по настоящее время. В этой связи согласно Государственной программе по преодолению последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС на 2011–2015 гг. и на период до 2020 года в Республике Беларусь планируется проведение защитных контрмер по минимизации последствий данной радиационной аварии и обеспечения дальнейшего снижения дозовой нагрузки на население.

Согласно выполненному расчету общая сумма финансовых затрат на проведение защитных контрмер (внесение доломитовой муки, калийных и органических удобрений) в расчете на 1 га сельскохозяйственных почв для предприятий агропромышленного комплекса Хойникского района Гомельской области составляет 427,0 долл. США (за период 2010–2012 гг., при выращивании зерновых и зернобобовых культур). Расчет финансовых затрат на производство, транспортировку и внесение в почвы Хойникского района Гомельской области 1 т ОМС свидетельствует, что затраты составят 460,1 долл. США. Следовательно, финансовые затраты на проведение реабилитации дерново-подзолистых почв Хойникского района Гомельской области с применением разработанных ОМС сопоставимы с затратами, которые имеют место при проведении традиционных контрмер.

Следует заключить, что в специфических почвенно-геоморфологических и гидрологических условиях Белорусского Полесья (Гомельская, Брестская обл.) применение ОМС на основе ГСШ, сапропелей и гидролизного лигнина является наиболее эффективным и экономически обоснованным решением проблемы реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв Республики Беларусь, загрязненных радионуклидами.

На основании результатов исследований разработаны технические условия на составы ОМС (ТУ BY 190341033.001-2014 Органоминеральные сорбенты (проект) и подготовлены рекомендации по созданию в республике промышленного производства органоминеральных сорбентов радионуклидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментальных и теоретических исследований созданы научные основы и методология получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе твердых отходов горных предприятий и оценки эффективности их применения для реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr.

Основные результаты работы заключаются в следующем.

1. Впервые изучены физико-химические и сорбционные свойства глинисто-солевых шламов (ГСШ) и дано научное обоснование их использования в качестве матричного материала для повышения иммобилизационной способности дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr.

2. Установлено, что сорбционная способность ГСШ в отношении катионов радиоцезия составляет 75–83% (из солесодержащих растворов – 0,1–1,0 моль/л) от первоначальной активности раствора и определяется наличием иллита, входящего в состав ГСШ. Показано, что трансформационный процесс в иллите ГСШ ограничен образованием разбухающей фазы с высоким тетраэдрическим зарядом, так называемым эффектом «монтмориллонит по иллиту». Известно, что чем больше величина заряда в структуре и чем ближе данные заряды расположены к плоскости межслоевых промежутков, тем прочнее связь K^+ и Cs^+ со структурой. Иммобилизация ^{137}Cs в ГСШ происходит в основном при спонтанном схлопывании краевых областей межпакетных пространств иллита и в результате диффузии ионов ^{137}Cs в глубь его кристаллической решетки.

3. Впервые экспериментально определены и предложены количественные показатели для описания процессов миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение при внесении в почву различных сорбционных материалов: твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, природного минерального сырья (сапропели). На стадии перехода радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr из сорбента в раствор предложены следующие показатели: доля обменной формы ^{137}Cs и ^{90}Sr ($\alpha_{обм}$), характеризующая иммобилизационную способность исходного материала; обменный потенциал связывания радиоцезия $RIP(K)_{обм}$ и емкость катионного обмена ^{90}Sr (ЕКО), характеризующие способность сорбционных материалов селективно и обратимо сорбировать ^{137}Cs и ^{90}Sr; коэффициент распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr (K_d), описывающий подвижность радионуклидов в системе сорбент – раствор. Установлена высокая вариабельность значений для исследованных сорбционных материалов – различия составляют соответственно: $\alpha_{обм}$ – 4,9 раза, $RIP(K)_{обм}$ – 100,6 раза и K_d – 19,2 раза по ^{137}Cs; $\alpha_{обм}$ – 14,8 раза, ЕКО – 12,0 раза и K_d – 58,4 раза по ^{90}Sr.

4. Впервые разработан методологический подход, позволяющий выполнить подбор исходных материалов для получения органоминеральных сорбентов радио-

нуклидов с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами на основе количественных данных об обменной форме радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr ($\alpha_{обм}$), емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия $RIP(K)_{обм}$ различных материалов и оценку эффективности их применения при проведении реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr (в лабораторных условиях).

5. Разработаны математические модели миграции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор – растение, отличительной особенностью которых является учет процессов трансформации форм радионуклидов в почве, сорбции – десорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе почва – почвенный раствор, включая селективную сорбцию для ^{137}Cs.

6. Впервые получены органоминеральные сорбенты радионуклидов на основе твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, местного минерального сырья (сапропели) с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами и выполнена оценка их экологической эффективности по снижению миграции ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение.

7. Впервые разработана технологическая схема получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», сапропелей и гидролизного лигнина, предназначенных для проведения реабилитации дерново-подзолистых почв Республики Беларусь, загрязненных радионуклидами.

Рекомендации по практическому использованию результатов

1. Использование твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, местного минерального сырья (сапропели) в качестве исходных компонентов при получении органоминеральных сорбентов радионуклидов для проведения реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв Беларуси, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr в результате аварии на ЧАЭС.

2. Создание промышленного производства органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», местного минерального сырья (сапропели) и отходов химической (гидролизный лигнин) промышленности.

Перспективы использования полученных результатов для развития данного научного направления и решения других прикладных задач

Полученные результаты и патенты Республики Беларусь (№ 10909 и 11011) планируется использовать в следующих направлениях:

1) при реализации инновационного проекта «Наноструктурированные сорбенты радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов для ядерной энергетики

и сельского хозяйства», который находится на экспертизе в ИЦ «Сколково» (Москва, РФ);

2) при проведении мероприятий по минимизации последствий радиационной аварии на АЭС «Фукусима» (техническое заседание совместной Рабочей группы МНТЦ/УНТЦ по вопросам проведения экологической оценки в поддержку долгосрочного мониторинга и реабилитации территории АЭС «Фукусима» и вокруг нее, (Токио, Япония, 11–12.12.2012), заседание белорусско-японского комитета по сотрудничеству в области преодоления последствий аварий на атомных электростанциях (Соглашение между Правительством Республики Беларусь и Правительством Японии, Минск, Беларусь, 18.07.2013).

В дальнейшем результаты диссертационной работы могут быть применены в следующих областях и развитии фундаментальных и прикладных исследований:

1) при совершенствовании химического метода реабилитации почв, загрязненных радионуклидами ^{137}Cs и ^{90}Sr, путем целенаправленного поиска эффективных сорбентов радионуклидов с использованием разработанного методологического подхода;

2) для оценки экологической эффективности агротехнических мероприятий, направленных на минимизацию миграции радионуклидов в растения и снижение радиационного риска населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях;

3) при разработке технологии получения на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» наноструктурированных сорбентов для иммобилизации радионуклидов и обеспечения безопасного хранения и захоронения радиоактивных отходов;

4) для минимизации (предотвращения) вторичного загрязнения окружающей среды (почва, водные экосистемы) радионуклидом ^{137}Cs при радиационной аварии на АЭС путем внесения модифицированных форм глинисто-солевых шламов в почвы санитарно-защитной зоны АЭС.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

Основные положения и научные результаты опубликованы в следующих работах.

Монографии:

Москальчук, Л.Н. Сорбционные свойства основных типов почв, природного сырья и промышленных отходов / Л.Н. Москальчук. – Минск: Белорус. наука, 2008. – 231 с.

Патенты:

Композиция для реабилитации загрязненных радиоцезием почв: пат. 10909 Респ. Беларусь, МПК (2006) C 09K 17/40, G 21F 9/28, A 01B 79/00 / Л.Н. Москальчук, И.Б. Капустина, А.А. Баклай, М.Е. Хололович; заявитель ГНУ «ОИЭЯИ–Сосны» НАН Беларуси. – № a 20060766; заявл. 21.07.2006; опубл. 23.04.2008 / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – 5 с.

Способ фиксации радионуклидов цезия: патент № 11011 Респ. Беларусь, МПК (2006) G 21F 9/12 / А.А. Баклай, Л.Н. Москальчук, И.Б. Капустина, Н.М. Позылова, М.Е. Хололович, А.С. Стромский; заявитель ГНУ «ОИЭЯИ–Сосны» НАН Беларуси. – № a 20070285; заявл. 20.03.2007; опубл. 22.05.2008 / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – 7 с.

Статьи в национальных и международных научных изданиях:

Valcke, E. The use of sapropels as amendment in radiocaesium and radiostrontium contaminated soils / E. Valcke, L.N. Maskalchuk, A. Cremers // Applied Geochemistry. – 1998. – Vol. 13, № 2. – P. 155–164.

Москальчук, Л.Н. Применение природных мелиорантов на загрязненных радионуклидами почвах / Л.Н. Москальчук, Н.И. Вороник // Сельскохозяйственный вестник. – 2002. – № 4. – С. 5–6.

Москальчук, Л.Н. Теоретические аспекты разработки мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / Л.Н. Москальчук // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2003. – № 3. – С. 15–19.

Москальчук, Л.Н. Использование органического сырья Республики Беларусь для производства экологически безопасных продуктов / Л.Н. Москальчук, Т.Г. Матюшонок, З.Е. Егорова // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2004. – Вып. XII. – С. 3–6.

Москальчук, Л.Н. Использование сапропелей в качестве мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л.Н. Москальчук // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 86–91.

Москальчук, Л.Н. Агрохимическая характеристика органоминеральных смесей на основе природного сырья и отходов производства / Л.Н. Москальчук, Т.Г. Матюшонок // Изв. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. биол. наук. – 2005. – № 5, ч. 1. – С. 146–148.

Капустина, И.Б. Исследование гидролизного лигнина в целях возможного использования в качестве мелиорант-сорбента для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / И.Б. Капустина, Л.Н. Москальчук, Т.Г. Матюшонок, Н.М. Позылова, М.Е. Хололович // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – № 1. – С. 17–22.

Москальчук, Л.Н. Разработка составов органоминеральных субстратов и технологии их промышленного производства / Л.Н. Москальчук, Т.Г. Матюшонок // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 116–120.

Москальчук, Л.Н. Применение природных органических и минеральных веществ и промышленных отходов для реабилитации радиационно загрязненных почв Беларуси / Л.Н.Москальчук // Труды БГТУ. Сер. IV. Химия и технология орган. в-в. – 2007. – Вып. XV. – С. 278–282.

Москальчук, Л.Н. Использование глинисто-солевых шламов РУП ПО «Беларуськалий» в качестве сорбентов радионуклидов / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Н.М. Позылова // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 156–159.

Konoplev, A.V. Development of amendments for rehabilitation of soils, contaminated by radionulides, and assessment of their application efficacy / A.V. Konoplev, V.E. Popov, L.N. Maskalchuk // Radioprotection. – 2009. – Vol. 44, № 5. – P. 135–139.

Москальчук, Л.Н. Разработка составов мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорган. в-в. – 2010. – Вып. XVIII. – С. 146–151.

Получение органоминеральных сорбентов и исследование их физико-химических и сорбционных свойств / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, Е.В. Гаркуша // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2011. – № 3 – С. 88–91.

Maskalchuk, L.N. Soil contamination in Belarus, 25 years later / L.N. Maskalchuk // Nuclear Engineering International. – 2012. – Vol. 57, № 671. – P. 16–19.

Синтез и свойства композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из глинисто-солевых шламов / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, М.И. Лемутова // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2012. – № 3 – С. 116–120.

Maskalchuk, L.N. Synthesis and Properties of the Composite Sorbents on the Basis of Alumosilicates Separated from the Clay-salt slimes / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay, T.G. Leontieva // Journal of Environmental Science and Engineering. – 2012. – Vol. 1, № 12. – P. 1356–1361.

Synthesis and Properties of the Composite Sorbents on the Basis of Alumosilicates Separated From the Clay-salt slimes / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay, T.G. Leontieva,

M.I. Lemutova // Proceeding of BSTU. – 2012. – Issue 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances. – P. 108–112.

Москальчук, Л.Н. Моделирование перехода ^{137}Cs из почвы в растения после применения химических веществ / Л. Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2013. – № 3. – С. 136–140.

Миграция ^{90}Sr в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор – растение и пути ее снижения / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, А.В. Коноплев, Т.Г. Леонтьева // Радиохимия. – 2014. – Т. 56, вып. 2.– С. 189–192.

Migration of ^{90}Sr in the solid phase of the soil-soil solution-plant systems and ways to reduce it / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay, A.V. Konoplev, T.G. Leontieva // Radiochemistry. – 2014. – Vol. 56, Issue 2, March 2014. – P. 222–225.

Modeling of ^{137}Cs Migration from Soil to Plants after Usage of Chemical Matters / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay, T.G. Leontieva // World Journal of Nuclear Sciences & Engineering. – 2014. – Vol. 1, № 1, January 2014. – P. 1–7.

Москальчук, Л.Н. Метод оценки эффективности природных неорганических сорбентов для снижения миграции ^{137}Cs в системе «минеральная почва –растение» / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Труды БГТУ. – 2014. –№ 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 14–17.

Москальчук, Л. Н. Моделирование снижения перехода радиостронция в системе минеральная почва – растение при проведении известкования / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Экологический вестник. – 2014. № 2(28). – С. 24–30.

Москальчук, Л. Н. Прогнозирование перехода ^{90}Sr из почвы в растение на основе физико-химических характеристик почв / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Экологический вестник, 2014. – № 3(29). – С. 38–43.

Modeling of Radiostrontium Migration in “Mineral Soil – Plants” System in the Performance of Liming / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay and T.G. Leontieva // Journal of Chemical Engineering and Chemistry Research. – 2015. – Vol. 2, № 35. – P. 521–528.

Москальчук, Л. Н. Метод оценки эффективности сорбентов для снижения перехода ^{90}Sr из произвесткованной дерново-подзолистой почвы в растение / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, Д.К. Стреленко // Экологический вестник, 2015. – № 2(32). – С. 11–16.

Материалы международных и региональных конференций:

Maskalchuk, L.N. The use of sapropels for remediation of soil contaminated by radionuclides in the Republic of Belarus as a result of Chernobyl catastrophe / L.N. Maskalchuk, N.G. Klimava // Safe decommissioning of nuclear activities: assuring the safe termination of practices involving radioactive materials: contributed papers International conference, Berlin, Germany, Oct.14–18 2002. – Berlin, 2002. – P. 333–341.

Maskalchuk, L.N. Recovery of Chernobyl-affected soils in the Republic of Belarus: Tendencies and trends / L.N. Maskalchuk, N.G. Klimava // Protection of the envi-

ronment from the effects of ionizing radiation: contributed papers International conference, Stockholm, Sweden, Oct. 6–10 2003. – Stockholm, 2003. – P. 126–131.

Maskalchuk, L.N. Radioactive contamination of soils in Belarus: experience and trends of rehabilitation / L.N. Maskalchuk., N.M. Pozilova // Safety of radioactive waste disposal: contributed papers International Conference, Tokyo, Japan, Oct. 3–7 2005. – Tokyo, 2005. – P. 169–173.

Maskalchuk, L.N. Organomineral sorbents based on natural raw materials and industrial wastes / L.N. Maskalchuk // Twenty Years after Chernobyl Accident. Future Outlook: Cont. Pap. The International Conference, Kyiv, Ukraine, Apr. 24–26 2006. – Kyiv: Innovation Publishing Centre «HOLTEH», 2006. – P. 395–401.

Maskalchuk, L.N. Use of industrial wastes as amendments for production of organomineral sorbents / L. N. Maskalchuk // Agricultural Constraints in the Soil-Plant-Atmosphere Continuum (Agro Environ 2006): proceedings of the International Symposium, Ghent, Belgium, Sept. 4–7 2006. – Ghent, 2006. – P. 155–161.

Maskalchuk, L.N. Development of new techniques for radionuclide immobilization and technologies in Belarus / L.N. Maskalchuk // Strategic, Technical and Practical Experiences in Central-Eastern Europe Decommissioning & Waste Cooperation in Nuclear: conference documentation An IBC Global International Conference, Vilnius, Lithuania, May 21–22 2007. – Vilnius, 2007. – P. 365–374.

Коноплев, А.В. Разработка составов и технологии получения мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв и прогнозирование эффективности их применения / А.В. Коноплев, Л.Н. Москальчук // Проблемы очистки и реабилитации территорий, загрязненных радиоактивными материалами: материалы Междунар. семинара, Москва, Россия, 4 – 6 июня 2007 г. / МНТЦ; редкол.: Н.П. Лаверов [и др.]. – Москва, 2007. – С. 63–67.

Maskalchuk, L.N. Radioactive contamination of soils in Belarus: experience and trends of rehabilitation / L.N. Maskalchuk, N.M. Pozilova // Contamination of Soil 2008: 10th International Conference, Milan, Italy, June 3–6 2008. – Milan, 2008. – P. 22–29.

Maskalchuk, L.N. Using of clay-salt slimes of «Belaruskali» plant as a sorbent of radionuclides / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay // Clays in Natural & Engineered Barriers For Radioactive Waste Confinement: Proceedings of the Meeting «Nantes 2010», Nantes, France, March 29 – Apr. 1 2010 / French National Radioactive Waste Management Agency, Research & Development Department; Guest Editor: J.-F. Aranyossy. – P. 83/124–88/124.

Maskalchuk, L. 25 Years after Chernobyl accident: experience and trends of radioactive contaminated soils rehabilitation in Belarus / L. Maskalchuk, A. Baklay, T. Leontieva // Radiation Safety Challenges in the 21st Century: Proceedings International Conference, Yerevan, Republic of Armenia, June 20–21 2012 / The Center of Radiation Medicine and Burns. – Yerevan, 2012. – P. 62–65.

Maskalchuk, L.N. Effect of organomineral sorbents application on behavior of ^{90}Sr in soil – plant system / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay, T.G. Leontieva // The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry: abstracts, Moscow, Russia, Oct. 21–24 2013. – Moscow, 2013. – P. 129.

Maskalchuk, L.N. Radioactive contamination of Japanese soils and possible ways of their rehabilitation / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay, T.G. Leontieva // International Experts' Meeting on Strengthening Research and Development Effectiveness in the Light of the Accident at the Fukushima Diichi Nuclear Power Plant, IAEA, Vienna, Austria, Feb. 16–20 2015 [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа : http://www-pub.iaea.org/iaeameetings/cn235p/Posters/Leanid-Maskalchuk-84.pdf. – Дата доступа: 25.02.2015.

Maskalchuk, L.N. Perspective of clay-salt slimes using as a sorbent of radionuclide and for safety disposal of radioactive waste / L.N. Maskalchuk, A.A. Baklay, T.G. Leontieva, D.K. Stralenka // Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement: abstracts 6th International conference, Brussels, Belgium, March 23–26 2015 [Электронный ресурс]. – 2015. – P. 742–743. – Режим доступа:http://www.clayconferencebrussels2015.com/gallery/documents/Book_of_Abstracts_ClayConferenceBrussels2015.pdf. – Дата доступа: 25.02.2015.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор работы выражает искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории 04 ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси А. А. Баклаю и Т. Г. Леонтьевой за помощь в проведении исследований, подготовке статей и других материалов, д. б. н. А. В. Коноплеву и к. с.-х. н. В. Е. Попову (НПО «Тайфун», Обнинск, РФ) за плодотворное сотрудничество при реализации международных проектов (БФФИ-РФФИ, № Х02Р-060 от 15.03.2002, МНТЦ № 3189, 2005– 2009 гг.), проф. A. Cremers и доктору E.Valcke (SCK·CEN, Belgium, Mol) за оказание методической, организационно-технической и консультационной помощи при реализации международных проектов (ECP-2, 1993–1995 и МНТЦ № 3189).

Подписано в печать 10.08.2015 Формат 60x84 1/4 Бумага офсетная
Гарнитура Roman Печать цифровая Усл.печ.л. 3,0 Уч.изд.л. 3,1 Тираж 100 экз. Заказ № 2067
ИООО «Право и экономика» 220072 Минск Сурганова 1, корп. 2 Тел. 284 18 66, 8 029 684 18 66
E-mail: pravo-v@tut.by; pravo642@gmail.com Отпечатано на издательской системе
KONICA MINOLTA в ИООО «Право и экономика» Свидетельство о государственной регистрации
издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий, выданное
Министерством информации Республики Беларусь 17 февраля 2014 г.
в качестве издателя печатных изданий за № 1/185