

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ**  
**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ**  
**«ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И**  
**ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ – СОСНЫ»**

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)

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Научный консультант  
доктор технических наук, доцент  
Трифонов А. Г.

Минск – 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	7
<b>ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ</b> .....	15
<b>ГЛАВА 1 РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ БЕЛАРУСИ</b> .....	26
1.1 Источники и особенности радиоактивного загрязнения почв.....	26
1.2 Характеристика радиоактивного загрязнения почв Беларуси.....	30
1.3 Обоснование необходимости реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси.....	38
1.4 Методы реабилитации почв, загрязненных радионуклидами. Теория и практика.....	43
1.4.1 Физический метод дезактивации (реабилитации) почв.....	44
1.4.2 Химический метод реабилитации почв.....	46
1.4.2.1 Физико-химический метод дезактивации (реабилитации) почв...	53
1.4.3 Биологический метод реабилитации почв.....	56
1.5 Оценка возможности использования различных методов для реабилитации (дезактивации) почв, загрязненных радионуклидами в результате аварии на Чернобыльской АЭС.....	61
1.6 Обоснование выбора объектов исследований.....	65
<b>ГЛАВА 2 ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ САПРОПЕЛЕЙ, ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА</b> .....	71
2.1 Сапропели – перспективное минеральное сырье для иммобилизации радионуклидов.....	72
2.1.1 Характеристика ресурсов сапропелей и их типологического состава.....	73
2.1.2 Характеристика физико-химических свойств сапропелей.....	76
2.1.2.1 Характеристика органического вещества сапропелей.....	78
2.1.2.2 Характеристика минерального состава сапропелей.....	81
2.1.3 Исследования по применению сапропелей в качестве потенциальных сорбентов радионуклидов.....	83
2.1.3.1 Объекты и методы исследований.....	87
2.1.3.2 Результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств сапропелей Беларуси.....	91
2.1.3.2.1 Исследование физико-химических свойств сапропелей.....	93
2.1.3.2.2 Исследование сорбционных свойств сапропелей в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .....	98

2.1.4 Исследование физико-химических и сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава.....	107
2.1.4.1 Объекты исследований.....	108
2.1.4.2 Исследование физико-химических свойств сапропелей различного типологического состава.....	108
2.1.4.3 Исследование сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .....	117
2.2 Глинисто-солевые шламы – перспективный матричный материал для иммобилизации радиоцезия .....	130
2.2.1 Опыт и перспективы использования глинисто-солевых шламов в качестве сорбентов радионуклидов.....	132
2.2.2 Объекты и методы исследований.....	134
2.2.3 Исследование морфологического, минералогического и химического состава глинисто-солевых шламов.....	135
2.2.3.1 Исследование морфологического и минералогического состава глинисто-солевых шламов.....	136
2.2.3.2 Исследование химического состава глинисто-солевых шламов..	141
2.2.4 Исследование физико-химических и сорбционных свойств глинисто-солевых шламов.....	143
2.2.4.1 Исследование физико-химических свойств глинисто-солевых шламов.....	145
2.2.4.2 Исследование сорбционных свойств глинисто-солевых шламов в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .....	146
2.3 Гидролизный лигнин – перспективный сорбент радиостронция ....	156
2.3.1 Опыт и перспективы использования гидролизного лигнина в качестве сорбента радионуклидов.....	157
2.3.2 Объекты и методы исследований.....	158
2.3.3 Исследование физико-химических и сорбционных свойств гидролизного лигнина.....	158
2.3.3.1 Исследование физико-химических свойств гидролизного лигнина.....	159
2.3.3.2 Исследование сорбционных свойств гидролизного лигнина в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .....	162
<b>ГЛАВА 3 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ.....</b>	<b>170</b>
3.1 Органоминеральные сорбенты на основе местного минерального сырья и твердых отходов ОАО «Беларуськалий».....	171
3.1.1 Объекты и методы исследований.....	173

3.2 Исследование физико-химических и сорбционных свойств бинарных смесей.....	176
3.2.1 Физико-химические свойства бинарных смесей.....	177
3.2.2 Исследование сорбционных свойств бинарных смесей по отношению к $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .....	179
3.3 Исследование физико-химических и сорбционных свойств органоминеральных сорбентов.....	184
3.3.1 Характеристика органоминеральных сорбентов.....	185
3.3.2 Физико-химические свойства органоминеральных сорбентов.....	186
3.3.3 Исследование сорбционных свойств органоминеральных сорбентов в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .....	189
3.3.4 Оценка физико-химических и сорбционных свойств и выбор перспективных органоминеральных сорбентов для иммобилизации радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .....	192
<b>ГЛАВА 4 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ И АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ПОЧВЫ В РАСТЕНИЯ.....</b>	<b>197</b>
4.1 Физико-химические и сорбционные свойства дерново-подзолистых почв.....	198
4.1.1 Обоснование выбора объектов исследований. Объекты и методы исследований.....	198
4.1.2 Физико-химические и сорбционные свойства дерново-подзолистых почв.....	201
4.1.3 Анализ моделей миграции радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ из почвы в растения.....	209
4.1.4 Оценка возможности прогнозирования миграции радионуклидов из почвы в растения с помощью математических моделей.....	212
<b>ГЛАВА 5 ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ.....</b>	<b>218</b>
5.1 Анализ физико-химических процессов, определяющих поведение радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе почва – почвенный раствор.....	219
5.2 Миграция радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе почва – почвенный раствор – растение.....	222
5.2.1 Моделирование миграции радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ из почвы в растения.....	222
5.2.1.1 Модель миграции $^{137}\text{Cs}$ из почвы в растения.....	225
5.2.1.2 Модель миграции $^{90}\text{Sr}$ из почвы в растения.....	228

5.3 Физико-химическое обоснование применения сорбентов для реабилитации почв, загрязненных $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ (на примере местного природного сырья и отходов химических производств).....	230
5.4 Объекты и методы исследований.....	235
5.5 Исследование эффективности применения сапропелей и органоминеральных сорбентов для реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами.....	239
5.5.1 Исследование влияния дозы внесения сапропелей на физико-химические и сорбционные свойства дерново-подзолистых почв.....	240
5.5.2 Исследование влияния дозы внесения органоминеральных сорбентов на изменение физико-химических и сорбционных свойств дерново-подзолистых почв.....	245
5.5.3 Исследование эффективности внесения сапропелей и органоминеральных сорбентов на снижение миграции $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение...	251
5.5.3.1 Исследование эффективности внесения сапропелей на снижение миграции $^{90}\text{Sr}$ в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение.....	251
5.5.3.2 Исследование эффективности внесения органоминеральных сорбентов на снижение миграции $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение.....	253
5.6 Расчет экономической эффективности проведения реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв с использованием органоминеральных сорбентов.....	259
5.7 Разработка технологической схемы получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов.....	269
5.7.1 Характеристика известных способов и технологий получения органоминеральных смесей и сорбентов радионуклидов на основе местного органоминерального сырья и промышленных отходов.....	270
5.7.1.1 Характеристика существующего в Республике Беларусь производства органических удобрений и органоминеральных смесей (на примере ОАО «Житковичхимсервис», Житковичский район, Гомельская область, Республика Беларусь).....	274
5.7.2 Технологическая схема получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов и других сорбционных материалов.....	274
5.7.3 Описание основных технологических операций по выпуску органоминеральных сорбентов радионуклидов.....	276

5.7.3.1 Подготовка исходных материалов для производства сорбентов радионуклидов.....	276
5.7.3.2 Загрузка исходного сырья в бункеры-дозаторы.....	277
5.7.3.3 Дозированная подача исходного сырья и их принудительное механическое смешивание.....	277
5.7.3.4 Упаковка готовой продукции.....	277
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....</b>	<b>279</b>
<b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....</b>	<b>282</b>
<b>СПИСОК ТЕРМИНОВ.....</b>	<b>284</b>
<b>БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....</b>	<b>285</b>
Список использованных источников.....	285
Список публикаций соискателя.....	322
Приложение А. Технические условия (проект) ТУ ВУ 190341033.001-2014 Органоминеральные сорбенты.....	332
Приложение Б. Рекомендации по созданию производства органоминеральных сорбентов.....	346
Приложение В. Сводная плановая калькуляция затрат на выполнение комплекса работ по производству органоминеральных сорбентов (ОАО «Житковичихимсервис»).....	350
Приложение Г. Итоговый технический отчет по проекту МНТЦ № 3189.....	351
Приложение Д. План применения технологии (проект МНТЦ № 3189).	352
Приложение Е. Информация о регистрации проекта «Наноструктурированные сорбенты радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов для ядерной энергетики и сельского хозяйства» в ИЦ «Сколково» .....	361
Приложение Ж. Информация по результатам участия проекта В-001 «Разработка технологии реабилитации загрязненных радионуклидами почв Японии с использованием органоминеральных сорбентов (на примере основных типов почв Японии)» в конкурсе МНТЦ/УНТЦ по вопросу проведения реабилитации почв в поддержку долгосрочного мониторинга территории АЭС «Фукусима» и вокруг нее.....	362

## ВВЕДЕНИЕ

В результате хозяйственной деятельности ОАО «Беларуськалий» по добыче и переработке сильвинитовых руд в Солигорском промышленном районе общее количество твердых отходов в солеотвалах и шламохранилищах составляет 1015,0 млн т (по состоянию на 01.01.2014). Среди них количество образовавшихся глинисто-солевых шламов (ГСШ) составляет более 104,3 млн т.

Ежегодный объем образования на ОАО «Беларуськалий» твердых отходов составляет в среднем около 23–24 млн т галитовых отходов и 2,5 млн т глинисто-солевых шламов. Использование галитовых отходов в Республике Беларусь составляет в среднем около 9–10% от годового объема, а глинисто-солевые шламы не используются, и на практике данные отходы полностью направляются в шламохранилища. Согласно статистическим данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь в 2013 году глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий», как и в предыдущие годы, не использовались (Состояние природной среды Беларуси. Экологический бюллетень. – Минск, 2014).

По оценке национальных и международных экспертов промышленные отходы (галитовые и глинисто-солевые шламы), складированные на поверхности земли в Солигорском промышленном районе, представляют значительную экологическую опасность. Учитывая данное обстоятельство, сложившаяся ситуация с размещением на поверхности земли твердых отходов ОАО «Беларуськалий» оценена отечественными и зарубежными учеными и экспертами в области окружающей среды как критическая и требующая принятия кардинальных мер по их утилизации и предотвращению дальнейшего загрязнения окружающей среды (Нац. отчет о человек. Развитии. – Минск, 2003).

Многочисленными научными исследованиями образцов ГСШ (отобранных на обогатительных фабриках и из шламохранилищ ОАО «Беларуськалий») установлено, что по физическим свойствам глинисто-солевые шламы относятся к глинистым материалам тестообразного вида с влажностью 32–35%. Твердая фаза ГСШ представляет собой тонкодисперсную фракцию: частицы размером менее 20 мкм составляют 70%, удельная поверхность составляет 40–45 м<sup>2</sup>/г. Химический анализ водной вытяжки твердой фазы ГСШ показал, что в ее состав входят хлориды калия и натрия, массовая доля которых составляет соответственно 13,5 и 20,2%, а также нерастворимый осадок (н. о.) составляет более 58,0% (Можейко Ф.Ф., 1994).

По вещественному составу глинисто-солевые шламы представлены сложными 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 пороодообразующим минералом нерастворимого остатка ГСШ ОАО «Беларуськалий» являются гидрослюды с примесью сложно-смешанных глинистых минералов типа хлорита и следами монтмориллонита.

Глинисто-солевые шламы обладают рядом важных свойств, таких, как гидрофильность, набухание, высокая дисперсность (в шламах содержится 60–70% частиц размером менее 0,05 мм). Глинисто-солевые шламы отличаются высокой удельной поверхностью (40–45 м<sup>2</sup>/г) и значительной степенью дефектности кристаллической структуры, что и обуславливает их высокую сорбционную способность. Емкость катионного обмена глинисто-солевых шламов составляет 7–12 мэкв/100 г и определяется, по-видимому, только содержанием алюмосиликатов в них.

В перерабатываемой породе содержится ряд макро- и микроэлементов, из которых важное значение для сельского хозяйства имеют биологически активные микроэлементы, такие, как В, Mn, Cu, Mg и др. Содержание этих микроэлементов варьирует в широких пределах и зависит от содержания в руде нерастворимых глинистых отложений, и увеличивается их концентрация в обессоленных образцах шламов. Глинисто-солевые шламы отличаются высоким содержанием бора. Так, например, среднее содержание общего бора составляет около 200 мг/кг, что более чем в 10 раз превышает содержание подвижного бора в почвах Беларуси.

Содержание в шламовых отходах до 15% KCl, биологически активных микроэлементов и наличие в них алюмосиликатов предопределяют целесообразность их использования в качестве сорбентов радионуклидов.

Рентгенофазовый анализ нерастворимого остатка ГСШ свидетельствует, что основными компонентами данных отходов являются кальцит, доломит, монтмориллонит, иллит и кварц. Остальные минеральные фазы (биотит, калиевый полевой шпат, серицит) присутствуют в ГСШ в незначительном количестве. На микронном уровне ГСШ характеризуется пластинчатой структурой, характерной для глинистых минералов. Отличительной особенностью ГСШ является постоянство морфологических особенностей по всей исследуемой пробе, что является определяющим фактором в обеспечении высокой степени сорбции радионуклидов и в особенности радиоцезия. Установлено, что фиксирующая способность ГСШ по отношению к радионуклиду <sup>137</sup>Cs из растворов сложного химического состава составляет 75–84% от его исходного содержания, а потенциал связывания радиоцезия RIP(K) – 6300 мэкв/кг. Специфический минералогический состав и физико-химические свойства ГСШ обуславливают возмож-



ность их модификации для получения широкой гаммы сорбционных материалов различного назначения.

В последние десятилетия в мире наблюдается увеличение количества радиационных аварий и катастроф, оказывающих негативное влияние на человека и окружающую среду. Крупные радиационные аварии, такие, как Кыштымская (1957 г.), Чернобыльская (1986 г.) и на АЭС «Фукусима» (2011 г.), привели к значительному увеличению радиационного фона и накоплению долгоживущих искусственных радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в объектах окружающей среды (почва, вода, воздушная среда).

Вследствие аварии на Чернобыльской АЭС около 23% территории Республики Беларусь было загрязнено радионуклидами, включая большие площади сельскохозяйственных угодий, что привело к значительному ухудшению радиоэкологической ситуации в республике и создало проблему производства на загрязненных радионуклидами почвах нормативно допустимой сельскохозяйственной продукции.

Согласно ранее выполненным научным исследованиям, которые были проведены еще в 50-е годы прошлого столетия, изучены основные закономерности поведения радионуклидов в системе почва – растение (Клычковский В.М., Корнеев Н.А., Юдинцева Е.В., Гулякин И.В., Федоров Е.А., Романов Г.Н., Пристер Б.С., Архипов Н.П., Алексахин Р.М., Тихомиров Ф.А., Дибобес И.К. и др.) и установлена их высокая миграционная способность в почвах и доступность растениям в зависимости от физико-химических свойств и характеристик почв.

Степень тяжести радиационной аварии на Чернобыльской АЭС для агропромышленного комплекса (АПК) Республики Беларусь определяется рядом факторов, основными из которых являются следующие: количество выброшенных в атмосферу радионуклидов и их физико-химический состав, особенности функционирования АПК на загрязненной радионуклидами территориях (объемы производимой сельскохозяйственной продукции, области и направления хозяйственной деятельности и др.), биогеохимические показатели и свойства почв, определяющие интенсивность миграции радионуклидов по биологическим цепям; время года, когда произошла авария; площадь, загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почв.

В результате техногенной аварии на Чернобыльской АЭС загрязненными радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  оказались более 2,0 млн га (20,8%) сельскохозяйственных почв республики, из которых около 264 тыс га выведено из сельскохозяйственного оборота, ввиду невозможности получения на них продукции с нормативно допустимым содержанием радионуклидов.

Основные площади сельскохозяйственных почв, загрязненных радионуклидами, находятся в Гомельской – 58%, Могилевской – 27% и Брестской –

6% областях. Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы занимают в республике 73,9% от общей площади земельных угодий. В Гомельской области дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы занимают 87,6%, а в Брестской и Могилевской областях 84 и 62,8% соответственно, что свидетельствует о преобладании данных типов почв в структуре земельных угодий вышеназванных областей и, следовательно, необходимости разработки и проведения широкого комплекса научно-исследовательских и организационно-технических мероприятий по предотвращению загрязнения сельскохозяйственной продукции, выращиваемой на данных типах почв.

Поступление радионуклидов в агропромышленную продукцию приводит к формированию дополнительного источника радиационного облучения человека. В противоположность внешнему облучению, ограничение действия которого является экономически весьма дорогостоящим мероприятием, регулирование внутреннего облучения, то есть снижение поступления радионуклидов в организм человека с продуктами питания, можно рассматривать как доступный и технически реализуемый на практике способ снижения суммарных дозовых нагрузок населения, проживающего на загрязненных территориях. Так, вклад  $^{137}\text{Cs}$  в суммарную дозовую нагрузку внешнего облучения при ведении сельскохозяйственного производства на песчаных и супесчаных дерново-подзолистых почвах составляет около 53–57% (Панов А.В., 2006).

В условиях радиоактивного загрязнения почв проблема ведения сельскохозяйственного производства, обеспечивающего производство продукции, соответствующей нормативным документам (РДУ-99), требует разработки новых теоретических подходов и организационно-практических мероприятий по оптимизации физико-химических свойств загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв в зависимости от степени радиоактивного загрязнения.

В последние годы для повышения плодородия почвы наряду с расширением применения местных органических и минеральных удобрений используются как источник микроэлементов и промышленные отходы различных производств, которые повышают эффективность минеральных удобрений. В этой связи глинисто-солевые шламовые отходы, образующиеся при переработке сальвинитовой руды на обогатительных фабриках ОАО «Беларуськалий», представляют значительный практический интерес для использования их в сельском хозяйстве в качестве мелиорантов низкопродуктивных песчаных и супесчаных дерново-подзолистых почв. Следует отметить, что по остаточному содержанию калия, наличию биологически активных микроэлементов и нерастворимого глинистого остатка в ГСШ, данные твердые отходы рассматриваются как вторичная агрономическая руда (Можейко Ф. Ф., 1994).

В связи с наличием в глинисто-солевых шламах значительного количества глинистых минералов они являются весьма перспективными в качестве

минеральной добавки при производстве различных видов мелиорантов и сорбентов радионуклидов, предназначенных для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами. Однако следует констатировать, что системные научные исследований, посвященные изучению сорбционной способности глинисто-солевых шламов в отношении радионуклидов цезия и стронция, установлению их влияния на сорбцию радионуклидов из почвы и поступление в растения отсутствуют. Кроме того, слабо изучена возможность практического применения глинисто-солевых шламов в качестве компонентов мелиорант-сорбентов и сорбентов радионуклидов для повышения иммобилизационной способности дерново-подзолистых почв с целью снижения загрязнения радионуклидами сельскохозяйственной продукции.

Для снижения дозы внутреннего облучения населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях, необходима разработка технологии реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, которая бы позволила обеспечить, с одной стороны, повышение продуктивности и сохранение плодородия загрязненных радионуклидами почв, снижение уровня загрязнения получаемой на данных территориях сельскохозяйственной продукции, а с другой – гарантировала экологически безопасное функционирование АПК.

Учитывая вышеизложенное, в прикладном плане основной целью реабилитации загрязненных радионуклидами почв является решение следующих задач:

- снижение уровня миграции радионуклидов по биологическим цепям;
- возвращение в сельскохозяйственное использование загрязненных радионуклидами почв, ранее выведенных их хозяйственного оборота.

Загрязненные радионуклидами почвы являются постоянным источником радиационного воздействия на человека, источником поступления радионуклидов по пищевым цепям, вторичного загрязнения прилегающих территорий и биосферы вследствие водной и ветровой эрозии. Учитывая огромные площади загрязненных территорий и длительность экологических периодов полураспада корнеобитаемого слоя почвы от радионуклидов (10–25 лет для  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ), можно констатировать, что проблема реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси, а также России, Украины, как в настоящее время, так и в долгосрочной перспективе, будет оставаться чрезвычайно актуальной.

После радиационной аварии на Чернобыльской АЭС разработкой способов реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, с использованием физико-химических методов занимались в Беларуси (Фирсакова С.К., Жученко Ю.М. и др.), РФ (Анненков Б.Н., Фесенко С.В., Санжарова Н.И.) и Украине (Архипов Н.П., Пристер Б.С., Иванов Ю.А. и др.). Однако в данных работах для снижения перехода радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в сельскохозяйственную продукцию основной акцент был сделан на применение минеральных и органиче-

ских удобрений, и в меньшей степени на использование природных сорбентов (Пристер Б.С., 1996, 1998).

В конце прошлого столетия (1980–1996 гг.) под руководством проф. А. Кремерса (лаборатория коллоидной химии Лювенского католического университета, Бельгия) в рамках развития теории селективной сорбции был разработан метод количественного определения таких показателей, как Frayed Edges Sites (FES) и Radiocesium Interception Potential (RIP), характеризующих способность почв селективно сорбировать  $^{137}\text{Cs}$ , что позволило использовать их для оценки сорбционных свойств почв, группировки по степени устойчивости к радиоактивному загрязнению, прогнозу эффективности применения минеральных удобрений и различных видов сорбентов для снижения перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растения (заключительный отчет, EUR 16528 EN, Брюссель, 1996), а также в моделях, описывающих поведение  $^{137}\text{Cs}$  в агроэкосистемах, и установлении роли корневой системы в процессе миграции  $^{137}\text{Cs}$  в растения (Е. Смолдерс, 2004).

Следует отметить, что в проведенных ранее исследованиях почвенное и растительное звено в биологической цепи миграции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  рассматривается, как правило, отдельно, что приводит к существенной неопределенности при прогнозной оценке перехода данных радионуклидов из почвы в растения.

Существующие способы реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, можно сгруппировать следующим образом:

- удаление загрязненного радиоактивного слоя почвы (механическая дезактивация) или его заглубление;
- выщелачивание радионуклидов из корнеобитаемого слоя почвы;
- ограничение поступления радионуклидов в растения путем внесения в почву различных химических веществ и реагентов (минеральные и органические удобрения, известкование кислых почв и др.).

Опыт минимизации последствий радиационной аварии на Южном Урале (1957 г.) и Чернобыльской АЭС (1986 г.) свидетельствует, что внесение минеральных и органических удобрений, различных видов агроメリорантов, сорбентов и механическая обработка почвы, загрязненной радионуклидами, относятся к числу наиболее эффективных агротехнических способов и приемов по снижению перехода радионуклидов в системе почва – растение и биологических цепях их дальнейшей миграции, определяющих поступление радионуклидов в организм человека.

Сдерживающими факторами широкомасштабного использования сорбентов в целях реабилитации почв, загрязненных радионуклидами в результате аварии на Чернобыльской АЭС, являются следующие факторы:

- отсутствие достаточных объемов эффективных и недорогих сорбционных материалов;

– отсутствие методологии их подбора, основанной на использовании данных об обменной форме радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  ( $\alpha_{\text{обм}}$ ), емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия ( $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ ) различных материалов, и способов объективной оценки эффективности их применения (Москальчук Л.Н., Nuclear Engineering International, Лондон, 2012);

– отсутствие математических моделей, позволяющих адекватно спрогнозировать миграцию радионуклидов из почвы в растения при изменении почвенных показателей ( $\alpha_{\text{обм}}$ ,  $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ , катионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Настоящая диссертация посвящена решению данных вопросов и направлена на разработку органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», местного минерального сырья (сапропели) и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин) с целью проведения практической реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв республики, следовательно, тема диссертации является весьма актуальной как с научной, так и с практической точки зрения.

В выводах Чернобыльского форума (2005 г.), проведенного с участием ряда международных организаций (МАГАТЭ, ВОЗ, ПРООН, ФАО, Всемирный банк и др.), отмечается, что в ближайшие десятилетия следует продолжить целенаправленные исследования по изучению долгосрочных последствий аварии на Чернобыльской АЭС для окружающей среды, здоровья человека и общества.

Согласно экспертной оценке отечественных и зарубежных ученых и практиков ситуация, сложившаяся в Республике Беларусь в связи с радиоактивным загрязнением больших площадей сельскохозяйственных почв, является критической (Богдевич И.М., 1998) и будет оставаться достаточно сложной на протяжении длительного периода времени, и даже по истечении 100 лет уровень радиоактивного загрязнения почв республики составит примерно 1/10 от нынешнего уровня (документ Всемирного банка, 2002).

Результаты проведенных исследований актуальны для принятия организационно-технических и управленческих решений по проведению дальнейшей реабилитации загрязненных радионуклидами территорий Республики Беларусь, а именно выбору наиболее эффективного и экономически обоснованного способа снижения миграции радионуклидов в организм человека с продукцией сельскохозяйственного производства, что имеет прямую зависимость с дозой внутреннего облучения населения.

Как следует из вышеизложенного, прикладное значение диссертационной работы заключается в разработке научных основ использования глинисто-солевых ОАО «Беларуськалий», местного минерального сырья (сапропели) и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин) для получения органоминеральных сорбентов, предназначенных для реабилитации дерново-подзолистых почв Республики Беларусь, загрязненных радионуклидами.

Социальная значимость данной диссертационной работы заключается в обеспечении безопасных условий проживания на загрязненных радионуклидами территориях и дальнейшем снижении радиационного риска для населения, проживающего на данных территориях.

## 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) [1]. 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 [1, 2]. 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 [1, 2]. 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% [3, 4]. По вещественному составу ГСШ относятся к сложным комплексным образованиям, 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 пороодообразующим 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<sup>2</sup>/г) и значительной степенью дефектности кристаллической структуры, что обуславливает их высокую сорбционную способность [3, 4]. 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 [1–3].

Многочисленными научными исследованиями, которые проведены рядом отраслевых институтов и научных организаций НАН Беларуси установлена перспективность использования глинисто-солевых шламов 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 <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>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 республики, что значительно улучшить сложную экологическую ситуацию, сложившуюся в Республике Беларусь в связи с многолетней произ-



водственной деятельностью данного предприятия и аварией на Чернобыльской АЭС, а также создать в перспективе на основе ГСШ промышленное производство сорбентов радионуклидов для обеспечения безопасного обращения с радиоактивными отходами.

Следует отметить, что фундаментальных исследований, посвященных изучению сорбционной способности ГСШ ОАО «Беларуськалий» по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , их влиянию на сорбцию (фиксацию) и миграцию данных радионуклидов в системе почва – растение не проводилось. На сегодня, отсутствуют информация и данные о перспективности применения глинисто-солевых шламов 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  $^{137}\text{Cs}$ ) и карбонатные породы (для  $^{90}\text{Sr}$ ). 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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в дерново-подзолистых почвах республики.

Учитывая огромную площадь радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных почв Республики Беларусь (более 1,8 млн га), длительность периодов полураспада радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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 глинисто-солевых шламов 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 матричного материала сорбентов радионуклидов, предназначенных для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$ ;

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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в дерново-подзолистых почвах Республики Беларусь с использованием разработанных математических моделей;

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

б) 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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

*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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

Впервые разработаны модели миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия  $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения.

Впервые разработана технологическая схема получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» (г. Солигорск) 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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – почвенный раствор на основе изучения физико-химических свойств почвы, сорбента и их сравнительной оценке по следующим показателям:  $\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr}) / \text{ЕКО}$  – для  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs}) / \text{RIP(K)}_{\text{обм}}$  – для  $^{137}\text{Cs}$ , 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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в сорбционных и ионообменных процессах, имеющих место в твердых отходах горнодобывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности и объектах окружающей среды (почва, сапропели).

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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

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

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

Полученные теоретические и экспериментальные результаты вносят значительный вклад в развитие актуального научного направления – создание современных технологий получения на основе твердых отходов горноперерабатывающей (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 Беларусь, загрязненных радионуклидами.

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

### **Методология и методы исследования**

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

2. Совокупность количественных данных об обменной форме радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия ( $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ ) 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, гидро-

лизный лигнин) и природного минерального сырья (сапропели) и их влиянии на распределение радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – почвенный раствор – растение.

5. Метод оценки эффективности применения органоминеральных сорбентов для снижения миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  (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), выполнявшегося 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 международных и национальных методик и классических методов исследований, принятых в геоэкологии, геохимии, радиоэкологии, радиохимии и почвоведении, используемых при исследовании морфологических, минералогических и физико-химических свойств промышленных отходов и природных материалов.

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 экономической 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 Decom-

missioning 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); The European Joint Organic Congress (Дания, Оденсе, 30–31.05.2006); 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); 10<sup>th</sup> 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 4<sup>th</sup> International meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» (Франция, Нант, 29.03–01.04.2010); 11<sup>th</sup> 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 5<sup>th</sup> 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 Nuclear Power Plant, IAEA (Austria, Vienna, 16–20.02.2015); The 6<sup>th</sup> International meeting «Clays in Natural and Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement» (Бельгия, Брюссель, 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.

# ГЛАВА 1

## РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ БЕЛАРУСИ

### 1.1 Источники и особенности радиоактивного загрязнения почв

К основным источникам, которые в первую очередь привели к загрязнению почв искусственными радионуклидами (РН) техногенного происхождения (ТРН), следует отнести крупномасштабные испытания ядерного оружия, экспериментальные ядерные взрывы, а также деятельность предприятий ядерно-топливного цикла (АЭС, заводов по переработке ядерного топлива и радиоактивных отходов) в штатном и аварийном режимах [5].

В результате проведения испытаний ядерного оружия образовались территории с повышенным содержанием ТРН в почве [5–6]. Наиболее известными в мире полигонами проведения ядерных испытаний являются следующие: Невада и Маршалловы острова в США, Семипалатинский и Новая Земля в бывшем СССР, Маралинга в Австралии и Лобнор в Китае.

С 1949 по 1989 годы на Семипалатинском испытательном полигоне (СИП) было проведено 456 ядерных испытаний с использованием 607 ядерных устройств. Территория данного полигона, составляющая более 18 000 км<sup>2</sup>, была загрязнена различными радионуклидами, как продуктами деления урана, так и продуктами наведенной активности. При этом в окружающую среду поступило значительное количество долгоживущих радионуклидов, в том числе <sup>137</sup>Cs в количестве 9 · 10<sup>16</sup> Бк. Количество данного радионуклида, накопившегося на территории СИП за 40 лет ядерных испытаний, сопоставимо с количеством <sup>137</sup>Cs, поступившего в окружающую среду при аварии на Чернобыльской АЭС (6 · 10<sup>16</sup> Бк). Как показали исследования, проведенные Национальным ядерным центром Республики Казахстан, на территории СИП существуют участки, на которых плотность загрязнения радионуклидом <sup>137</sup>Cs составляет 15–20 Ки/км<sup>2</sup> [7].

Проблема радиоактивного загрязнения почв и необходимость их реабилитации приобрела особую актуальность после ряда крупномасштабных аварий на предприятиях ядерно-топливного цикла с выбросом радионуклидов в окружающую среду ТРН. В этих авариях сразу после радиоактивных выпадений, как правило, почва становится основным источником ТРН, а трофические цепи их миграции в системе почва – растение и далее к сельскохозяйственным

животным являются основными в облучении населения в связи с использованием в пищу загрязненной радионуклидами сельскохозяйственной продукции. Большинство ядерных аварий, сопровождающихся значительными выбросами ТРН в окружающую среду, принято считать сельскохозяйственными, так как они вызывают загрязнение значительных площадей интенсивно используемых сельскохозяйственных почв. В этой связи использование загрязненной сельскохозяйственной продукции является одним из основных источников внутреннего облучения населения (послеаварийного) [8–9].

Радиационная авария на производственном объединении «Маяк» в 1957 году привела к образованию восточно-уральского радиоактивного следа площадью 23 000 км<sup>2</sup> с плотностью загрязнения территории выше 2 Ки/км<sup>2</sup> [9, 10]. Другие радиационные аварии, которые привели к загрязнению почвы ТРН, произошли в результате сброса радионуклидов в реку Теча производственным объединением «Маяк» [10] и рассеиванием <sup>137</sup>Cs в окружающей среде при хищении радиоактивного медицинского источника в Гойании (Бразилия) в 1987 году [6].

Авария на Чернобыльской АЭС, которая произошла 26 апреля 1986 года, была классифицирована МАГАТЭ как крупнейшая техногенная авария в истории мировой ядерной энергетики. Размер территорий, затронутых воздействием радиоактивных выбросов, составил около 195 000 км<sup>2</sup> (с уровнем загрязнения <sup>137</sup>Cs выше 1 Ки/км<sup>2</sup>), из них 150 000 км<sup>2</sup> приходится на страны бывшего СССР [11, 12].

Как показано в работе [13], радиоактивное загрязнение почв может быть обусловлено присутствием в них повышенного количества отдельных естественных радионуклидов (ЕРН), если это стало следствием техногенной деятельности человека. Примером такого увеличения концентрации ЕРН может быть загрязнение почв радионуклидами вблизи предприятий по добыче и переработке уранового сырья, где отмечается возрастание содержания в почвах <sup>238</sup>U и продуктов его распада.

Источниками радиоактивного загрязнения почв могут быть минеральные удобрения и/или агрохимические мелиоранты. Слабое радиоактивное загрязнение почв может происходить при внесении фосфорных удобрений и фосфогипса, содержащих <sup>238</sup>U и <sup>232</sup>Th и продукты их распада. Это обусловлено тем обстоятельством, что фосфатное сырье обогащено данными ЕРН вследствие геохимической связи фосфора и ЕРН при генезисе фосфаритов. Концентрация <sup>238</sup>U и находящихся в равновесии с ним продуктов распада в фосфатах осадочного происхождения составляет около 1500 Бк/кг, т. е. превышает данные значения ЕРН для почв в 5–50 раз [14].

Опасность загрязнения почв РН зависит от ряда факторов, среди которых основными являются физико-химические свойства радионуклида (в первую

очередь скорость радиоактивного распада), его миграционная подвижность в почве и биологическая доступность для растений, а также значение РН как источника облучения человека при накоплении в организме вследствие миграции радионуклидов по трофическим цепочкам, первичным звеном которых являются почвы.

Экспериментальные работы показали [11, 13], что почвы служат важнейшим геохимическим барьером при миграции РН в растения, организм животных и человека. Многие радионуклиды весьма подвижны в воде и воздушной среде за счет сорбции твердой фазой почвы и в наземных биогеоценозах переходят в трофические цепи в весьма ограниченных количествах.

При наличии радиоактивного загрязнения окружающей среды, в том числе почвенно-растительного покрова, как показано в работе [13], можно выделить несколько групп наиболее значимых радионуклидов, характеристика которых приведена в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Характеристика отдельных радионуклидов как источника загрязнения почв

Радионуклид	Тип излучения	Период полураспада, годы	Убыль за счет распада за год, %	Коэффициент накопления растениями	
				минимум	максимум
$^{60}\text{Co}$	$\gamma$	5,27	12,32	$4 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$
$^{90}\text{Sr}$	$\beta$	29,1	2,35	$2 \cdot 10^{-2}$	12
$^{137}\text{Cs}$	$\beta, \gamma$	30,2	2,27	$2 \cdot 10^{-2}$	1,1
$^{226}\text{Ra}$	$\alpha$	$1,62 \cdot 10^3$	$4,28 \cdot 10^{-2}$	$10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-2}$
$^{232}\text{Th}$	$\alpha$	$1,40 \cdot 10^3$	$4,95 \cdot 10^{-9}$	$10^{-3}$	0,7
$^{238}\text{U}$	$\alpha$	$4,50 \cdot 10^3$	$1,54 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,1
$^{239}\text{Pu}$	$\alpha$	$2,41 \cdot 10^3$	$2,88 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	1,0

В первую группу РН входят радиоактивные продукты деления урана, среди которых можно выделить два основных –  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . Их периоды полураспада (таблица 1.1) составляют около 30 лет, и они являются химическими аналогами биофильных элементов – Са и К соответственно, поэтому оба указанных фактора характеризуют данные РН как наиболее значимые в современной картине существующего загрязнения окружающей среды. Радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  являются основными дозообразующими ТРН при глобальных выпадениях в результате ядерных взрывов и радиационных авариях. Радионуклид  $^{131}\text{I}$  хотя и является биологически важным, однако его малый период полураспада (8 дней) исключает его из числа значимых загрязнителей почвы. Продукты деления урана ( $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{103, 106}\text{Ru}$ ,  $^{141, 144}\text{Ce}$ ) имеют периоды полураспада в пре-

делах 32,5 сут – 1,01 года и играют определенную роль в загрязнении почв, но при этом они слабо усваиваются растениями и, следовательно, их можно не принимать во внимание при расчете внутренней дозы облучения населения.

Особенностью деградации почв, загрязненных радионуклидами, является то, что масса радиоактивного вещества (РН), содержащегося в почве, исключая производство сельскохозяйственной продукции, отвечающей санитарно-гигиеническим нормативам, относится к ультрамалым количествам. При этом сохраняются все основные физические, химические и биологические показатели почвы как природного тела. Остаются неизменными и основные показатели плодородия, традиционно используемые в земледелии при мониторинге и оценке качества почв сельскохозяйственного назначения. Согласно данным работы [13] предельно допустимое содержание радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  на 1 кг пахотной почвы, при которой невозможно получение сельскохозяйственной продукции, отвечающей радиоэкологическим требованиям и стандартам, составляет  $6,0 \cdot 10^{-10}$  г. В то же время установлено, что допустимые концентрации ряда тяжелых металлов (Ni, Cu, Zn, Cd, Pb и др.) для сельскохозяйственных почв при санитарно-гигиеническом нормировании колеблются в пределах 1–10 мг/кг [14], т. е. выше содержания  $^{137}\text{Cs}$  по массе примерно на 6–8 числовых порядков.

Присутствие РН в почве в ультрамалых количествах обуславливает специфические особенности их поведения. Основным физико-химическим процессом, который регулирует распределение РН и макроэлементов между твердой и жидкой фазами почв, является сорбция. При этом классические схемы процесса сорбции ионов тяжелых металлов, присутствующих в почвах в макроколичествах, исходят из величины конечной сорбционной емкости почвенно-поглощающего комплекса, который заполняется конкурирующими между собой ионами за места сорбции.

В. М. Ключевским с соавторами показано, что, в отличие от классических схем сорбционной способности почв, при взаимодействии РН с твердой фазой почв они не конкурируют между собой за места сорбции, и по отношению к этим ионам РН насыщенность почвы почти при любых условиях остается предельно низкой [15]. Из этого вытекает два вывода, имеющих большое значение при описании поведения и миграции РН в почвах.

Во-первых, в любых почвах, даже при самой низкой емкости катионного обмена, достаточно сорбционных мест для полной сорбции РН. Во-вторых, концентрация РН в растениях при их переходе из почвы пропорциональна уровню загрязнения данным радионуклидом.

Другой особенностью радиоактивного загрязнения почв является то, что ТРН, поступившие в почву, являются инородными веществами, и их перенос по трофическим цепочкам происходит в неравновесных условиях в отличие от стабильных радионуклидов. Строго говоря, равновесное поступление  $^{90}\text{Sr}$  и

$^{137}\text{Cs}$  в растения из почвы наступает по мере достижения равновесия форм существования указанных ТРН со стабильными нуклидами данных элементов в почвах –  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  соответственно (или, по крайней мере, с их химическими аналогами – стабильными Са и К). Известно, что значительная часть стабильных элементов Са, Sr, К и Cs находится в почве в кристаллической решетке глинистых минералов (например, доля Са в обменной форме в почве составляет лишь около 10% от валового количества), время наступления равновесия форм стабильных радионуклидов в почве больше, чем периоды полураспада  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . В работах [8, 9, 13] показано, что даже по истечении 40 лет после Кыштымской радиационной аварии на территории восточно-уральского радиоактивного следа до 65% радиоактивного  $^{90}\text{Sr}$  в почвах находится в обменной форме.

Перечисленные выше характеристики и особенности поведения и миграции ТРН в почвах имеют определяющее значение при разработке мероприятий по реабилитации радиоактивно загрязненных почв республики.

## **1.2 Характеристика радиоактивного загрязнения почв Беларуси**

Авария на Чернобыльской АЭС 26 апреля 1986 года привела к значительному выбросу радиоактивных веществ в окружающую среду и крупномасштабному загрязнению радионуклидами территории Республики Беларусь, Украины, Российской Федерации и ряда других стран [16–18]. В результате взрыва на Чернобыльской АЭС из реактора, содержащего 190,2 т ядерного топлива, в окружающую среду было выброшено большое количество радионуклидов йода, цезия, бария, стронция, плутония и др. [18, 19].

Согласно данным многочисленных научных исследований около 70% радиоактивных веществ, поступивших в атмосферу в результате ядерной аварии на ЧАЭС, выпало на территории Беларуси, и при этом 23% территории (46,5 тыс. км<sup>2</sup>) оказалось загрязнено радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$  с плотностью более 37 кБк/км<sup>2</sup>, на Украине зона с такой плотностью загрязнения занимает площадь 28,5 тыс. км<sup>2</sup> (4,8%), в России – 35,2 тыс. км<sup>2</sup> (0,5%) соответственно [18, 19].

Кроме того, в результате аварии произошло также загрязнение территории республики и трансурановыми элементами с плотностью более 0,37 кБк/км<sup>2</sup>, площадь которого составляет около 4,0 тыс. км<sup>2</sup>, или почти 2% от общей площади республики [18, 20].

В первые годы после аварии на Чернобыльской АЭС радиоэкологическая обстановка в Беларуси определялась наличием в почве и других объектах окружающей среды следующих радиоактивных изотопов: цезий-137, стронций-

90; трансурановых элементов: плутония-238, 239, 240, 241 и америция-241. Сложившаяся ситуация имеет место в республике и по настоящее время и, предположительно, сохранится в обозримом будущем [18, 20, 22, 28, 29, 33–35].

Данные о масштабах радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных угодий Республики Беларусь радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  (в разрезе областей) приведены в таблице 1.2 и 1.3 [20, 21].

Таблица 1.2 – Характеристика загрязнения сельскохозяйственных угодий  $^{137}\text{Cs}$

Наименование областей	Площадь землепользования на 01.01.1992, тыс. га	Плотность загрязнения $^{137}\text{Cs}$ , Ки/км <sup>2</sup>									
		Всего > 1		в т. ч. по зонам							
		тыс. га	%	1–5		5–15		15–40		> 40	
		тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%
Беларусь	8086,2	1437,9	17,8	945,2	11,7	375,9	4,6	112,2	1,4	3,6	0,1
<b>Гомельская</b>	<b>1314,9</b>	<b>802,5</b>	<b>61,0</b>	<b>523,3</b>	<b>39,8</b>	<b>217,0</b>	<b>16,5</b>	<b>60,2</b>	<b>4,6</b>	<b>2,0</b>	<b>0,1</b>
<b>Могилевская</b>	<b>1311,8</b>	<b>429,2</b>	<b>32,7</b>	<b>232,5</b>	<b>17,7</b>	<b>143,8</b>	<b>11,0</b>	<b>51,3</b>	<b>3,9</b>	<b>1,6</b>	<b>0,1</b>
Брестская	1177,9	72,1	6,1	63,4	5,4	8,2	0,7	0,5	0,04	–	–
Другие	4281,6	134,1	3,1	127	3,0	6,9	0,2	0,2	–	–	–

Как видно из данных, приведенных в таблице 1.2, общая площадь загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  сельскохозяйственных угодий в республике составляет 1437,9 тыс. га (по состоянию на 01.01.1992 г.). Наиболее загрязненными являются сельскохозяйственные угодья Гомельской, Могилевской и Брестской областей, площадь загрязнения сельскохозяйственных угодий в данных областях составляет 802,5; 429,2 и 72,1 тыс. га соответственно.

Таблица 1.3 – Характеристика загрязнения сельскохозяйственных угодий  $^{90}\text{Sr}$

Наименование областей	Общая площадь, тыс. га	Зона загрязнения $^{90}\text{Sr}$ , Ки/км <sup>2</sup>									
		Всего > 0,3		0,3–1,0		1,15–3,0		3,1–5,0		> 5,0	
		тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%	тыс. га	%
<b>Гомельская</b>	<b>1314,9</b>	<b>396,3</b>	<b>30,1</b>	<b>268,1</b>	<b>20,4</b>	<b>108,2</b>	<b>8,2</b>	<b>17,2</b>	<b>1,3</b>	<b>2,8</b>	<b>0,2</b>
<b>Могилевская</b>	<b>1311,8</b>	<b>76,8</b>	<b>5,9</b>	<b>71,9</b>	<b>5,5</b>	<b>4,9</b>	<b>0,4</b>	–	–	–	–
Итого	2626,7	473,1	36,0	340,0	25,9	113,1	8,6	17,2	1,3	2,8	0,2

Как видно из таблицы 1.3, площадь загрязненных  $^{90}\text{Sr}$  сельскохозяйственных угодий в республике составляет 473,1 тыс. га. Наиболее загрязненными данным радионуклидом являются сельскохозяйственные угодья Гомельской и Могилевской областей, площадь которых составляет 396,3 и 76,8 тыс. га соответственно.

Согласно действующему в Беларуси законодательству и ряду нормативных документов, одним из критериев отнесения территорий к зоне радиоактивного загрязнения является превышение плотности загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  значения

37 кБк/м<sup>2</sup>. В начальный период после аварии данное превышение имело место на 23% территории республики. Для сравнения масштаба загрязнения радионуклидами территории Республики Беларусь с другими странами СНГ следует отметить, что данный показатель для Украины составляет 7%, Европейской части Российской Федерации – 1,5% [18].

В настоящее время площадь загрязнения территории Республики Беларусь <sup>137</sup>Cs (по состоянию на 01.01.2004) с уровнем загрязнения, превышающим 37 кБк/м<sup>2</sup>, составляет 41,11 тыс. км<sup>2</sup> (19,75% общей площади). Загрязнение территории республики <sup>90</sup>Sr носит более локальный характер. Уровни загрязнения почв Беларуси радионуклидом <sup>90</sup>Sr выше 5,5 кБк/м<sup>2</sup> обнаружены на площади 21,1 тыс. км<sup>2</sup>, что составляет около 10% от общей территории республики.

В Беларуси радиоактивному загрязнению с плотностью выше 37 кБк/м<sup>2</sup> по <sup>137</sup>Cs подверглось более 1,8 млн га сельскохозяйственных угодий (около 20% их общей площади). Из них 265,4 тыс. га с плотностью загрязнения <sup>137</sup>Cs свыше 1480 кБк/м<sup>2</sup>, <sup>90</sup>Sr – 111 кБк/м<sup>2</sup>, плутонием – более 3,7 кБк/м<sup>2</sup> были исключены из сельскохозяйственного производства [22].

Как следует из данных, приведенных в таблице 1.2 и 1.3, основные площади загрязненных радионуклидами <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr сельскохозяйственных угодий находятся в Гомельской (802,5 и 396,3 тыс. га) и Могилевской (429,2 и 76,8 тыс. га) области соответственно [18, 20, 22, 28, 29, 33, 35]. В Брестской, Минской и Гродненской области доля загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почв (в процентах от общей площади почв республики) составляет 10; 5,3 и 3% соответственно [22].

Характеристика плотности загрязнения сельскохозяйственных угодий Гомельской области <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr приведена на рисунке 1.1 и 1.2.



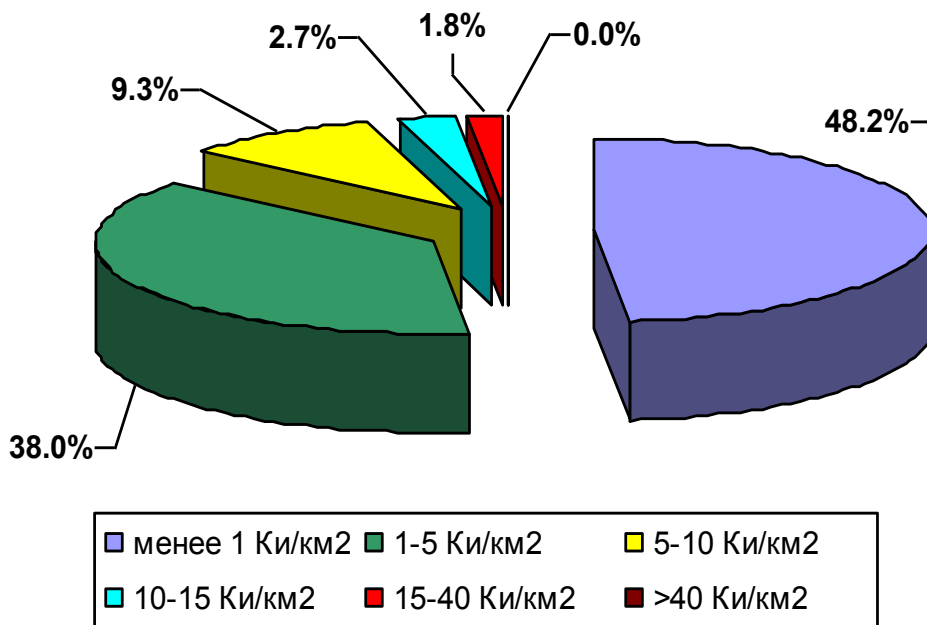


Рисунок 1.1 – Характеристика радиоактивного загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  сельскохозяйственных угодий Гомельской области

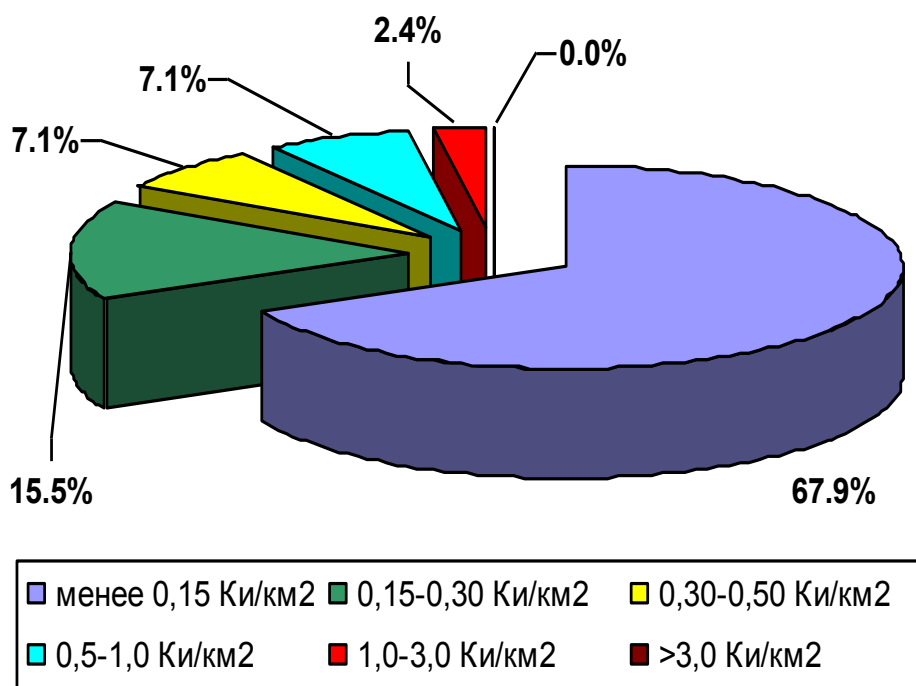


Рисунок 1.2 – Характеристика радиоактивного загрязнения  $^{90}\text{Sr}$  сельскохозяйственных угодий Гомельской области (по состоянию на 01.01.2004)

Как следует из данных, приведенных на рисунке 1.1, наибольший удельный вес в структуре загрязненных сельскохозяйственных угодий Гомельской области имеет загрязнение  $^{137}\text{Cs}$  с уровнем загрязнения менее  $1 \text{ Ки/км}^2$ , что составляет 48,2% от общей площади загрязненных радионуклидами почв. Что касается загрязнения сельскохозяйственных угодий Гомельской области радионуклидом  $^{90}\text{Sr}$  (рисунок 1.2), то здесь также имеет место преобладание загрязнения с уровнем менее  $0,15 \text{ Ки/км}^2$ , что составляет 67,9% от общей площади угодий области, загрязненных данным радионуклидом.

Характеристика и распределение земельных угодий Беларуси по областям приведены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Характеристика земельных угодий Республики Беларусь [23]

Область	Общая площадь, тыс. га	В том числе земли				Пахотные земли от общей площади, %
		сельскохозяйственные		пахотные		
		тыс. га	%	тыс. га	%	
Брестская	3270,3	1256,2	38,2	713,1	21,7	56,8
Витебская	4004,7	1320,8	33,0	941,6	23,5	71,3
Гомельская	4036,3	1266,2	31,4	748,0	18,5	58,8
Гродненская	2511,6	1102,1	43,1	743,0	29,6	67,4
Минская	3998,7	1570,2	39,1	1101,6	27,5	70,2
Могилевская	2908,1	1248,4	42,9	867,6	29,8	69,5
Всего	20729,7	7763,9	38,0	5114,9	25,1	65,7

Как видно из данных таблицы 1.4, пахотные земли в Гомельской области составляют 58,8% от общей площади земельных угодий, а в Могилевской области – 69,5% соответственно.

Следует отметить, что земельные ресурсы Беларуси расположены в различных почвенно-климатических и геоморфологических зонах и данным обстоятельством во многом обусловлены особенности агрохимических и физико-химических свойств сельскохозяйственных почв. В этой связи одним из значимых показателей их плодородия является распределение почв республики по типам и гранулометрическому составу в разрезе областей, которое приведено в таблицах 1.5 и 1.6.

Как видно из таблицы 1.5, в республике наиболее распространенными являются дерново-подзолистые заболоченные (37,0%), дерново-подзолистые (34,3%) и торфяно-болотные (11,1%), а также дерновые заболоченные (10,4%) почвы.

Таблица 1.5 – Распределение типов почв республики по областям, % [24]

Область	Дерново-карбонатные	Дерново-подзолистые	Дерново-подзолистые заболоченные	Дерновые заболоченные	Пойменные дерновые и дерновые заболоченные	Торфяно-болотные	Антропогенно-нарушенные	
							всего	из них деградированные торфяные
Брестская	0,1	20,3	25,4	26,1	4,0	18,8	5,4	5,0
Витебская	–	29,1	59,7	2,6	1,4	5,3	1,8	0,8
Гомельская	–	27,9	35,1	10,3	7,2	14,2	5,3	4,5
Гродненская	0,1	47,1	28,4	12,7	2,8	7,8	1,0	–
Минская	–	39,6	32,5	7,0	1,9	14,7	4,2	3,3
Могилевская	0,1	41,9	40,8	3,8	5,5	6,0	1,9	0,2
Итого по республике	0,1	34,3	37,0	10,4	3,8	11,1	3,3	2,3

В Гомельской и Могилевской области преобладают дерново-подзолистые (27,9 и 41,9% соответственно) и дерново-подзолистые заболоченные почвы (35,1 и 40,8% соответственно) (таблица 1.5). Следует отметить, что вышеперечисленные области республики являются и наиболее загрязненными радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в результате аварии на Чернобыльской АЭС (таблицы 1.2 и 1.3).

С учетом экспериментальных данных, полученных после аварии на ЧАЭС, и результатов применения сельскохозяйственных контрмер по снижению перехода радионуклидов в сельскохозяйственную продукцию установлено, что при разработке и проведении реабилитационных мер определяющее значение имеет гранулометрический состав дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами.

Характеристика гранулометрического состава почв республики в разрезе областей приведена в таблице 1.6.

Как видно из таблицы 1.6, наиболее распространенными почвами в республике являются дерново-подзолистые супесчаные почвы, которые занимают 50,1% от общей площади земель сельскохозяйственного назначения, затем следуют песчаные почвы (23,8%) и суглинистые почвы (20,3%).

Таблица 1.6 – Характеристика гранулометрического состава почв республики, % [24]

Область	Глинистые	Суглинистые			Супесчаные			Песчаные			Торфяные	
		всего	тяжелосуглинистые	среднесуглинистые	легкосуглинистые	всего	рыхлосупесчаные	связносупесчаные	всего	рыхлосупесчаные		связносупесчаные
Брестская	–	2,5	–	0,3	2,3	37,5	28,4	9,1	46,5	4,8	41,7	11,0
Витебская	0,6	51,6	1,7	4,7	45,2	39,2	11,3	27,9	6,7	6,5	0,1	1,6
Гомельская	–	3,4	–	0,3	3,1	36,1	22,4	13,8	51,5	1,2	50,3	8,2
Гродненская	0,2	3,5	0,2	0,1	3,2	80,8	59,2	21,6	15,2	0,2	14,9	0,3
Минская	–	24,5	–	0,2	24,2	54,1	30,0	24,1	12,4	0,3	12,1	7,9
Могилевская	–	36,4	–	–	36,4	52,6	28,0	24,7	10,2	0,1	10,1	0,7
Итого: по республике	0,1	20,3	0,3	0,9	19,1	50,1	29,9	20,2	23,8	2,2	21,6	5,0

Следует отметить, что гранулометрический состав почв республики (таблица 1.6) в разрезе областей характеризуется весьма существенными различиями. Так, почвы Витебской области представлены в основном дерново-подзолистыми суглинистыми, супесчаными и песчаными почвами, которые занимают 51,6; 39,2 и 6,7% соответственно от общей площади земель сельскохозяйственного назначения. Почвы Гродненской, Минской и Могилевской области представлены в основном дерново-подзолистыми супесчаными, которые занимают 80,8; 54,1 и 52,6% соответственно.

Почвы Гомельской области (таблица 1.6) представлены в основном дерново-подзолистыми легкими по гранулометрическому составу песчаными (51,5%) и супесчаными (36,1%) почвами, которые, как известно (таблицы 1.2, 1.3), являются наиболее загрязненными радионуклидами. В целом доля легких по гранулометрическому составу почв в Гомельской области составляет 87,6%, что свидетельствует о низком естественном плодородии почв данной области. Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы являются также наиболее характерными для сельскохозяйственных почв Брестской области, которые занимают 46,5 и 37,5% соответственно.

По гранулометрическому составу сельскохозяйственные почвы Могилевской области значительно отличаются от состава почв Гомельской и Брестской области и характеризуются противоположной картиной, так как в значительной

степени представлены супесчаными (52,6%) и легкосуглинистыми почвами (36,4%), а песчаные почвы распространены лишь на 10,2% площади данной области [24].

Результаты многочисленных научных и прикладных исследований, выполненных в республике за прошедший после аварии на ЧАЭС период, свидетельствуют, что наиболее высокий уровень перехода радионуклидов в сельскохозяйственные растения наблюдается на легких по гранулометрическому составу дерново-подзолистых почвах [18, 20, 22]. Установлено, что содержание  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в сельскохозяйственной продукции, полученной на загрязненных радионуклидами почвах, в настоящее время составляет около 70% коллективной дозы облучения населения республики [25].

Результаты выполненных исследований свидетельствуют, что содержание радионуклидов в сельскохозяйственных растениях может варьировать от 2 до 27 раз и определяется не только плотностью радиоактивного загрязнения, а в значительной степени зависит от типа почв, их гранулометрического состава и физико-химических свойств. Выпавшие в результате аварии на ЧАЭС радионуклиды находятся в верхнем корнеобитаемом слое почвы и будут доступны корневой системе растений еще многие столетия и, следовательно, будут представлять опасность загрязнения продуктов питания в обозримом будущем [25].

Согласно ранее приведенным данным (таблицы 1.2 и 1.3) сельскохозяйственные почвы Гомельской области в наибольшей степени загрязнены радионуклидами (56% от общей площади сельхозугодий) и наряду с этим представлены в основном дерново-подзолистыми песчаными и супесчаными почвами (47,5%), что свидетельствует об актуальности проблемы и необходимости проведения реабилитации данных и других типов сельскохозяйственных почв как Гомельской области, так и ряда других областей республики.

Кроме того, по настоящее время достаточно острой проблемой является миграция в сельскохозяйственные растения стронция-90. Она ранее недооценивалась, но имеет место в ряде районов республики. Особо остро данная проблема стоит в ряде хозяйств Гомельской области, где находится более 253 тыс. га сельскохозяйственных угодий, загрязненных стронцием с плотностью 11–111 кБк/м<sup>2</sup> [25].

По мнению академика И. М. Богдевича, загрязнение радионуклидами 23% территории Республики Беларусь следует классифицировать как экологическую и экономическую катастрофу. Согласно расчетам, выполненным ранее Институтом экономики Национальной академии наук Беларуси, ежегодный ущерб только от изъятия из оборота сельскохозяйственных угодий (в ценах 1998 г.) составляет 717, 5 млн долларов США, ежегодный недобор продукции составляет около 641, 1 тыс. т кормовых единиц, 256,4 тыс. т молока, по 24 тыс. т мяса крупнорогатого скота и свинины в живом весе [22]. При этом только

прямые ежегодные потери от недополучения сельскохозяйственной продукции в связи с отчуждением почти 265 тыс. га земель сельскохозяйственного назначения составляют ежегодно около 111 млн долларов США [25].

Так как почвы содержат наибольшую часть выброшенных при взрыве радионуклидов, которые на сегодня являются основным источником загрязнения сельскохозяйственной продукции, разработка новых способов и методов реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв Беларуси в результате аварии на Чернобыльской АЭС является весьма актуальной научной и практической задачей.

По данным Министерства сельского хозяйства и продовольствия Беларуси, в настоящее время сельскохозяйственное производство ведется на 1,1 млн га угодий, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  с плотностью от 1 до 40 Ки/км<sup>2</sup> (0,65 млн га – пашня, 0,45 млн га – кормовые угодья). Кроме того, на площади 0,375 млн га сельскохозяйственные почвы одновременно загрязнены и  $^{90}\text{Sr}$  с плотностью более 0,15 Ки/км<sup>2</sup> [22]. Приведенные данные свидетельствуют о крупномасштабности радиоактивного загрязнения почв республики и размерах финансовых потерь для экономики Беларуси, имеющих место в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Кроме того, авария на Чернобыльской АЭС отрицательно сказалась на всех сферах социально-экономического развития республики и, прежде всего, на системе ведения агропромышленного производства, существенно нарушив при этом существующие в методы и способы ведения сельского хозяйства. Поэтому на всех этапах проведения организационно-технических работ и мероприятий по минимизации последствий аварии на ЧАЭС в республике одной из важнейших задач была и остается по настоящее время решение проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почв [18, 22, 28, 29, 33, 35].

### **1.3 Обоснование необходимости реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси**

Загрязнение радионуклидами больших площадей сельскохозяйственных почв Беларуси, России и Украины и других стран, имеющее место в результате аварии на Чернобыльской АЭС, позволило отнести данную катастрофу к разряду сельскохозяйственных, что и определило стратегию контрмер на первом и последующих этапах минимизации ее последствий.

В соответствии с Законом Республики Беларусь «О правовом режиме территорий, подвергшихся радиоактивному загрязнению после катастрофы на Чернобыльской АЭС» (статья 4) загрязненная радионуклидами территория Рес-

публики Беларусь разделена на 5 зон в зависимости от уровня радиоактивного загрязнения почв и величины среднегодовой эффективной дозы [26].

Характеристика существующих зон радиоактивного загрязнения на территории Республики Беларусь приведена в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Характеристика зон радиоактивного загрязнения Республики Беларусь

Наименование зоны	Эквивалентная доза, мЗв/год	Плотность загрязнения, кБк/м <sup>2</sup>			
		<sup>137</sup> Cs	Площадь зоны (сельхозугодья), тыс. га	<sup>90</sup> Sr	Площадь зоны, тыс. га
Зона проживания с периодическим радиационным контролем	< 1	37–185 (1–5)	933,7	5,55–18,5	267,1
Зона с правом на отселение	1–5	185–555 (5–15)	354,1	18,5–74	229,8
Зона последующего отселения	> 5	555–1480 (15–40)	61,5	74–111	34,9
Зона первоочередного отселения	> 5	> 1480 (> 40)	1,9	> 111	0,8
Зона эвакуации (отселения)	Территория вокруг ЧАЭС, с которой в 1986 г. население было полностью эвакуировано				

Примечание – В скобках приведено значение плотности загрязнения в Ки/км<sup>2</sup>.

Как видно из приведенных в таблице 1.7 данных, общая площадь зон радиоактивного загрязнения в республике составляет около 1,3 млн га (по <sup>137</sup>Cs) и около 497 тыс. га (по <sup>90</sup>Sr), что свидетельствует об актуальности проведения на загрязненных радионуклидами почвах защитных сельскохозяйственных контрмер с целью дальнейшего снижения дозы внутреннего облучения населения.

Согласно данным таблицы 1.7 площадь зоны проживания с периодическим радиационным контролем в республике составляет 933,7 тыс. га (по <sup>137</sup>Cs) и 267,1 тыс. га (по <sup>90</sup>Sr); и на данной территории по состоянию на 01.01.2005 проживает около 1136,8 тыс. человек. Зона радиоактивного загрязнения с правом на отселение в республике составляет 354,1 тыс. га (по <sup>137</sup>Cs) и 229,8 тыс. га (по <sup>90</sup>Sr).

Прогнозная оценка радиоактивного загрязнения территории республики, выполненная сотрудниками Департамента по ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь, свидетельствует, что к 2046 году размер площадей, за-

грязненных радионуклидами, уменьшится в зоне загрязнения 1–5 Ки/км<sup>2</sup> ориентировочно в 1,8 раза, в зоне загрязнения 5–15 Ки/км<sup>2</sup> – в 4 раза, а в зоне загрязнения более 15 Ки/км<sup>2</sup> – около 10 раз [27, 28]. Следовательно, присутствующая активность будет снижаться медленно, так как на загрязненных участках преобладают долгоживущие радионуклиды <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr. По экспертной оценке [29], и через 100 лет уровень загрязнения почв республики будет составлять примерно 1/10 от нынешнего уровня (2001 год).

Следовательно, радиоактивное загрязнение почв еще на протяжении нескольких десятилетий будет являться основным источником радиационной опасности для населения, проживающего на загрязненных территориях, несмотря на наличие процессов естественного распада радионуклидов.

Прогноз радиэкологической ситуации свидетельствует, что актуальность проведения в республике защитных мер для обеспечения дальнейшего снижения внутренней дозы облучения населения сохраняется и по настоящее время [27–29].

Академик Р. М. Алексахин считает [13, 30], отдельной проблемой является возвращение в хозяйственное использование земель, временно выведенных из сельскохозяйственного оборота. По прогнозным оценкам Росгидромета, только к 2139 году максимальная активность по <sup>137</sup>Cs на всех загрязненных территориях будет ниже 1480 кБк/м<sup>2</sup>, т. е. будет прекращено существование так называемой зоны «отчуждения». Авторы работы [30] отмечают, что загрязненные радионуклидами земли могут быть возвращены в оборот и ранее указанного срока не только вследствие имеющих место процессов их естественной реабилитации, но и благодаря применению новых технологий и более современных и эффективных защитных контрмер.

Выполненные в работе [31] исследования по оценке эффективности дезактивационных мероприятий для снижения дозы внешнего облучения с применением различных способов дезактивации (снятие и удаление загрязненного грунта, засыпка чистым грунтом, ремонт и асфальтирование дорог, замена кровли и др.) на примере 472 населенных пунктов Брянской области показали, что снижение дозы внешнего облучения составляло лишь 20–60% и в значительной степени зависит от качества выполненных работ.

Авторами работы [31] разработана методология реабилитации локальных зон загрязнения, которая включает следующие этапы:

- 1) идентификация зон локального загрязнения;
- 2) анализ путей облучения;
- 3) разработка комплекса защитных и реабилитационных мер на основании анализа каждой загрязненной зоны.



Данная стратегия может быть использована для обоснования проведения защитных и реабилитационных мероприятий в условиях радиоактивного загрязнения больших площадей и территорий.

Установлено, что при ведении сельскохозяйственного производства на дерново-подзолистых глинистых почвах вклад внешнего облучения в коллективную дозу составляет до 93%, на легко- и среднесуглинистых – 80–85%, на песчаной и супесчаной почве – 53–75%, на торфяно-болотной почве – не более 20%. По физико-химическим свойствам почвы зоны локального загрязнения разделены на 4 группы: 1) песчаные и супесчаные; 2) легко- и среднесуглинистые; 3) глинистые; 4) торфяно-болотные почвы. Согласно разработанной классификации наибольший вклад внутреннего облучения в коллективную дозу имеет место на песчаных и супесчаных почвах и составляет 60–70% [31].

Следовательно, проведение защитных мер на тяжелых по гранулометрическому составу почвах не будет иметь положительного эффекта, а учитывая низкий уровень внешнего облучения на песчаных и супесчаных почвах (53–57%) и высокий вклад внутреннего облучения на данных типах почв в коллективную дозу (60–70%), весьма актуальным является проведение защитных мер на данных почвах для дальнейшего снижения коллективной дозы облучения [31].

Важным элементом в плане реабилитации загрязненных радионуклидами почв и территории республики является возвращение в экономический оборот земель, ранее выведенных из сельскохозяйственного пользования. О. А. Шубина считает, что применение различных стратегий при реабилитации выведенных из оборота земель позволит на 10–15 лет сократить сроки их возвращения в сельскохозяйственное пользование [32].

По мнению академика Р. М. Алексахина, радиоактивное загрязнение почв следует считать одним из типов их деградации [13]. Следовательно, мероприятия по предотвращению дальнейшей деградации загрязненных радионуклидами почв должны быть первоочередными не только с точки зрения получения нормативно чистой сельскохозяйственной продукции, но и для сохранения и поддержания плодородия, включая ведение интенсивного сельскохозяйственного производства на загрязненных радионуклидами почвах.

Проблемы дальнейшего использования загрязненных радионуклидами почв Республики Беларусь, возвращение в сельскохозяйственный оборот ранее выведенных из землепользования земель, а также получение на данных почвах нормативно допустимой сельскохозяйственной продукции являются основными научными и практическими задачами по минимизации дозовых нагрузок радиации на человека, которые по настоящее время остаются весьма актуальными [18, 22, 26, 33–36].

Согласно предложенному авторами работы [37] методическому подходу по обоснованию защитных мероприятий в отдаленный после аварии период, оценка возможности их применимости (на локальном уровне) должна состоять из следующих основных этапов:

- 1) оценка радиационной ситуации;
- 2) анализ необходимости проведения защитных контрмер;
- 3) обоснование потенциально эффективных защитных мероприятий;
- 4) сравнительный анализ эффективности различных стратегий защитных мероприятий.

Основной целью заключительного этапа (4) должна быть оценка эффективности защитных мероприятий, то есть наиболее рациональное сочетание контрмер и периода времени, в течение которого они могут быть применены и эффективны. В качестве одного из основных критериев эффективности должны быть учтены также и финансовые затраты на проведение защитных мероприятий (по критерию стоимости 1 чел.-Зв).

В качестве второго важного критерия должно быть учтено соблюдение законодательства по вопросу обеспечения безопасного проживания на загрязненных территориях населения, т. е. снижение среднегодовой дозы облучения до уровня, не превышающего 1 мЗв в год.

При этом сравнительный анализ эффективности различных стратегий контрмер должен проводиться и с учетом затрат на их проведение, включать оценку радиологической ситуации после их проведения с учетом стоимости и доступности ресурсов, а также учитывать возможные ограничения и другие социально-экономические последствия [37]. Авторы отмечают, что учитывая специфику радиоактивного загрязнения, потребность в реабилитации отдельных населенных пунктов в зоне радиоактивного загрязнения Брянской области будет сохраняться до 2045 года.

В выводах и рекомендациях по результатам исследований международных и национальных экспертов, приведенных в совместном отчете ПРООН и ЮНИСЕФ «Гуманитарные последствия аварии на Чернобыльской АЭС. Стратегия реабилитации» и Чернобыльского форума, содержатся рекомендации о необходимости продолжения целенаправленных исследований по изучению долгосрочных последствий Чернобыльской аварии, реабилитации и экономическому возрождению загрязненных территорий [33, 34].

На основе практического опыта применения в республике защитных контрмер созданы научные основы, которые послужили базой для разработки «Концепции реабилитации населения и территорий, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС», которая является составной частью Государственной программы по преодолению последствий техногенной аварии на Чернобыльской АЭС на 2011–2015 годы и на период до 2020 года [18, 22, 35].

Согласно результатам исследований и заключению международных и национальных экспертов [33], в качестве основного подхода при проведении реабилитации территорий пострадавших стран (Беларусь, Россия, Украина), должен быть применен принцип развития, заключающийся в восстановлении экономической деятельности на загрязненных радионуклидами территориях и рассмотрен вопрос о вовлечении данных территорий и почв, которые ранее были выведены из сельскохозяйственного использования, в хозяйственный оборот. Следовательно, разработка принципиально новых, эффективных и экономически обоснованных методов реабилитации загрязненных радионуклидами почв и территорий Беларуси и по настоящее время является весьма актуальной научной и практической задачей.

Наиболее важным аспектом практического решения данной проблемы является применение экологически безопасных методов и способов, направленных на повышение плодородия почв, увеличение сорбционной емкости почв и снижение подвижности радионуклидов за счет их иммобилизации (фиксации) почвенно-поглощающим комплексом и, как результат – снижение годовой дозы облучения населения [18, 22, 26, 32, 33, 36].

#### **1.4 Методы реабилитации почв, загрязненных радионуклидами. Теория и практика**

При радиационных авариях, которые сопровождаются выбросами радионуклидов в окружающую среду и происходит загрязнение сельскохозяйственных почв, поступление радионуклидов в сельскохозяйственную продукцию приводит к формированию дополнительного источника облучения населения. В противоположность внешнему излучению, ограничение воздействия которого является с финансовой стороны весьма дорогостоящим мероприятием, регулирование внутреннего облучения, то есть уменьшение поступления радионуклидов в организм человека, можно рассматривать как технически реализуемый и экономически целесообразный способ снижения суммарных дозовых нагрузок населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях.

Реабилитация объектов окружающей среды является очередным мероприятием по ликвидации последствий ядерной и/или радиационной аварии на АЭС и следует за первоочередными мероприятиями (экстренными), которые обычно имеют место и проводятся в короткий период времени после техногенной аварии. Реабилитация загрязненных радионуклидами почв может происходить как естественным путем, так и с использованием различных физических и химических методов реабилитации. Согласно мировой практике при ликвида-

ции последствий ядерных и/или радиационных аварий известные методы реабилитации почв обычно используются в комплексе.

Учитывая вышеизложенное, в прикладном плане основной задачей проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв сельскохозяйственного назначения, является создание условий, обеспечивающих, с одной стороны, сохранение их естественного плодородия и получение сельскохозяйственной продукции, отвечающей радиологическим требованиям и стандартам, а с другой – функционирование сельскохозяйственного производства, которое исключает превышение нормативно допустимого облучения населения, проживающего на данной территории.

Анализ имеющихся литературных данных и патентной информации свидетельствует, что реабилитация почв, загрязненных радионуклидами, может быть выполнена следующими методами: физическими, химическими, физико-химическими и биологическими, а также их возможными комбинациями.

#### **1.4.1 Физический метод дезактивации (реабилитации) почв**

Процессы сорбции и фиксации выпавших на поверхность почвы радионуклидов определяют уровень их дальнейшей миграции и перераспределение вниз по почвенному профилю, что приводит к уменьшению локального радиационного фона. Эффективность снижения радиационного фона в результате перераспределения  $^{137}\text{Cs}$  вниз по профилю почвы значительно выше, чем при перераспределении его между компонентами наземной растительности из-за почти в 2 раза большей способности почвы поглощать гамма-излучение.

Вертикальное перераспределение радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвах может быть описано моделями миграции. В настоящее время существуют три подхода к описанию миграции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  вглубь по почвенному профилю [38]. Данные подходы основаны на диффузионных механизмах миграции радионуклидов [38].

Согласно теоретическим расчетам, выполненным с помощью диффузионной модели с кинетической необратимой сорбцией, приведенным в работе [38], показано, что при значении кинетического параметра необратимой сорбции  $k$  (константа скорости) порядка  $10^{-6} \text{ с}^{-1}$  в диапазоне значений  $D$  ( $D$  – эффективный коэффициент диффузии  $^{137}\text{Cs}$ )  $10^{-11} - 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$  через 4 года практический весь выпавший на почву  $^{137}\text{Cs}$  будет находиться в ее верхнем сантиметровом слое. При высоких значениях коэффициента диффузии  $^{137}\text{Cs}$  мигрирует ниже по профилю, то же будет наблюдаться и при меньших значениях  $k$ .

Физический метод реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, основывается на том, что в условиях аэрозольного загрязнения почвенно-

растительного покрова радионуклиды прочно сорбируются в верхнем почвенном горизонте (0–10 см), что позволяет осуществить их эффективное удаление из верхнего плодородного горизонта (корнеобитаемого слоя). Удаление радионуклидов из корнеобитаемого слоя возможно как в результате механического удаления данного слоя почвы, где в основном и сосредоточены радионуклиды, так и в результате их перераспределения вниз по почвенному профилю.

По данным работы [39], механическое удаление (деактивация) слоя почвы толщиной 5–10 см позволяет удалить из корнеобитаемого слоя до 95% радионуклидов, что дает возможность кардинальным образом решить проблему реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

Недостатками физического метода реабилитации загрязненных радионуклидами почв путем удаления верхнего почвенного горизонта, где в основном сосредоточены радионуклиды, являются: 1) несоответствие экологическим нормам и требованиям, так как удаляется верхний, наиболее плодородный слой почвы; 2) образование большого количества радиоактивных отходов, подлежащих специальному хранению и захоронению; 3) механическое удаление загрязненной почвы требует больших финансовых затрат. Согласно экспертной оценке [39] финансовые затраты на реабилитацию почв данным способом (без учета затрат на восстановление естественного плодородия почвы) составляют около 1000 долларов США за 1 м<sup>2</sup> (снятие загрязненного слоя почвы, его транспортировка и захоронение).

Механическая обработка (перепашка загрязненного слоя) радиоактивно загрязненных почв приводит к перераспределению радионуклидов в пахотном слое и их перемещению вниз по почвенному профилю (за пределы корнеобитаемого слоя), что способствует снижению их перехода из почвы в растения. Так, по данным работы [40], при обработке почв дисковыми боронами значительное количество <sup>137</sup>Cs (84–87%) сосредоточено в верхнем слое почвы (0–15 см), где расположена основная часть корневой системы растений. Глубокая безотвальная обработка почвы (на глубину 40–60 см) удаляет за пределы корнеобитаемого слоя (0–20 см) от 25 до 70% радионуклидов, находящихся в почве.

К недостаткам данного метода реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, путем перераспределения радионуклидов из корнеобитаемого слоя почвы вниз по почвенному профилю относятся следующие: во-первых, интенсификация миграции радионуклидов вниз по почвенному профилю ускоряет вероятность их попадания в грунтовые воды (при высоком залегании грунтовых вод); во-вторых, существенно снижается плодородие данных почв, что значительно ограничивает возможность их дальнейшего практического использования. К достоинствам данного способа следует отнести простоту его осуществления, высокую эффективность и низкие финансовые затраты.

Физический метод (удаление плодородного слоя почвы) был использован при ликвидации последствий ряда радиационных аварий с выбросом в окружающую среду радиоактивных веществ и преимущественно на небольших (локальных) участках. Так, в Испании (1966 г.) после крушения американского самолета с ядерными боеголовками на борту реабилитации (деактивации) подвергнута территория площадью 2,6 км<sup>2</sup>, загрязненная <sup>239</sup>Pu [6]. Контейнеры с загрязненной почвой вывезены в США. В Гойании (Бразилия, 1987 г.) после радиационного инцидента данным методом очищена площадь с уровнем загрязнения по <sup>137</sup>Cs свыше 37 кБк/м<sup>2</sup>, а емкости с загрязненной почвой складированы на охраняемой территории [13].

#### 1.4.2 Химический метод реабилитации почв

Реабилитация загрязненных радионуклидами почв может осуществляться как за счет естественных процессов, протекающих без вмешательства человека (естественный радиоактивный распад, фиксация РН компонентами почвы, вынос РН за пределы корнеобитаемого слоя почвы с атмосферными осадками), так и с использованием специальных методов (химические, физико-химические и биологические).

Следует отметить, что вышеперечисленные методы реабилитации почв являются взаимодополняющими, а соотношение интенсивности использования каждого отдельно взятого метода определяется его относительной эффективностью применения при реабилитации определенного типа почвы.

Химический метод реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, основывается как на промывке почвы специальными реагентами для выщелачивания РН из корнеобитаемого слоя, так и на переводе РН в почвах в более труднодоступные для усвоения растениями формы за счет внесения в них различных химических веществ и реагентов (минеральные и органические удобрения, извести в кислые почвы, сапропели, сорбенты и т.д.).

Теоретической основой применения химического метода для реабилитации почв, загрязненных РН, является предположение о возможности интенсификации процессов естественной реабилитации почв (вынос РН за пределы корневого объема почвы и их фиксация) за счет использования определенных химических веществ и реагентов.

В работах [41, 42] показано, что для хорошо окультуренных почв (сельскохозяйственные почвы) можно использовать коэффициент выщелачивания для определения эффективности различных реагентов (минеральные и органические кислоты, солевые растворы), который определяется следующим образом:

$$S_B = \left[ \frac{v_B}{h(\rho K_d + \theta)} \right] \cdot t, \quad (1.1)$$

где  $S_B$  – коэффициент выщелачивания;

$v_B$  – скорость фильтрации воды, м/с;

$h$  – толщина почвенного горизонта, м;

$\rho$  – средняя плотность почвы, кг/м<sup>3</sup>;

$\theta$  – объемная доля воды в слое взаимодействия;

$K_d$  – эффективный коэффициент распределения в системе почва – почвенный раствор, л/кг;

$t$  – время, прошедшее после начала промывки, с.

Анализ выражения (1.1) показывает, что выщелачивание радионуклидов с высоким значением  $K_d$  в почве (например, <sup>137</sup>Cs) с помощью реагентов будет представлять определенные трудности.

Основная сложность перевода радионуклида <sup>137</sup>Cs из загрязненной почвы в промывной раствор связана с его особенностью прочно фиксироваться отдельными пороодообразующими минералами. Прочность фиксации определяется различными факторами: гранулометрическим и минералогическим составом почвы, наличием органических соединений, содержанием влаги, периодом времени от момента загрязнения и др. Наиболее прочно <sup>137</sup>Cs сорбируется глинистыми минералами, слюдами и гидрослюдами [43, 44].

Согласно данным работ [45, 46] реабилитация загрязненных РН почв химическим методом (путем выщелачивания из них РН различными реагентами (кислоты, щелочи, соли) за пределы корнеобитаемого слоя) малоэффективна. Так, в работе [46] показано, что необходимым условием перехода <sup>137</sup>Cs в жидкую фазу является обработка почвы смешанным составом реагентов соляной кислоты и солей аммония. По эффективности вытеснения <sup>137</sup>Cs из почвы катионы располагаются в ряд  $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$ .

Существенное значение при выщелачивании <sup>137</sup>Cs из почвы имеет кислотность раствора. Приемлемые для практического использования величины извлечения радионуклида <sup>137</sup>Cs из почвы на уровне 20% и более находятся в области рН = 1. Проведение процесса выщелачивания <sup>137</sup>Cs из дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы в три стадии путем ее обработки 0,1 моль/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в солянокислой среде при рН = 1 позволило извлечь около 40% находящегося в ней <sup>137</sup>Cs. Следует отметить, что при такой обработке почвы происходит частичное разрушение структуры алюмосиликатов, о чем свидетельствует некоторое уменьшение интенсивности полосы поглощения кремнийкислородных тетраэдров при 1040 см<sup>-1</sup> [46].

Недостатками химического метода реабилитации почв, загрязненных РН, путем их выщелачивания из корнеобитаемого объема почвы с использованием

химических реагентов являются следующие: интенсификация миграции РН вниз по почвенному профилю, что ускоряет вероятность их попадания в грунтовые воды (при высоком уровне их залегания), а также используемых химических реагентов; существенное снижение естественного плодородия почвы за счет использования кислых промывочных растворов, что существенно ограничивает возможность его практического применения; неудовлетворительная степень извлечения из почвы РН в промывной раствор; значительный расход химических реагентов и их высокая стоимость.

К достоинствам данного метода следует отнести простоту его практической реализации.

Процессом, приводящим к полному исключению РН из почвы, является их радиоактивный распад, скорость которого не может быть изменена. В этой связи авторы работ [37, 47] констатируют, что перспективным методом предотвращения поступления РН в биогеохимические цепи является такой метод, который обеспечит замедление процессов геохимической миграции радионуклидов до скоростей, сравнимых со скоростью радиоактивного распада.

Согласно данным работы [31] скорость фиксации  $^{137}\text{Cs}$  отдельными компонентами почв превышает скорость радиоактивного распада в 10–15 раз. На основании вышеперечисленного, химический метод реабилитации почв, загрязненных РН, основанный на переводе (фиксации) РН в почвах в более труднодоступное для усвоения растениями состояние с помощью внесения в них химических веществ, является наиболее перспективным.

Среди техногенных радионуклидов экологически опасными и наиболее значимыми при рассмотрении долговременных последствий радиоактивного загрязнения почв являются радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Биологическая опасность радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  определяется следующими факторами: высоким выходом при делении, длительным периодом полураспада (около 30 лет) и высокой миграционной подвижностью в почвах. В значительной степени вариабельность форм РН и их биологическая доступность определяется физико-химическими свойствами почв. В зависимости от свойств почв содержание обменной формы радионуклидов варьируется в пределах от 9 до 40% для  $^{137}\text{Cs}$  и от 64 до 93% для  $^{90}\text{Sr}$  [48].

Согласно имеющимся литературным данным [49] при фиксации  $^{137}\text{Cs}$  в кристаллической решетке глинистых минералов решающую роль играет изоморфное замещение, а  $^{90}\text{Sr}$  – изоморфное замещение в минералах, содержащих кальций и магний (кальцит и известняк ( $\text{CaCO}_3$ ), гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) и доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ).

На состояние и закрепление  $^{90}\text{Sr}$  в почвенно-поглощающем комплексе большое влияние оказывает состав минеральной части почв. Радионуклид  $^{90}\text{Sr}$  более прочно закрепляется в почвах с высоким содержанием илистых частиц.



Глинистыми минералами почв может быть сорбировано до 99% данного радионуклида.  $^{90}\text{Sr}$  более предпочтительно сорбируется такими минералами, как асканит, бентонит, вермикулит, флогопит и гумбрин. Минералами группы монтмориллонита поглощается до 92–99,9%  $^{90}\text{Sr}$  [48].

Проведенными ранее исследованиями установлено, что имеет место быстрое взаимодействие радионуклидов с почвами и включение их в миграционные процессы, протекающие в почвенном покрове. Переход радионуклидов из почвы в растения является результатом действия почвенно-химического и биологического процессов. Поэтому применение химических веществ, способных связывать радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почве, позволяет минимизировать их переход из почвы в растения.

В таблице 1.8 приведены усредненные показатели эффективности применения химических веществ по снижению накопления радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в продукции растениеводства в производственных условиях [49].

Анализ данных таблицы 1.8 показывает, что для снижения перехода РН из почвы в растения наиболее перспективным методом реабилитации является комплексное применение химических веществ (органические и минеральные удобрения) и сапропелей. Химический метод, основанный на внесении в загрязненную почву повышенных доз калийных удобрений и доломитовой муки с целью уменьшения содержания радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в сельскохозяйственных растениях, внесен во многие, в том числе международные, рекомендации [56] и практические руководства по ведению сельского хозяйства на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению [57, 58].

Теоретической базой, обосновывающей применение различных агромериторантов (почвенных добавок) для повышения сорбционных свойств почв, фиксации  $^{137}\text{Cs}$  почвами и снижения перехода данного радионуклида из почвы в растения, является теория селективной сорбции [43]. Профессор А. Кремерс с сотрудниками [59–61] разработал метод определения количественных характеристик селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  в почвах. При этом ионообменные сорбционные места для радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  подразделяются на три основных типа по степени селективности:

- 1) неселективные сорбционные места (Regular Exchange Sites, RES), расположенные на поверхности твердой фазы почв;
- 2) сорбционные центры (Frayed Edge Sites, FES), расположенные между слоями кристаллической решетки в области их расширенных концов;
- 3) центры особо высокой селективности (High Affinity Sites, HAS), расположенные в глубине межпакетного пространства кристаллических решеток минералов [59–61].

Таблица 1.8 – Показатели эффективности применения химических веществ для снижения накопления радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в продукции растениеводства [49]

Наименование мероприятия	Характеристика воздействия на свойства почвы	Показатели снижения содержания радионуклидов в растениях
Известкование	Снижение кислотности, насыщение почвенно-поглощающего комплекса кальцием	1,5–2 раза
Внесение повышенных доз фосфорных и калийных удобрений	Снижение кислотности, увеличение содержания катионов калия, изменение степени насыщенности основаниями	1,5–2 раза
Внесение органических удобрений	Увеличение содержания гумуса и емкости обмена	1,5–2,5 раза
Применение глинистых минералов	Увеличение сорбционной способности почв и конкурентного влияния выделенных в почвенный раствор катионов $\text{K}^+$ и $\text{Ca}^+$	1,5–3 раза (на песчаных почвах, на др. типах почв эффект отсутствовал)
Применение сапропелей [50–55]	Снижение кислотности, увеличение содержания гумуса, емкости обмена, повышение емкости катионного обмена	2–6 раз
Комплексное применение различных видов мелиорантов	Снижение кислотности почв, увеличение содержания гумуса, степени насыщенности основаниями, содержания $\text{K}^+$ и $\text{Ca}^+$	До 5 раз

Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в системе фаз почвы твердая – жидкая может быть количественно охарактеризовано в терминах потенциала селективной сорбции (Radiocaesium Interception Potential, RIP) и концентрации конкурирующих ионов в почвенном растворе. Агрегированный параметр RIP, характеризующий способность твердой фазы почв селективно и обратимо сорбировать  $^{137}\text{Cs}$ , представляет собой произведение емкости расположенных в краевых клиновидных областях кристаллической решетки слоистых минералов высокоспецифических центров сорбции (FES) и коэффициента селективности  $\text{Cs}^+$  по отношению к другим одновалентным катионам ( $\text{M}^+$ ) при их сорбции на FES, т. е.  $K_c^{\text{FES}}(\text{Cs}/\text{M})$  [43].

Применив закон действующих масс к ионообменному процессу  $\text{Cs}^+ + \text{K}^+ - \text{FES} \leftrightarrow \text{Cs}^+ - \text{FES} + \text{K}^+$ , получим уравнение соответствующего коэффициента селективности [43]:

$$K_c^{\text{FES}}(\text{Cs}/\text{K}) = \frac{Z_{\text{Cs}}^{\text{FES}} \cdot [\text{K}^+]_{\text{B}}}{Z_{\text{K}}^{\text{FES}} \cdot [\text{Cs}^+]_{\text{B}}}, \quad (1.2)$$

где  $Z_{\text{K}}^{\text{FES}}$  и  $Z_{\text{Cs}}^{\text{FES}}$  – эквивалентная доля  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  на FES;

$[\text{K}^+]_{\text{B}}$  и  $[\text{Cs}^+]_{\text{B}}$  – эквивалентная концентрация катионов в равновесном растворе, мэкв/л.

При очень низкой концентрации  $\text{Cs}^+$  в растворе  $Z_{\text{K}}^{\text{FES}} \rightarrow 1$ .

Принимая во внимание, что

$$\frac{Z_{\text{Cs}}^{\text{FES}}}{[\text{Cs}^+]_{\text{B}}} = \frac{[\text{Cs}^+]_{\text{TB}}}{[\text{K}^+]_{\text{TB}} + [\text{Cs}^+]_{\text{TB}}} \cdot \frac{1}{[\text{Cs}^+]_{\text{B}}}, \quad (1.3)$$

$$K_d^{\text{FES}}(\text{Cs}) = \frac{[\text{Cs}^+]_{\text{TB}}}{[\text{Cs}^+]_{\text{B}}}, \quad (1.4)$$

а  $[\text{K}^+]_{\text{TB}} + [\text{Cs}^+]_{\text{TB}} = [\text{FES}]$ , из уравнений (1.2)–(1.4) следует:

$$\text{RIP} = K_c^{\text{FES}}(\text{Cs}/\text{K}) \cdot [\text{FES}] \quad (1.5)$$

или

$$\text{RIP} = K_d^{\text{FES}}(\text{Cs}) \cdot [\text{K}^+]_{\text{B}}. \quad (1.6)$$

RIP является интегральным показателем потенциальной способности почв сорбировать и фиксировать  $^{137}\text{Cs}$ , что позволяет применять данный показатель в качестве характеристики почвы, с одной стороны, и для оценки пере-

хода радионуклида из почвы в растение – с другой. Важным условием использования RIP является очень низкая концентрация элемента в почве и равновесном растворе, что хорошо соблюдается по отношению к такому химическому элементу, как цезий. Потенциал связывания радиоцезия является постоянной величиной для природного вещества или материала (сорбент, почва) и характеризует его способность селективно и обратимо сорбировать цезий, а на его основе можно оценить величину обменного коэффициента распределения радиоцезия. В природных условиях обычно имеют дело с двумя конкурирующими с цезием катионами –  $K^+$  и  $NH_4^+$ .

Энергетическая неоднородность мест связывания позволяет объяснить специфичность сорбции  $Cs^+$ . Лишь  $^{137}Cs$ , сорбированный на RES, сохраняет способность легко обмениваться на другие катионы почвенного раствора. При размещении на FES затруднен обмен  $^{137}Cs$  на  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  и  $Na^+$ , а ионы  $K^+$  и  $NH_4^+$ , при достаточно высоких концентрациях в растворе, способны вытеснять  $^{137}Cs$  с данных сорбционных мест [43].

Хорошо известно, что по своим физико-химическим характеристикам (ионный радиус и энергия дегидратации) ионы  $Cs^+$  лучше, чем ионы  $K^+$ , подходят для фиксации в гексагональных пустотах кристаллических решеток минералов. В связи с этим фиксация  $^{137}Cs$  в гексагональных ячейках межпакетного пространства кристаллических решеток минералов делает его обмен на другие катионы и переход в почвенный раствор практически невозможным.

Процесс фиксации ионов  $Cs^+$  на HAS контролируется диффузией, поэтому протекает с невысокой скоростью. Способностью к селективной сорбции и фиксации  $^{137}Cs$  обладают следующие слоистые минералы: иллит, вермикулит, монтмориллонит с кристаллической решеткой типа 2 : 1 [61–63], которые присутствуют в почвах. Еще одним из процессов фиксации (более быстрым) по сравнению с диффузией является индуцированное схлопывание краевых областей межпакетных пространств слоистых глинистых минералов. Так, если на селективных центрах в глубине клиновидной зоны кристаллических решеток слоистых минералов сорбируется достаточное количество ионов  $K^+$ , то отрицательный заряд на внутренних поверхностях нейтрализуется, силы отталкивания уменьшаются, и происходит схлопывание соседних слоев – коллапс [64].

В результате коллапса межпакетного пространства часть обменно-связанных одновалентных ионов становится менее доступной для ионного обмена и теряет способность легко переходить в почвенный раствор. Ионы  $K^+$ , индуцирующие коллапс, вызывают собственную иммобилизацию, но одновременно теряют способность к обмену на другие катионы и  $^{137}Cs$ , сорбированный в клиновидной зоне и межпакетном пространстве кристаллической решетки частиц слоистых глинистых минералов.

Известно, что при сорбции  $^{137}\text{Cs}$  решающую роль играет изоморфное замещение в кристаллической решетке глинистых минералов, тогда как для  $^{90}\text{Sr}$  существенное значение имеет изоморфное замещение в минералах, содержащих кальций и магний – кальцит и известняк, гипс, доломит. Поскольку преобладающим механизмом поглощения  $^{90}\text{Sr}$  твердой фазой почв является ионный обмен, аналогично адсорбции стабильного Sr и Ca, то сорбция  $^{90}\text{Sr}$  твердой фазой почв зависит от присутствия макроконцентраций катионов в растворе. Большая часть  $^{90}\text{Sr}$  (60–90%) находится в почве в обменной форме [21, 42, 43, 49].

На поведение  $^{90}\text{Sr}$  существенное влияние оказывает органическое вещество почвы. Распределение и миграция  $^{90}\text{Sr}$  в почвах в значительной степени определяется количеством и качественным составом почвенного гумуса [13, 22, 54]. Радионуклид  $^{90}\text{Sr}$  присутствует в почвах, в основном в форме сложных комплексов, в состав которых входят также Ca, Fe и Al, а не в виде различных соединений с органическими веществами неспецифической природы и собственно гумусовыми кислотами [22, 49].

К достоинствам химического метода реабилитации почв, загрязненных РН, основанного на переводе РН в более труднодоступное для усвоения растениями состояние за счет внесения в них химических веществ, относятся следующие: простота практической реализации метода; повышение плодородия и продуктивности почвы; возможность применения на большой площади, что способствует значительному снижению содержания РН в растениях. К недостаткам данного метода следует отнести высокую зависимость его эффективности от типа почвы и ее свойств (кислотность и др.), содержания калия в почве, а также значительный срок окупаемости финансовых затрат.

Химический метод (перевод РН в труднодоступное для усвоения растениями состояние с помощью химических веществ) был использован на практике для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами в результате испытаний ядерного оружия (атолл Бикини) и аварии на Чернобыльской АЭС.

#### **1.4.2.1 Физико-химический метод дезактивации (реабилитации) почв.**

Физико-химический метод дезактивации (реабилитации) предусматривает сочетание физического метода и последующее применение химического метода с использованием различных видов химических веществ и реагентов. В основе большинства существующих методов физико-химической реабилитации почв лежат методы очистки почвы от радионуклидов с извлечением загрязненной фракции почвы и ее дальнейшей обработкой химическими реагентами.

Научные исследования по определению возможности дезактивации грунтов (почв) Чернобыльской зоны физико-химическими методами сепарации были выполнены в России (ВНИИХТ, г. Москва) на 10 образцах загрязненных радионуклидами почв [64]. Лабораторные исследования по изучению возможно-

сти применения обогатительных методов для дезактивации грунтов (почв) от радионуклидов показали, что наилучшие результаты получены при дезинтеграции грунта в воде, рассеиве на ситах с последующей классификацией продуктов рассеива на гидроциклоне по классу 40 мкм. При рассеиве на ситах почти половина содержащихся в почве радионуклидов концентрируется в самом мелкодисперсном классе их гранулометрического состава 40 мкм (при выходе 10% от объема исходного грунта). Установлено, что при разделении фракций почв на пески и шламы (гумусовая фракция) в гидроциклоне радиоактивность грунта (почвы) значительно снижается. Так, активность очищенного песка при выходе до 90% уменьшается в 10–12 раз (по сравнению с активностью исходного образца), т. е. снижается до приемлемого уровня, что позволяет складировать данную дезактивированную фракцию (песок) прямо на дезактивируемом (обрабатываемом) участке. Гумусовая фракция после проведения ряда подготовительных операций (обезвоживание, прессование, гранулирование, сжигание) подлежит захоронению [65, 66]. На основании выполненных исследований разработаны технологическая схема и опытная установка для дезактивации загрязненных радионуклидами почв, с использованием принципа фракционирования почв и грунтов по размеру почвенных частиц (т. е. по их гранулометрическому составу) [65, 66]. При этом следует отметить, что наиболее сложной в техническом плане частью дезактивации (реабилитации) почв данным методом является химическая обработка тонкодисперсной фракции почвы с целью сохранения почвенного плодородия и, прежде всего, свойств верхнего гумусового горизонта.

В работе [67] приведены результаты по практическому применению геотехнологического способа реабилитации почв с использованием химической промывки (выборочное орошение) загрязненных радионуклидами участков почв г. Новозыбкова Брянской области различными химическими реагентами (мочевина, бикорбанат аммония и др. комплексоны) с целью удаления радионуклидов из поверхностного слоя почвы в нижерасположенные почвенные горизонты в количестве, соизмеримом с показателями сорбционных свойств подстилающих пород. Учитывая, что химическая связь радионуклидов с минеральной частью почв представлена достаточно сложным почвенно-химическим комплексом и отсутствуют экологически безопасные составы дезактивирующих реагентов для удаления радионуклидов в нижерасположенные горизонты почвы, применение данного метода для реабилитации сельскохозяйственных почв республики достаточно проблематично [67].

Данный метод реабилитации почв может быть использован для реабилитации небольших загрязненных участков, относящихся к социальным объектам (детские сады, школы, санитарно-защитные и парковые зоны и др.), имеющих высокий уровень радиоактивного загрязнения.

Авторы указывают, что для реабилитации загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почв целесообразно использовать технологии промывки почв и методы, предусматривающие сохранение их естественной структуры и плодородия [67].

Во ВНИИНМ им. А. А. Бочвара разработана установка для очистки грунта (почвы) от радионуклидов, основанная на принципе гидроклассификации почвы. Аппаратно-технологическая схема установки включает в себя следующие операции: приготовление пульпы, две стадии гидроклассификации (75 и 34 мкм), флокуляцию, центрофугирование осадка и очистку оборотной воды [68].

В результате анализа имеющегося в России опыта по реабилитации почв, загрязненных радионуклидами в результате аварии на ЧАЭС, установлено, что одним из перспективных направлений реабилитации является дезактивация верхнего плодородного слоя почвы непосредственно на рекультивируемой местности с помощью модульных установок дезактивации [69]. На основании исследований по использованию гравитационных методов для дезактивации почв, загрязненных радионуклидами, разработана технологическая схема и опытная установка для дезактивации почв. Отмечается, что эффективность выделения радионуклидов из плодородных почв России зависит от характера загрязнения, типа почвы, содержания, структуры и свойств органического вещества.

В работе [70] приведены результаты лабораторных и экспериментальных исследований по разработке электрокинетической технологии очистки суглинистых и глинистых грунтов (почв) от радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$ . В результате исследований установлено, что электрокинетический процесс дезактивации грунтов (почв) состоит из трех стадий:

- 1) закисление грунта и перевод радионуклида в подвижное состояние;
- 2) интенсивное извлечение  $^{137}\text{Cs}$ ;
- 3) замедленное извлечение прочносвязанного  $^{137}\text{Cs}$  [70].

Наиболее эффективным десорбирующим реагентом при электрокинетической очистке грунтов (почв) от радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  является раствор азотной кислоты с нитратом аммония, оптимальным составом реагента является  $1\text{M HNO}_3 + 1\text{M NH}_3\text{NO}_3$ , применение которого позволяет обеспечить очистку грунта от  $^{137}\text{Cs}$  на 80–85%. Установлено, что внесение в грунт (почву) фторида аммония с целью интенсификации процесса очистки от радионуклидов позволяет повысить степень извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из почвы до 95–98% при одновременном увеличении скорости очистки в 1,5–2 раза. Автором работы [70] на основе экспериментальных исследований констатируется, что существует возможность глубокой очистки (более 95%) электрокинетическим методом суглинистых почв и грунтов, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$ .

Выполненный на МосНПО «Радон» комплексный анализ результатов по применению электрокинетических методов для очистки грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов свидетельствует о перспективности применения данных методов для очистки от радионуклидов локальных участков с высоким уровнем загрязнения [71].

Предложенный в работе [72] метод дезактивации грунтов, предусматривающий снятие загрязненного радионуклидами или тяжелыми металлами грунта, добавление в него в количестве 25–35% химических реагентов (известь, оксиды железа и алюминия) и дальнейшую термическую обработку данной массы, позволяет получить волокна размером 5–40 мкм, которые в дальнейшем можно использовать в качестве добавки в портландцемент (в количестве 10–70% от его массы). Данная технология в 1,2–8 раз дешевле по сравнению с существующими технологиями захоронения радиоактивных отходов [72].

К достоинствам данного метода следует отнести его высокую эффективность. Однако во многих случаях необходимость переработки и утилизации больших объемов твердых и жидких радиоактивных отходов, образовавшихся в результате применения данного метода, делает его экономически нецелесообразным при проведении дезактивации (реабилитации) больших площадей почв, загрязненных радионуклидами.

Недостатками данного метода реабилитации (дезактивации) почв являются: техническая сложность метода, разрушение естественной структуры гумусового горизонта, образование больших объемов радиоактивных отходов и значительные финансовые затраты на их переработку и безопасное захоронение, а также большие финансовые затраты на восстановление естественного плодородия почвенного (гумусового) горизонта почвы.

Вышеприведенные факторы делают данный метод реабилитации почв неприемлемым для проведения реабилитации больших площадей сельскохозяйственных почв Беларуси, имеющих в основном низкий уровень радиоактивного загрязнения.

### **1.4.3 Биологический метод реабилитации почв**

Согласно результатам исследований [13, 73], выполненных после аварии на ЧАЭС значительная роль в улучшении радиэкологической обстановки на загрязненных радионуклидами территориях принадлежит природным процессам и явлениям, включая фиксацию радионуклидов почвами и другими компонентами окружающей среды.

Природные биохимические процессы во многом определяют естественную динамику и механизмы взаимодействия радионуклидов с почвой и измене-



ние их биологической подвижности и доступности растениям. Полученные результаты свидетельствуют, что за прошедший после аварии на Чернобыльской АЭС период миграция радиоцезия в сельскохозяйственную продукцию снизилась более чем в 10 раз [13, 73]. По экспертной оценке, около 50% этого снижения обусловлено проведением контрмер, а около 45% приходится на имеющие место факторы естественного распада и фиксацию  $^{137}\text{Cs}$  почвами.

Биологическая реабилитация загрязненных радионуклидами почв может происходить и осуществляться с использованием различных методов и подходов: 1) за счет естественных процессов (естественный радиоактивный распад, смыл радионуклидов, фиксация радионуклидов компонентами почвы); 2) с использованием специальных агротехнических и агрохимических приемов (фиксация радионуклидов, внесение извести, удобрений и агромелиорантов почв и т. д.) [74].

***Естественная реабилитация.*** Учитывая масштабы радиоактивного загрязнения окружающей среды, имеющие место в результате аварии на ЧАЭС, вполне очевидно, что по экономическим, организационно-техническим и экологическим причинам невозможно выполнить реабилитацию (деактивацию) загрязненных почв и территорий Беларуси, Украины и России в полном объеме, и поэтому весьма существенным фактором реабилитации загрязненных радионуклидами почв и территорий являются процессы естественного распада радионуклидов [75]. Под термином «самоочистка» природного ландшафта обычно понимают естественный процесс вывода миграционно-подвижных форм радионуклидов из геохимических процессов, и при этом рассматривается несколько факторов способствующих данному процессу:

- 1) естественный радиоактивный распад;
- 2) вынос радионуклидов за пределы природного ландшафта или системы;
- 3) наличие условий и способность компонентов окружающей среды к долговременной фиксации радионуклидов.

Как видно, два последних фактора тесно связаны с процессами миграции радионуклидов, обусловленными природными явлениями (ветровой перенос, смыл атмосферными осадками, внутрипочвенная миграция и др.).

Общеизвестно, что основным фактором, полностью исключаящим наличие радионуклидов и их дальнейшую миграцию в окружающей среде, является естественный радиоактивный распад, скорость которого не может быть изменена. Учитывая данное обстоятельство, ряд исследователей считают, что единственным безопасным способом предотвращения поступления радионуклидов в геохимические и биологические цепи является замедление миграции радионуклидов в объектах окружающей среды до скоростей, сравнимых со скоростью их естественного распада [75]. При этом авторы работы [76] полагают, что при разработке способов и технологий реабилитации загрязненных радио-

нуклидами почв и территорий весьма важно иметь кратко- и долгосрочный прогнозы возможного самоочищения данных территорий. Ряд авторов считают, что основной путь исключения  $^{137}\text{Cs}$  из трофических цепей должен предполагать иммобилизацию (фиксацию) радиоцезия почвенно-поглощающим комплексом, которая в естественных природных условиях происходит в 4–60 раз быстрее, чем радиоактивный распад. Однако известно, что миграция радионуклидов происходит более чем в 10 раз медленнее, чем радиоактивный распад [47].

В результате экспериментальных исследований авторами работы [76] были установлены кинетические параметры основных геохимических процессов, определяющих динамику самоочищения наземной биосферы от основных дозобразующих техногенных радионуклидов: вынос за пределы почвенного покрова, ландшафта и иммобилизация почвами. Полученные в работе [77] результаты, характеризующие различную направленность процессов содержания мобильных форм  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвах, позднее подтверждены исследованиями динамики усвоения радионуклидов корнями растениями. Кроме того, установлена зависимость динамики биологического поглощения от скорости трансформации радионуклидов, которая начинается с момента поступления радиоактивных выпадений на поверхность почвы и/или ландшафта.

При сопоставлении роли ядерно-физических и геохимических процессов в самоочищении природных экосистем установлено, что скорость иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  отдельными компонентами природных экосистем превышает скорость радиоактивного распада в 10–15 раз. Исследованиями подтверждено, что образование фиксированных форм  $^{137}\text{Cs}$  в результате взаимодействия данного радионуклида с различными компонентами почвы явилось основным фактором естественной деконтаминации растительного покрова и трофических цепей [77].

Основными достоинствами способа естественной реабилитации загрязненных радионуклидами почв являются следующие факторы: сохранение естественной структуры и плодородия почв и отсутствие финансовых затрат на проведение их реабилитации.

Недостатками данного метода реабилитации почв являются: длительность процесса естественной реабилитации почв, невозможность ведения сельскохозяйственного производства на загрязненных радионуклидами почвах и последующие значительные финансовые затраты на восстановление хозяйственной деятельности на данных территориях.

**Фитореабилитация.** Способность растений к накоплению радионуклидов (РН) из почв дает основание высказать предположения о возможности их фитореабилитации (фитомелиорация, фитодезактивация). Фитомелиорацией

почв принято считать биологическое очищение почв от РН за счет сбора и удаления полученной фитомассы (урожая) [78].

В отношении РН эффективность фитомелиорации загрязненных почв целесообразно оценивать, сравнивая их накопление растениями и последующее отчуждение фитомассы с убылью количества РН за счет радиоактивного распада. Вынос радионуклидов из почвы с урожаем растений ( $A_{\text{вын}}$ ) зависит от свойств почвы, растений и самих радионуклидов. Годовой вынос радионуклидов ( $A_{\text{вын}}$ ) тем выше, чем выше урожай растений, и зависит от полученной массы ( $M_p$ , ц/га) и концентрации ( $C_p$ , Бк/кг) в них радионуклида:

$$A_{\text{вын}} = C_p \cdot M_p. \quad (1.7)$$

В связи с этим, основным направлением разработок пассивной технологии фитореабилитации загрязненных радионуклидами почв является поиск высокопродуктивных растений – аккумуляторов одного или нескольких радионуклидов. Индуцируемая или стимулируемая технология фитореабилитации подразумевает применение эффекторов – веществ, способствующих увеличению миграции (перехода) радионуклидов из почвы в растения. Как показано в работе [79], для фитомелиорации почв лучше использовать специально подобранные виды сельскохозяйственных растений, чем растения – гипераккумуляторы из числа диких видов, таких, как ярутка синеватая, бурачок стенный, резуха Галлера и др. При этом растения, используемые для очистки почвы от радионуклидов, должны обладать высокой скоростью роста и иметь большую надземную массу, глубокую корневую систему, высокую устойчивость к болезням и вредителям, быть приемлемыми для уборки выращенной массы с использованием существующих способов и технологий. Однако, соблюдение вышечисленных условий трудно обеспечить на практике.

Проведем теоретическую оценку скорости очищения почвы от радионуклидов в результате проведения фитореабилитации. Известно, что для описания перехода радионуклидов из почвы в растения используют коэффициент накопления (КН), равный отношению его концентрации в растении ( $C_p$ , Бк/кг) и почве ( $C_n$ , Бк/кг) на сухое вещество:

$$\text{КН} = \frac{C_p}{C_n}. \quad (1.8)$$

В работе [79] показано, что между запасом радионуклида в почве ( $A_{\text{зап}}$ , Бк/кг) и ежегодным выносом его из почвы растениями ( $A_{\text{вын}}$ , Бк/кг) существует линейная зависимость

$$A_{\text{вын}} = \delta A_{\text{зап}}, \quad (1.9)$$

где  $\delta$  – коэффициент пропорциональности,  $\text{год}^{-1}$ .

Коэффициент ( $\delta$ ) является важным экологическим параметром, который характеризует значение относительной скорости выноса радионуклида из почвы. Используя уравнения (1.8) и (1.9) и представляя значения  $A_{\text{вын}}$  и  $A_{\text{зап}}$  как произведение концентрации радионуклида в растении и почве на массу урожая и почвы соответственно, получим

$$A_{\text{вын}} = C_{\text{р}} \cdot M_{\text{р}}, \quad (1.10)$$

$$A_{\text{зап}} = C_{\text{п}} M_{\text{п}}, \quad (1.11)$$

$$\delta = \frac{A_{\text{вын}}}{A_{\text{зап}}} = \frac{C_{\text{р}} M_{\text{р}}}{C_{\text{п}} M_{\text{п}}} = \frac{C_{\text{р}}}{C_{\text{п}}} \cdot \frac{M_{\text{р}}}{M_{\text{п}}} = \text{КН} \cdot \frac{M_{\text{р}}}{M_{\text{п}}}, \quad (1.12)$$

где  $\delta$  – скорость выноса радионуклидов из почвы;

$M_{\text{р}}$  – масса урожая растений с 1 га;

$M_{\text{п}}$  – масса 1 га почвы.

Как видно из полученного выражения, относительная скорость выноса радионуклидов из почвы линейно зависит от произведения КН и  $M_{\text{р}}$ , а не каждого из сомножителей отдельно.

Следует отметить, что увеличение относительной скорости выноса радионуклидов за счет массы урожая – экологически более приемлемый вариант фитореабилитации, чем использование различных приемов увеличения коэффициента накопления.

Коэффициент накопления (КН) зависит от свойств почв, растений и типа радионуклида. Максимальное накопление радионуклидов наблюдается на легких по гранулометрическому составу дерново-подзолистых почвах (песчаные и супесчаные) [78]. Для фитореабилитации почв целесообразно использовать растения, формирующие за вегетационный период большую растительную массу (порядка 500–1000 ц/га), такие, как горец сахалинский, топинамбур, амарант и др., а также растения, дающие более одного урожая в год (травы).

Эффективность фитореабилитации почв при загрязнении  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  прямо пропорциональна коэффициентам накопления растениями этих РН (по данным работы [13] они колеблются и составляют соответственно 0,02–12 и 0,02–1,1) и запасам фитомассы. Следует отметить, что масса 1 га дерново-подзолистой почвы с плотностью  $\rho = 1300 \text{ кг/м}^3$  и толщиной пахотного слоя 0,2 м составляет около 2600 т.

Согласно расчетам, приведенным в работе [80], максимальный ежегодный вынос  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  с фитомассой растений может составлять 0,83 и 0,083% от их содержания в почве. В случае экстримально возможной ситуации – с близкими к максимальным значениям вышеприведенных показателей в полевых условиях (коэффициенты накопления для  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  равны 1,5 и 0,2; запас воздушно-сухой фитомассы – 30 т/га), растениями ежегодно будет выноситься из дерново-подзолистой почвы данных радионуклидов в количестве 1,73 и 0,23% соответственно (от их общего содержания в почве). В то же время радиоактивный распад  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  позволяет обеспечить убыль данных РН в почвах на 2,35 и 2,27% соответственно от их содержания в почве.

Согласно оценочным данным, для дерново-подзолистых супесчаных почв убыль количества радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в данных типах почв за счет радиоактивного распада выше в 1,4–2,8 и 11,4–27,4 раза соответственно, чем вследствие проведения фитомелиорации. С другой стороны, при фитомелиорации почв проблемой может быть использование полученной растительной массы, содержащей радионуклиды. Она может оказаться не только не пригодной для применения в технических целях по радиоэкологическим нормативам, но и потребовать обращения с ней как с радиоактивными отходами [13].

Как следует из вышеизложенного, фитореабилитация почв Беларуси, загрязненных радионуклидами  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , данным методом является неэффективной.

Ранее экспертами МАГАТЭ при анализе различных методов реабилитации, которые можно было бы применить для реабилитации загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  почв атолла Бикини, с учетом масштаба, сроков и финансовых затрат, также пришли к аналогичному выводу о том, что использование для данных целей метода фитореабилитации нецелесообразно [3].

## **1.5 Оценка возможности использования различных методов для реабилитации (дезактивации) почв, загрязненных радионуклидами в результате аварии на Чернобыльской АЭС**

Техническая сложность и особенности проведения реабилитации (дезактивации) загрязненных радионуклидами почв ввиду их разнообразия, высокая стоимость (десятки миллиардов долларов) проведения данных работ требуют использования методов, которые позволят минимизировать финансовые затраты и одновременно добиться их максимальной эффективности.

Как показано в работе [69], основной целью реабилитационных (дезактивационных) работ является решение следующих основных задач:

- 1) снижение уровня облучения населения, проживающего на загрязненных территориях;
- 2) предотвращение дальнейшего распространения радионуклидов по биологическим цепям;
- 3) возвращение загрязненных радионуклидами почв в хозяйственный оборот;
- 4) концентрирование радиоактивных веществ в минимально возможном объеме, что позволит снизить финансовые затраты на их переработку, хранение и захоронение.

Оценку возможности использования различных методов (физический, физико-химический, химический и биологический) для реабилитации (дезактивации) загрязненных радионуклидами почв проводили с учетом следующих показателей:

- а) масштаб радиоактивного загрязнения;
- б) возможность хозяйственного использования загрязненных почв (и/или сроков предполагаемого возврата загрязненных почв в хозяйственный оборот);
- в) объем необходимых финансовых средств;
- г) эффективность метода и его экологические преимущества.

Анализ методов реабилитации (дезактивации) почв до Чернобыльской аварии, выполненный в разделе 1.4, позволяет говорить о том, что в случае локального загрязнения радионуклидами почв и территории наиболее перспективным является физический метод. Как известно из работы [65], технология проведения дезактивации загрязненных радионуклидами почв с использованием физического метода включает следующие технологические приемы: снятие верхнего загрязненного слоя почвы (5–10 см) и ее последующее захоронение.

Применение физического метода дезактивации (реабилитации) дает возможность кардинальным способом решить проблему радиоактивного загрязнения определенного участка, так как вместе с загрязненной почвой удаляется до 95% радионуклидов, содержащихся на данном участке (территории) [38]. С другой стороны, технология, основанная на физическом методе дезактивации (реабилитации), является высокзатратной (до 1000 долларов США на 1 м<sup>2</sup>) [38], весьма трудоемкой и не отвечает экологическим принципам.

Модификация технологии, основанной на физическом методе, как показано в работе [69], путем выделения из загрязненной почвы радионуклидов, содержащихся в мелкодисперсных фракциях почвы, позволяет сконцентрировать их в небольшом объеме почвы (около 10–15% от исходной массы) и значительно снизить затраты на ее захоронение.

В результате аварии на Чернобыльской АЭС около 46,5 тыс. км<sup>2</sup> территории Беларуси оказалось загрязненной радионуклидами, в основном <sup>90</sup>Sr и <sup>137</sup>Cs. При этом основная часть территории Беларуси, загрязненной в результате ава-

рии на Чернобыльской АЭС, относится к зоне интенсивного сельскохозяйственного производства, на которой проживает около 19% населения республики [18, 22, 28, 57, 58].

Поступление радионуклидов в сельскохозяйственную продукцию приводит к формированию дополнительного источника радиоактивного облучения населения, проживающего на загрязненной территории. В противоположность внешнему облучению (устранение которого требует больших финансовых затрат), регулирование внутреннего облучения, то есть предотвращение поступления радионуклидов в организм человека с продуктами питания, можно рассматривать как реально возможный способ снижения дозовых нагрузок на население [18, 20, 22, 28, 57, 58, 81].

Для решения данной задачи необходимо было разработать стратегию ведения сельскохозяйственного производства на загрязненных радионуклидами почвах, которая позволила бы обеспечить производство сельскохозяйственной продукции с минимально возможной концентрацией радионуклидов, так как удаление верхнего слоя, содержащего радионуклиды  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , не представлялось практически возможным и технически реализуемым мероприятием вследствие того, что имеет место загрязнение очень больших площадей сельскохозяйственных почв и территории Беларуси, России и Украины [11, 13, 16, 17, 20–22, 26, 28, 29, 49].

Как показали результаты многочисленных исследований [8, 10, 82–94], выполненных еще до аварии на Чернобыльской АЭС, и опыт ликвидации последствий радиационных аварий на Южном Урале [8, 10], а затем и на Чернобыльской АЭС [11, 13, 16, 17, 20–22, 25, 26, 28, 29, 40, 49, 51, 52, 54–58, 95–101], к наиболее эффективным методам по ограничению поступления радионуклидов в системе почва – растение и в биологической цепи миграции радионуклидов в целом относятся физический (механическая обработка почвы) и химический (внесение минеральных и органических удобрений, известкование кислых почв, внесение различных агроメリорантов и сорбентов) методы. В таблице 1.9 приведены показатели эффективности физического и химического методов по снижению поступления радионуклидов из почвы в растения.

Следует отметить, что данные агротехнические приемы обработки почвы (механическая обработка, внесение удобрений, различных агроメリорантов и сорбентов) оказались наиболее рациональными как в плане решения проблемы сохранения естественного плодородия почвы, повышения урожайности и качества сельскохозяйственной продукции, так и для получения сельскохозяйственной продукции с нормативно допустимым содержанием в ней радионуклидов [49, 57, 58].

Установлено, что в первый год после аварии на ЧАЭС вклад внутреннего облучения в суммарную эквивалентную эффективную дозу составил 45% (для

населения СНГ), при внешнем облучении – 52% [81, 95, 100]. По данным работы [30], в условиях низкоплодородных почв России и существенного сокращения объемов защитных мероприятий вклад внутреннего облучения в суммарную дозовую нагрузку составляет от 46 до 90%.

Согласно экспертной оценке [29, 112] в последующие 50 лет после радиационной аварии около 85% суммарной прогнозируемой дозы облучения населения составляет доза внутреннего облучения, обусловленная, в основном, потреблением продуктов питания, выращенных на загрязненных радионуклидами почвах, и лишь 15% будет составлять доза внешнего облучения.

Таблица 1.9 – Показатели эффективности физического и химического методов по снижению поступления радионуклидов в сельскохозяйственную продукцию

Наименование метода	Агротехнический прием	Кратность снижения содержания радионуклидов (по их отношению к контрольному опыту)	
		<sup>90</sup> Sr	<sup>137</sup> Cs
Физический	– обычная пахота (первый раз после выпадения радионуклидов) [99];	До 2,3	2,5–4
	– глубокая пахота (первый раз после выпадения радионуклидов) [99]	До 3	8–18
Химический	– известкование кислых почв [21, 48, 52, 53, 55–57, 80, 94, 95, 98, 102–105];	1,5–2,6	1,5–4
	– внесение минеральных удобрений (калийные, фосфорные и др.) [21, 49, 53, 54, 56, 57, 58, 81, 82, 95, 106–107];	До 2	1,5–3
	– внесение органических удобрений [21, 49, 53, 54, 57, 58, 81, 82, 95, 98, 101, 108–109];	4,6–5,6	1,5–3
	– внесение глинистых минералов [49, 51, 53, 110];	До 2	1,5–3
	– внесение сапропелей в песчаные почвы [13, 21, 50–54, 57, 58, 108, 109];	–	4–6
	– комплексное внесение сорбентов (органические, минеральные и др.) [21, 49, 52–54, 57, 58, 81, 82, 95, 110, 111]	До 2,5	До 5



Как известно, проблема реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси, России и Украины будет оставаться чрезвычайно актуальной и в долгосрочной перспективе [18, 22, 28–30, 33–35, 54, 55, 73, 112–114]. Учитывая масштабы радиоактивного загрязнения территории Беларуси и длительность экологических периодов полураспада корнеобитаемого слоя почвы от радионуклидов (29,1 года для  $^{90}\text{Sr}$  и 30 лет для  $^{137}\text{Cs}$ ), для решения данной проблемы необходимо большое количество дешевых и эффективных органических и/или минеральных сорбентов [29, 54, 110–112, 115]. Следовательно, одним из перспективных направлений решения проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв является использование в качестве сорбентов радионуклидов местного природного сырья и отходов химической промышленности.

В данной работе предлагается использовать для получения органоминеральных сорбентов (ОМС) природное сырье (сапропели) и отходы химической промышленности (гидролизный лигнин и глинисто-солевые шламы). Общие запасы данных материалов в Беларуси составляют: сапропели – более 1,3 млрд м<sup>3</sup>, гидролизный лигнин – свыше 6 млн т (ежегодное образование более 250 тыс. т), глинисто-солевые шламы – более 104,3 млн т (ежегодное их образование на ОАО «Беларуськалий» составляет 2,0–2,5 млн т).

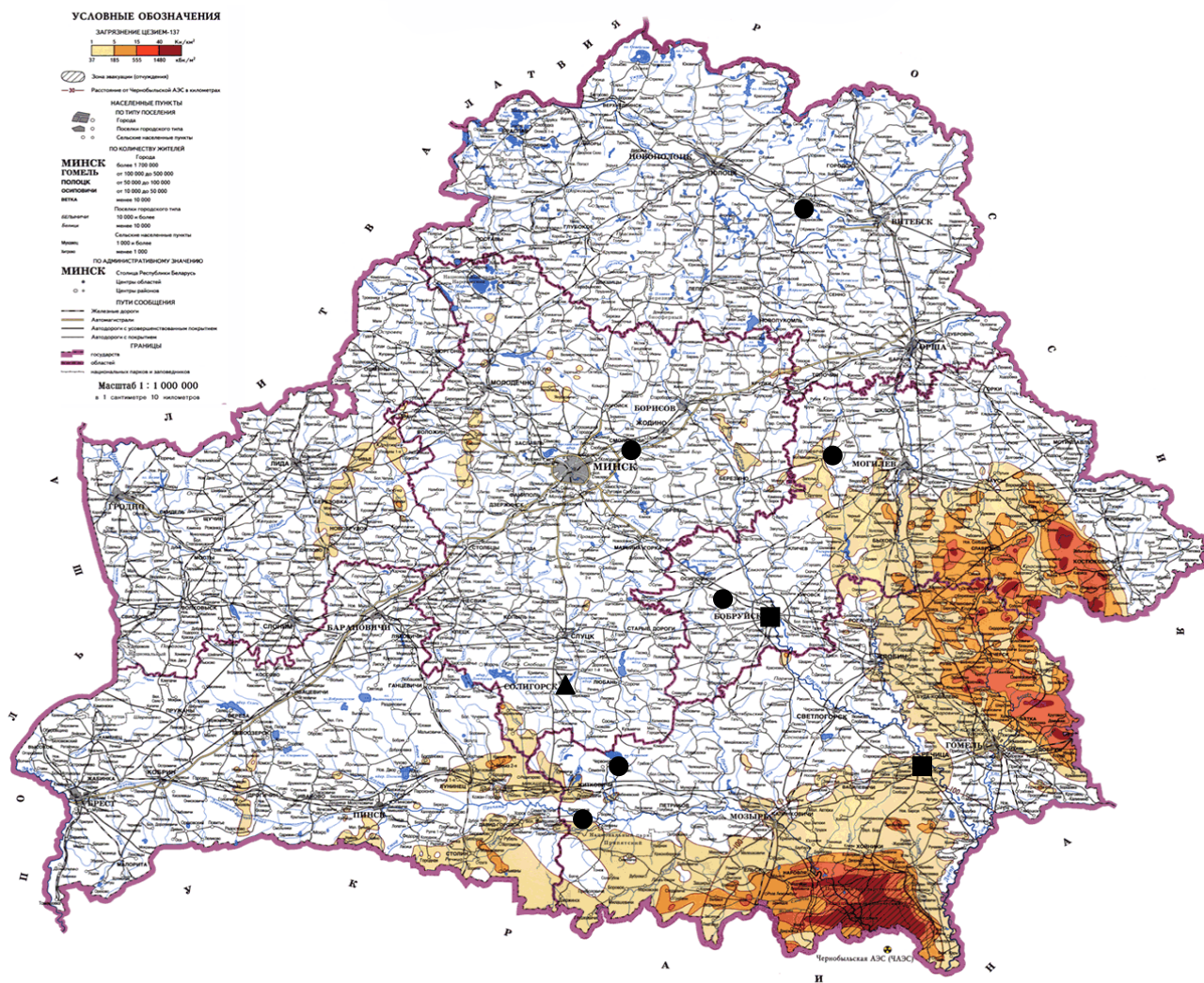
Однако возможность использования данных материалов для получения органоминеральных сорбентов и последующего их применения для реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв Беларуси, загрязненных радионуклидами, должна быть экспериментально обоснована путем изучения физико-химических и сорбционных свойств природного сырья и химических материалов, а также установления эффективности их применения на основных типах дерново-подзолистых почв республики.

## **1.6. Обоснование выбора объектов исследований**

Как следует из вышеизложенного, из всех видов работ по минимизации последствий аварии на ЧАЭС реабилитация радиоактивно загрязненных почв является наиболее неотложной задачей, так как почвы содержат наибольшую часть выброшенных при взрыве на ЧАЭС радионуклидов, которые в настоящее время являются основным источником радиационного облучения населения и способны оказывать непосредственное воздействие на природные экосистемы в течение длительного периода времени [18, 22, 28, 29, 33–35].

По оценкам ряда ученых и специалистов-практиков, без опережающей дезактивации и реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, невозможно решение в республике проблемы безопасного проживания на данных территориях населения и возвращения в сельскохозяйственное пользование ранее

выведенных из хозяйственного оборота сельскохозяйственных земель [18, 22, 28, 29, 33–35]. Характеристика радиоактивного загрязнения территории Беларуси приведена на рисунке 1.3 (по состоянию на 2001 год) [18, 22, 28].



- место отбора образцов сапропелей;
- месторасположение гидролизных заводов;
- ▲ месторасположение глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий»

**Рисунок 1.3 – Характеристика радиоактивного загрязнения территории Беларуси. Схема отбора образцов сапропелей и промышленных отходов**

Как свидетельствуют данные, приведенные в таблицах 1.2 и 1.3, в республике наиболее загрязнены радионуклидами почвы Гомельской и Брестской областей, которые, в основном, представлены дерново-подзолистыми легкими по гранулометрическому составу почвами, площадь которых составляет 87,6 и 84,0% соответственно (таблица 1.6). К ним относятся дерново-подзолистые

песчаные и супесчаные почвы республики, которые имеют низкое содержание гумуса, других элементов минерального питания и характеризуются низкой емкостью катионного обмена и незначительным содержанием вторичных глинистых минералов. По результатам многолетних исследований, проведенных в республике после аварии на ЧАЭС, именно на данных почвах и наблюдается наиболее высокий уровень подвижности радионуклидов [18, 20–22, 57, 58, 112, 116].

В этой связи дальнейшее проведение исследований по разработке доступных и экономически приемлемых способов реабилитации загрязненных радионуклидами почв с использованием природных органических и минеральных веществ, а также промышленных отходов, включая разработку сорбентов с заданными физико-химическими, агрохимическими и сорбционными свойствами, представляет несомненный научный и практический интерес [117–130].

Почва является одним из основных компонентов окружающей среды и обладает специфическими физико-химическими, агрохимическими и сорбционными свойствами [131–134]. Разработка способов и приемов ведения сельскохозяйственного производства на почвах, загрязненных радионуклидами, должна основываться на знании закономерностей их поведения в системах почва – растение, почва – грунтовые воды. Известно, что от прочности фиксации радионуклидов различными типами почв зависят степень их поступления в растения и дальнейшая миграция по пищевым цепочкам [92, 93, 135–142].

Поэтому при выборе объектов исследований в основу подхода для проведения реабилитации почв положен следующий основополагающий принцип: не нарушить естественное плодородие загрязненных почв, а напротив – создать условия для его сохранения и повышения [99, 112, 119–122].

По результатам научных исследований, выполненных в рамках национальных научно-технических программ [132, 133] и международных проектов [53, 54, 134], а также отдельных проектов теоретических исследований, следует заключить, что в плане проведения работ по реабилитации загрязненных радионуклидами почв значительная роль должна принадлежать использованию различных химических веществ и материалов минерального и органического происхождения [49, 53, 54, 57, 58, 81, 131].

Учитывая острую необходимость проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв республики, в качестве объектов исследований были выбраны дерново-подзолистые почвы Гомельской, Могилевской и Брестской областей, природные органические и минеральные вещества и материалы, которые характеризуются специфическими физико-химическими и агрохимическими свойствами и имеют свойства, близкие (или аналогичные) свойствам почв. К ним относятся следующие природные материалы и химические вещества: донные отложения пресноводных озер республики – сапропели [143–148], гидро-

лизный лигнин (Бобруйский и Речицкий гидролизные заводы) [131, 149, 150] и глинисто-солевые шламы (ОАО «Беларуськалий»), значительные запасы которых имеются на территории республики [1–3, 150–154].

Месторасположение озер и места отбора образцов сапропелей, гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов указаны на рисунке 1.3.

Сапропели – донные отложения пресноводных озер, образующиеся из отмерших растительных и животных организмов, минеральных веществ биохимического происхождения и намытых минеральных компонентов. На территории Беларуси имеется более 1900 озер, которые содержат сапропели, из них более 600 месторождений сапропелей к настоящему времени разведано. В конце 80-х – начале 90-х годов прошлого столетия в Беларуси ежегодно добывалось более 1,0 млн т сапропелей, которые использовались в основном для производства органических удобрений, кормовых добавок и другой продукции. Общие ресурсы сапропелей в республике составляют более 1,3 млрд м<sup>3</sup>, а оцененные запасы для добычи в ближайшей перспективе – около 110 млн т [143–148].

Кроме того, при проведении исследований были использованы отходы ряда химических производств республики (гидролизный лигнин и глинисто-солевые шламы).

Гидролизный лигнин – крупнотоннажный отход гидролизно-дрожжевого производства, запасы которого занимают значительное место в объеме накопившихся в республике промышленных отходов. На Речицком и Бобруйском гидролизных заводах ежедневно образуется около 800 т лигнина, а за год образуется и вывозится на полигоны захоронения более 280 тыс т. Объем накопившегося в республике гидролизного лигнина к настоящему времени составляет свыше 6 млн т [131, 132, 148].

Глинисто-солевые шламы – отходы калийного производства, образующиеся при переработке сильвинитовой руды на обогатительных фабриках ОАО «Беларуськалий». К настоящему времени в Солигорском промышленном районе на площади около 8,5 км<sup>2</sup> находится более 104,3 млн т глинисто-солевых шламов, ежегодное их образование на предприятиях ОАО «Беларуськалий» составляет 2,0–2,5 млн т [1–3, 132, 150–154].

**Выводы.** На основании проведенного анализа известных способов реабилитации (деактивации) загрязненных радионуклидами почв, а также практического опыта применения в республике защитных контрмер следует заключить, что применительно к почвенно-геохимическим условиям Беларуси наиболее перспективным методом реабилитации загрязненных радионуклидами почв может быть применение органоминеральных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» [3, 131, 133, 150–154], местного мине-

рального сырья (сапропели) [123–133] и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин) [133, 148].

Следовательно, особую актуальность при разработке практических мероприятий по реабилитации загрязненных радионуклидами почв имеет разработка современных способов и методов улучшения физико-химических свойств дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами, повышения их иммобилизационной способности путем внесения в почвы органоминеральных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов [53, 110, 117, 133].

В качестве матричного материала для разработки и получения органоминеральных сорбентов радионуклидов целесообразно использовать накопившиеся в республике объемы глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», имеющиеся запасы местного минерального сырья (сапропели) и отходы химической промышленности (гидролизный лигнин).

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 матричного материала сорбентов радионуклидов, предназначенных для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  и анализ известных способов и технологий получения сорбентов данного типа;
- 2) анализ практики применения известных и выбор перспективного метода реабилитации почв, загрязненных радионуклидами;
- 3) теоретическое обоснование целесообразности использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий, органоминерального сырья (сапропели) и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин) в качестве исходного сырья для получения сорбентов радионуклидов, предназначенных для иммобилизации  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в дерново-подзолистых почвах Беларуси;
- 4) разработка математических моделей миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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  $^{137}\text{Cs}$ ;

5) разработка технологической схемы получения органоминеральных сорбентов на основе твердых отходов ОАО «Беларуськалий» (глинисто-солевые шламы) и других сорбционных материалов;

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

## ГЛАВА 2

### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ САПРОПЕЛЕЙ, ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ И ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

В последнее время при разработке технологий реабилитации больших территорий, загрязненных радионуклидами, особую значимость приобретают экономические аспекты предлагаемых технологий. Следовательно, в перспективе технологии, основанные на использовании местного природного органического и минерального сырья, будут иметь существенные преимущества при проведении реабилитации почв, загрязненных радионуклидами цезия и стронция.

Проблема реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси является весьма сложной организационно-технической задачей как с финансово-экономической, так и экологической точки зрения, но очень актуальной для дальнейшего экономического развития республики. В этой связи использование местного сырья для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв является наиболее оптимальным решением, как с научной, так и с практической точки зрения. Для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси предлагается использовать глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий», природное минеральное сырье (сапропели) и отходы химической промышленности (гидролизный лигнин) [3, 123–133, 138, 149–154], значительные объемы которых, имеются на территории Республики Беларусь.

С научной точки зрения весьма важным являются исследование и оценка физико-химических и сорбционных свойств местного природного органического и минерального сырья, а также отходов химической промышленности. С экономической и практической – весьма актуально вовлечение в хозяйственный оборот накопившихся глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и имеющегося в республике природного минерального сырья (сапропели) и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин).

Возможность использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», местного минерального сырья (сапропели) и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин) в качестве компонентов органоминеральных сорбентов, предназначенных для реабилитации загрязненных радионуклидами почв, определялась путем изучения их минералогического и химического состава, физико-химических и сорбционных свойств в отношении основных дообразующих радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ).

В данной главе приведены сведения о ресурсах сапропелей, их типологический состав и характеристика физико-химических свойств сапропелей, глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и гидролизного лигнина, а также результаты лабораторных исследований физико-химических и сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава.

Под термином «сапропель» принято понимать донные отложения пресноводных водоемов, содержащие в сухом остатке более 15% органического вещества [155]. Сапропелевые отложения формируются в верхнем слое поверхности озер при недостатке или полном отсутствии кислорода, что ведет к образованию органического вещества, обогащенного водородом [145].

Сапропели представляют собой сложную смесь веществ биогенного происхождения, образовавшихся на дне пресноводных озер в результате биохимических и биологических процессов на протяжении более 10 тыс. лет и состоящих из растительных и животных остатков, а также минеральных компонентов. По условиям залегания различают открытые (или озерные) и подстилающие сапропелевые отложения. Залежи сапропелей открытого типа расположены в современных водоемах, процесс накопления в которых продолжается и сейчас. Подстилающие сапропели находятся в основном под торфяной залежью [146].

## **2.1 Сапропели – перспективное минеральное сырье для иммобилизации радионуклидов**

В Беларуси общие геологические запасы сапропелей в 545 исследованных озерах республики составляют 2,76 млрд м<sup>3</sup> (на 1991 г.), из них 1,8 млрд м<sup>3</sup> выявлено в результате поисково-оценочных работ, а остальные – прогнозные [147, 156, 157]. Запасы сапропелей, сосредоточенные на территории России, составляют 230 млрд м<sup>3</sup> [158].

Основная часть промышленных запасов сапропелей Беларуси (около 65% от общего количества) находится в озерных водоемах, а остальная – под торфяной залежью, запасы которых оцениваются в 1,02 млрд м<sup>3</sup> [148].

Сапропели характеризуются большой емкостью катионного обмена, высоким содержанием гуминовых кислот, фосфора, азота, также имеют кислотность (рН<sub>KCl</sub>) от 4,5 до 6,5. Высокое содержание гуминовых кислот и наличие минеральной части в сапропелях делает их перспективными материалами для использования в качестве компонента мелиорант-сорбентов [109, 119, 124, 125, 132, 133, 145, 146].



### 2.1.1 Характеристика ресурсов сапропелей и их типологического состава

Месторождения сапропелей расположены по территории Беларуси неравномерно. Более 85% сапропелевых отложений находится в Витебской и Минской областях [143]. Большие месторождения сапропелей имеются в озерах Освейском (86 млн м<sup>3</sup>), Лукомльском (110 млн м<sup>3</sup>), Свирь (51 млн м<sup>3</sup>) и др. На территории Житковичского района Гомельской области расположено оз. Червоное, которое является одним из крупнейших в республике, запасы сапропелей в нем составляют более 66 млн м<sup>3</sup> [144].

В структуре разведанных запасов сапропелей Беларуси преобладают кремнеземистые отложения – в целом по республике они составляют около 60%. В Витебской и Гомельской области их находится 66,8 и 77,1% соответственно [148]. В Брестской и Могилевской области, где большое влияние на формирование озерных отложений оказывали и оказывают торфообразовательные процессы, преобладают сапропели органического типа – соответственно 51 и 51,7% от общих запасов по области. Но самые большие запасы органических сапропелей находятся в Витебской области – 235,7 млн м<sup>3</sup> [143, 147]. Основные запасы карбонатных и смешанных сапропелей сосредоточены в Минской (103,8 млн м<sup>3</sup>), Витебской (164,2 млн м<sup>3</sup>) и Гродненской (43 млн м<sup>3</sup>) областях [148].

Характеристика запасов сапропелей в озерах Беларуси в разрезе областей приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристика запасов сапропелей в озерах Беларуси (по состоянию на 01.01.1991)

Область	Количество исследованных озер	Процент общего количества озер	Площадь исследованных озер, га	Процент общей площади озер	Запасы		
					разведанные, млн м <sup>3</sup>	прогнозные, млн м <sup>3</sup>	процент разведанных относительно суммы
Брестская	46	48,9	9807,0	89,7	112,6	24,6	82,1
Витебская	379	26,5	70446,2	76,8	1477,6	401,8	78,6
Гомельская	21	27,6	5277,0	95,8	87,3	1,5	98,3
Гродненская	39	36,1	2443,0	83,1	67,9	13,7	83,6
Минская	38	29,7	11329,0	54,2	209,0	185,1	54,7
Могилевская	22	34,4	610,0	70,9	15,8	1,1	93,5
Всего	545	28,7	99912,2	75,2	1970,2	627,2	75,8

Запасы сапропелевого сырья в Беларуси составляют около 1,3 млрд м<sup>3</sup>, причем наибольшее количество сапропелей находится в Витебской и Минской областях: их запасы достигают около 800,0 и 200,0 млн м<sup>3</sup> соответственно [147]. Результаты прогнозной оценки и характеристика ресурсов озерных отложений Беларуси приведены в монографии Б.В. Курзо с соавторами [148]. Прогнозные запасы сапропелей в республике составляют около 3 млрд м<sup>3</sup>. Из них на запасы малозольных сапропелей и сапропелей зольностью 30–65% приходится 12 и 48% соответственно. Запасы высокозольных сапропелей и озерных илов составляют около 1,2 млрд м<sup>3</sup>. Кроме того, в 700 озерах, которые пока не обследованы, но весьма перспективны для промышленного освоения, общая площадь которых составляет более 21,5 тыс. га, находится более 600,0 млн м<sup>3</sup> сапропелей.

По классификации, предложенной Институтом торфа АН БССР, сапропели подразделяются на четыре основных типа: органические, кремнеземистые, карбонатные и смешанные [144]. Сапропели, в зависимости от содержания в органического вещества и минеральных компонентов, подразделяются на малозольные, зольность которых составляет менее 30% (в пересчете на сухое вещество), и высокозольные – с зольностью более 30% [156].

Органическое вещество сапропелей образуется, в основном, за счет разложения остатков растительного происхождения и частично пополняется за счет притока органоминеральных соединений и компонентов из зоны водосбора. Минеральные вещества сапропелевых отложений образуются преимущественно путем разложения остатков живых организмов и млекопитающих, населяющих данное озеро. В результате физико-химических и биологических процессов, происходящих в озере, сапропели обогащаются рядом минеральных веществ, микроэлементами, физиологически активными веществами.

Малозольные отложения относят к органическому типу. Это, прежде всего, торфосапропели с низким содержанием минеральной части. Высокозольные отложения, вследствие преобладания тех или иных минеральных частей, относятся к кремнеземистым (преобладает кремнезем), карбонатным (содержание карбонатов выше 30%), смешанным сапропелям (примерно одинаковое содержание SiO<sub>2</sub> и CaO). Озерные отложения, которые содержат менее 15% органического вещества, относятся к минеральным илам.

В Республике Беларусь около 44% от общего количества сапропелей составляют кремнеземистые, 21% – карбонатные, 18% – смешанные и лишь 8% – органические сапропели [148, 156]. Наиболее распространены отложения с зольностью от 30 до 50% (или среднезольные) и силикатным составом минеральной части [159].

Первые научные исследования по изучению сапропелей в Беларуси относятся к 50-м годам прошлого столетия, когда были получены научные данные,

свидетельствующие о перспективности использования сапропелей в качестве местного природного сырья для получения топлива, парафинов и других химических продуктов [160, 161]. В это же время широкие научные исследования по изучению и практическому использованию сапропелей были проведены в Институте торфа АН БССР [148, 162, 163].

Систематические научные и практические исследования в области изучения, переработки и использования сапропелей Беларуси проведены М.З. Лопотко с сотрудниками. В многочисленных публикациях [143–148] дана всесторонняя оценка запасов сапропелей, изучены составы и свойства сапропелей различных типов, предложены технологии их добычи и переработки для применения в различных областях народного хозяйства.

Одним из основных направлений использования сапропелей в сельском хозяйстве является получение сапропелевых удобрений различных свойств и назначения: органические и органоминеральные удобрения, гранулированные с добавками навоза или куриного помета, и различные виды компостов на их основе. Многочисленные исследования, проведенные рядом научных учреждений [164–174], подтвердили эффективность и перспективность применения сапропелевых удобрений в сельском хозяйстве. Проблемы, связанные с переработкой, применением и эффективностью сапропелей и удобрений на их основе, изложены в ряде публикаций [175–177].

После аварии на Чернобыльской АЭС проблема дезактивации и реабилитации загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почв в Республике Беларусь приобрела первостепенное значение. Особенно остро нуждаются в реабилитации бедные гумусом дерново-подзолистые песчаные почвы легкого гранулометрического состава, которые преобладают в наиболее пострадавших в результате аварии на ЧАЭС районах Гомельской и Брестской областей.

Важной задачей при этом является разработка новых эффективных способов и приемов, направленных на снижение радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных угодий с целью получения на загрязненных территориях нормативно чистой сельскохозяйственной продукции.

Первые лабораторные исследования, проведенные учеными разных стран, показали целесообразность и перспективность использования сапропелей в качестве потенциального мелиоранта загрязненных радионуклидами почв и адсорбента радионуклидов [50–54, 117, 119–128, 131–133]. Рядом полевых исследований было установлено, что применение сапропелей на дерново-подзолистых песчаных почвах позволяет снизить в несколько раз поступление радионуклидов в растения, способствует повышению плодородия почв и увеличению урожая сельскохозяйственных культур [49, 53, 57, 58, 98, 108–110, 178–182].

Однако, несмотря на имеющийся положительный эффект применения сапропелей на загрязненных радионуклидами почвах Украины и Беларуси, исследований, посвященных применению сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов, немного, и на сегодня практически отсутствует научная информация и данные о сорбционной способности сапропелей различного типологического состава по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и сведения об эффективности их применения для реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв.

### 2.1.2 Характеристика физико-химических свойств сапропелей

Большое разнообразие растительного и животного мира пресноводных озер, богатое минеральное питание обуславливают широкую вариабельность химического состава сапропелей. На химический состав и свойства сапропелей существенное влияние оказывают естественно-географические и климатические условия региона, геолого-литологическая структура и состав водосборных площадей.

Сапропели в естественном состоянии представляют собой тонкоструктурированную полидисперсную систему с высоким влагосодержанием (20–25 кг/кг) [178]. Дисперсность сапропелей изменяется в широких пределах (50–250 мкм), однако большинство из них имеет низкое содержание фракций размером более 250 мкм, то есть сапропели в основном относятся к тонкодисперсным материалам. Наибольшее количество крупных фракций содержат органические и карбонатные сапропели и меньше всего – кремнеземистые. Разнообразие условий залегания сапропелей (в озерах, под торфяной залежью, в старицах рек), а также наличие процессов седиментации осадка обуславливают широкий диапазон физического состояния залежей – от жидко-пластично-текучей консистенции (малозольные отложения озер) до пластичной и полутвердой (кремнеземистый и карбонатный сапропели). Для сапропелевых отложений озер Беларуси наиболее характерной является жидкая или слабо текучая консистенция, остальные виды физического состояния встречаются реже (около 10%). Естественная влажность сапропелей в зависимости от соотношения зольной и органических частей изменяется в интервале 63–97%, в среднем влажность основной массы сапропелевых отложений составляет 88,4% [145].

Агрохимическая эффективность сапропелей определяется уровнем обменной ( $\text{pH}_{\text{KCl}}$ ) и гидролитической кислотности, составом поглощающего комплекса, степенью насыщенности основаниями, а также обеспеченностью элементами питания [178].

Характеристика физико-химических свойств сапропелей Беларуси приведена в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристика физико-химических свойств сапропелей Беларуси

Тип сапропеля	рН (КС1)	Гидролитическая кислотность	Емкость поглощения	Сумма об- менных оснований	Степень насыщенности основаниями, %
Органический	$\frac{6,2}{4,6 - 7,4}$	$\frac{50,2}{17,5 - 106,0}$	$\frac{75,9}{46,4 - 114,0}$	$\frac{90,3}{44,9 - 188,5}$	$\frac{64,0}{29,7 - 93,1}$
Кремнеземистый	$\frac{6,3}{4,4 - 7,8}$	$\frac{39,0}{6,1 - 103,2}$	$\frac{63,4}{5,7 - 78,9}$	$\frac{115,5}{27,5 - 415,3}$	$\frac{69,7}{29,5 - 77,9}$
Смешанный	$\frac{7,2}{5,5 - 7,8}$	$\frac{30,8}{6,3 - 69,0}$	$\frac{70,7}{42,9 - 120,0}$	$\frac{195,3}{24,9 - 490,6}$	$\frac{79,6}{30,1 - 98,6}$
Карбонатный	$\frac{7,7}{7,0 - 8,2}$	–	–	–	–

Примечание – Числитель – средние значения, знаменатель – пределы колебаний значений.

Уровень кислотности сапропелей варьирует в широких пределах – рН<sub>КС1</sub> изменяется от 4,2 до 8,2 в зависимости от типа озера и сапропелевого отложения [148]. Для большинства отложений озер Беларуси средний уровень обменной кислотности составляет 6,1–7,7 [183]. Более низкая кислотность характерна для карбонатных сапропелей, которые преобладают в республике и пригодны для приготовления различных видов удобрений. Сапропели органического и кремнеземистого типов имеют рН в пределах 4,0–5,5, что снижает их агрономическую ценность.

На уровень кислотности подкисляющее действие оказывает состав органического вещества сапропелей, главным образом гуминовые кислоты и битумы [184]. Гуминовые кислоты сапропелей, полученные из дистрофных озер, обладают большей сорбционной способностью и, следовательно, способны к интенсивному обмену катионов из илового раствора на водородные ионы, что и обуславливает снижение рН сапропелей.

Уровень гидролитической кислотности для органического и кремнеземистого типов сапропелей может достигать 103–106 мг-экв/100 г, в смешанных типах он несколько ниже (69 мг-экв/100 г), что, однако, при высокой насыщенности основаниями (до 98,5%) не оказывает существенного влияния на агрохимическую эффективность сапропелей [146]. Сапропели характеризуются высокими значениями емкости катионного обмена, которые для разных типов са-

пропелей изменяются в следующих пределах: органических – 46,4–114,0 мг-экв/100 г, кремнеземистых – 5,7–78,9 мг-экв/100 г и смешанных – 42,9–120 мг-экв/100 г [146].

Высокая удельная поверхность и коллоидная структура сапропелей обуславливают и значительную поглотительную способность, которая в отдельных типах сапропелей, кроме карбонатных, может достигать 490 мг-экв/100 г (по сумме поглощенных оснований), что позволяет использовать сапропели в качестве сорбентов радионуклидов и мелиорантов почв.

Основным катионом поглощающего комплекса сапропелей является кальций [143] – 100–170 мг-экв/100 г. Содержание катионов магния на порядок меньше – 12–30 мг-экв/100 г, а концентрация катионов железа и алюминия изменяется от 20 до 46 мг-экв/100 г сухого вещества и зависит от валового содержания соответствующего элемента.

Особое значение для сельскохозяйственного использования сапропелей имеет не только содержание питательных компонентов, но и формы их нахождения, от которых зависят доступность и степень усвоения растениями. В сапропелях разных типов содержится достаточно много подвижных форм калия, фосфора и кальция. Так, подвижные формы калия составляют 3,5–5,0%, фосфора – 13–19% от валового содержания [145, 178, 185]. По количеству включений  $P_2O_5$  и  $K_2O$  сапропели соответствуют почвам с высокой обеспеченностью этими элементами, а в ряде случаев способны повысить их запасы в почве. Большое содержание подвижных форм кальция (20–50%), особенно в карбонатных сапропелях (до 50% и более), обеспечивает высокий нейтрализующий эффект в погашении почвенной кислотности [145]. Кроме того, в сапропелях содержится большое количество подвижного железа – 30–40%, при этом 50–70% приходится на окисное, и растворимого алюминия – от 5 до 10% от их валового содержания [176].

### **2.1.2.1 Характеристика органического вещества сапропелей.**

Химический состав различных типов сапропелей существенно различается и зависит от многих факторов, что обусловлено многообразием условий накопления и формирования сапропелевых отложений.

Органическое вещество сапропелей представляет собой сложную неоднородную смесь, образованную из растительных и животных остатков и продуктов их распада в результате различных химических и биохимических процессов. Общее содержание органического вещества (ОВ) определяется по потере массы при прокаливании (900–1000°C) [143].

Содержание ОВ в сапропелях различных типов изменяется в широких пределах: от 15 до 94,3% на сухое вещество. В органических сапропелях количество ОВ варьирует в пределах 70–93%, в кремнеземистых и карбонатных – 15–60% и в смешанных – 43–58%. Компонентный состав ОВ сапропелей доста-

точно сложный и характеризуется большим разнообразием. В его состав входят (на СВ): легкогидролизуемые (6–60%) и гуминовые (6,7–70%) вещества, трудногидролизуемые (5–17%) и негидролизуемые (1–5,8%) соединения и битумы (3–80,4%) [145, 178].

Содержание и характеристика органического вещества сапропелей различного типологического состава для ряда озер Республики Беларусь приведена в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Характеристика органического вещества сапропелей различного типологического состава, %

Тип сапропеля	Статистическая характеристика	Битум бензолный	Гуминовые вещества		Легкогидролизуемые вещества		Трудногидролизуемые вещества		Негидролизуемый остаток
			фракция	гуминовые кислоты	фракция	РВ в ней	фракция	РВ в ней	
Органический	$\bar{x}$	4,4	33,6	25,5	27,0	6,4	7,4	1,8	29,0
	$\sigma^x$	1,41	11,7	11,34	9,28	2,96	2,41	0,98	7,93
	V	32,0	34,8	44,5	34,8	46,3	33,2	54,4	27,3
Кремнеземистый	$\bar{x}$	3,9	49,5	26,3	21,6	3,6	6,7	1,8	16,2
	$\sigma^x$	1,71	13,44	9,72	5,81	2,11	3,28	1,13	7,06
	V	43,8	27,2	37,0	26,9	58,6	49,0	62,9	43,6
Карбонатный	$\bar{x}$	3,0	39,8	19,1	30,9	6,7	5,5	2,2	22,9
	$\sigma^x$	0,91	5,27	7,94	5,42	2,91	1,88	1,02	5,03
	V	30,3	13,2	41,6	17,5	43,4	34,2	46,4	22,0
Смешанный	$\bar{x}$	2,8	47,0	28,6	25,7	3,3	5,7	1,6	20,8
	$\sigma^x$	1,2	8,28	8,34	5,58	1,96	1,69	0,91	5,78
	V	42,9	17,3	29,2	21,7	59,4	29,6	58,9	27,8

Примечание –  $\bar{x}$  – среднее значение,  $\sigma^x$  – среднее квадратическое отклонение, V – коэффициент вариации, РВ – редуцирующие вещества.

Химический состав и природа органического вещества сапропелей изучались многими исследователями [186–192], которые установили, что в его составе присутствуют ароматические и алифатические соединения, азотсодержащие соединения, вещества протеиноподобного и гумусового характера, жирные кислоты, но основную массу составляют вещества углеводно-белкового комплекса.

Наиболее важными компонентами ОВ сапропелей являются гуминовые вещества, из них 30–60% приходится на долю гуминовых кислот. Фульвокислоты содержатся в незначительных количествах (1–6% на ОВ) или совсем отсутствуют [188].

Гуминовые кислоты сапропелей играют значительную роль в миграции и накоплении многих макро- и микроэлементов, влияют на физико-химические и реологические свойства, определяют биологическую активность и биохимическую устойчивость, клеящую способность и другие свойства, которые определяют основные направления применения сапропелей [191–193].

По данным М.З. Лопотко и Г.А. Евдокимовой [147], кремнеземистые сапропели содержат 9,5–45,3%, карбонатные – от 16 до 43%, органические – от 2,7 до 46% гуминовых кислот на ОВ. Установлена четкая связь количества гуминовых кислот с биологическим происхождением сапропелей. Повышенное содержание гуминовых кислот наблюдается при участии в сапропелеобразовании торфяного материала, а в случае преобладания водорослевых сапропелеобразователей формируются отложения с более низким содержанием гуминовых кислот [194].

По внешним признакам гуминовые кислоты сапропелей не отличаются от гуминовых кислот почв и торфа, но проведенные исследования показали существенные различия в их составе и свойствах [188–190, 194]. В отличие от гуминовых кислот почв и торфов гуминовые кислоты сапропелей характеризуются более низким содержанием ароматических (бензоидных) структур и более высоким – алифатических, причем гидролизуемая часть молекул гуминовых кислот сапропелей включает в основном углеводные и аминокислотные фрагменты, негидролизуемая – наряду с бензоидными структурами содержит значительные количества алифатических цепочек [194]. Доля легкогидролизуемых веществ (53–78%) и углеводов (20,9–98%) в гуминовых кислотах сапропелей, как показано в работе [195], уменьшается с повышением проточности водоема. О малом вкладе ароматических единиц в построение молекул гуминовых кислот сапропелей свидетельствует и низкое (0,6–0,8) атомное соотношение С : Н, в гуминовых кислотах почв С : Н выше (0,9–1,2).

Для гуминовых кислот сапропелей по сравнению с гуминовыми кислотами торфов характерно более высокое содержание азота (7 и 2–4% соответственно) и водорода (до 7% против 5,5–6%), что связано с особенностями их накопления в среде, богатой белками и жирами [144]. Азот в гуминовых кислотах находится в основном (60–88%) в гидролизуемых фрагментах [194], причем до 60% азота гуминовых кислот представлено аминокислотами, играющими важную роль в процессах гумусообразования и азотного питания растений.

Отличительная особенность химического состава сапропелей – высокое содержание общего азота (до 4,5% на СВ). При этом азот в сапропелях в основ-



ном органического происхождения, аммиачный азот составляет 0,4–0,8%, подвижный – 6–35% [195], причем этот показатель выше в сапропелях с повышенной зольностью.

### **2.1.2.2 Характеристика минерального состава сапропелей.**

Важную роль при использовании сапропелей в качестве органического удобрения играет состав и содержание минеральных компонентов, которые в общем виде определяются показателем зольности ( $A_c$ ). В сапропелях разных типов содержание  $A_c$  варьируется в следующих пределах: в органических – 7–30% на СВ, кремнеземистых и карбонатных – 40–85%, смешанных – 32–56% [178].

Характеристика минерального состава сапропелей Беларуси приведена в таблице 2.4.

Основу минеральной части органических сапропелей составляют соединения кремния – в основном  $SiO_2$ , в количествах 3,3–24% на СВ, остальных компонентов немного. Содержание важных элементов питания растений  $P_2O_5$  и  $K_2O$  в сапропелях органического типа изменяется в пределах 0,2–2,4% и 0,1–0,8% соответственно. Зола кремнеземистых сапропелей содержит от 30 до 70%  $SiO_2$ , а в отдельных отложениях количество  $SiO_2$  может достигать 80% и более [144, 178, 196]. В сапропелевых отложениях кремний находится как в свободном виде, так и в связанном – в составе различных силикатов и алюмосиликатов. Кроме того, кремнеземистые сапропели имеют значительные количества подвижной аморфной кремнекислоты, что обуславливает высокие агрохимические свойства сапропелей.

Для сапропелей кремнеземистого типа характерно повышенное содержание  $Fe_2O_3$  (7–11,4%), что связано с наличием в их составе глинистых минералов [178]. Этим же объясняется и повышенное содержание  $Al_2O_3$  (7–11%) и сопутствующее им содержание  $K_2O$  (1,6–3,2%). Содержание  $P_2O_5$  в кремнеземистых сапропелях составляет в среднем 1,2% на СВ [178].

Основным минеральным компонентом карбонатных сапропелей является карбонат кальция  $CaCO_3$  (от 30,5 до 80%). Карбонаты в сапропелях встречаются в аморфном и коллоидном состояниях. Основной минералогической формой кальция является кальцит [148]. Из остальных минеральных компонентов в карбонатных сапропелях следует отметить содержание  $SiO_2$  и  $Fe_2O_3$ , увеличивающееся с уменьшением количества  $CaCO_3$ . Содержание  $P_2O_5$  и  $K_2O$  в карбонатных отложениях невелико, в среднем составляет 0,3%.

Сапропели смешанного типа наряду с  $SiO_2$  (8,5–26%) содержат карбонаты, количество которых может значительно изменяться в зависимости от месторождения. Ряд отложений смешанного типа характеризуется повышенным содержанием  $Fe_2O_3$  (6–18%) и высоким уровнем  $P_2O_5$  – до 4,5%. Количество  $K_2O$  в смешанных сапропелях, как и в органических, не превышает 1%.

Таблица 2.4 – Характеристика минерального состава сапропелей Беларуси (% на сухое вещество)

Тип сапропеля	Статистическая характеристика	ОПП	CO <sub>2</sub>	A <sub>c</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	N общий
Органический	$\bar{x}$	22,9	0,7	23,6	13,1	1,5	2,3	2,6	0,5	0,8	0,4	0,3	3,3
	$\sigma^x$	6,81	1,09	7,03	5,19	0,79	2,27	1,58	0,3	0,6	0,44	0,22	0,7
	V	29,7	155,7	29,78	39,6	52,7	98,7	60,8	60,8	75,8	110	73,3	21,2
Кремнеземистый	$\bar{x}$	54,1	2,5	54,6	36,2	3,9	4,8	4,6	1,3	0,7	0,5	1,5	2,1
	$\sigma^x$	13,1	2,03	9,63	9,56	2,02	2,58	2,46	0,62	0,69	0,53	0,59	0,54
	V	24,2	81,2	17,6	26,4	51,8	53,8	53,5	47,7	98,6	106	39,3	25,7
Карбонатный	$\bar{x}$	47,2	24,9	72,2	6,8	1,1	3,2	32,4	1,0	0,9	0,4	0,2	1,4
	$\sigma^x$	6,36	7,09	11,54	5,19	0,95	2,46	7,99	0,82	0,65	0,28	0,16	0,56
Смешанный	$\bar{x}$	44,7	8,9	53,9	17,2	1,8	8,3	13,4	0,8	1,1	1,0	0,5	2,2
	$\sigma^x$	8,72	7,01	14,68	5,15	1,14	6,32	7,13	0,6	0,67	0,98	0,38	0,69
	V	19,5	78,8	27,2	29,9	63,3	76,4	53,2	75,0	66,9	96,0	76,0	31,4

Примечание – ОПП – остаток после прокаливания при температуре 850±25°C.

### 2.1.3 Исследования по применению сапропелей в качестве потенциальных сорбентов радионуклидов<sup>1</sup>

На первом этапе минимизации последствий Чернобыльской аварии стратегия контрмер основывалась в основном на использовании в качестве контрмеры калийных удобрений и извести для оптимизации кислотности загрязненных радионуклидами почв. Учитывая, что положительный эффект от данных мер со временем имел тенденцию к снижению, одновременно проводились исследования по поиску альтернативных мер и новых видов почвенных добавок, в основном таких, как цеолиты, глинистые минералы и сапропели. В ряде случаев используемый подход базировался на проведении полевых исследований и дублировался лабораторными исследованиями.

Используемые ранее в республике сельскохозяйственные контрмеры (и применяемые по настоящее время), в основном, направлены на получение сельскохозяйственной продукции с нормативно допустимым содержанием радионуклидов, и предусматривают лишь проведение дальнейшей оптимизации физико-химических свойств почв посредством известкования, внесения органических удобрений, а также повышенных доз минеральных удобрений [22, 28, 49, 56–58].

В постчернобыльской стратегии сельскохозяйственных контрмер, применяемых на загрязненных радионуклидами почвах, наблюдается тенденция применения органических и минеральных адсорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и/или  $^{90}\text{Sr}$ . Их практическое использование имеет целью повышение общей сорбционной способности почв по отношению к радионуклидам. Таким образом, использование сапропелей будет способствовать снижению содержания подвижных форм радионуклидов в почвенном растворе и, следовательно, в корневой зоне растений.

Кроме глинистых минералов и цеолитов, сапропели были предложены рядом исследователей для реабилитации загрязненных радионуклидами почв и, в этой связи, ряд образцов сапропелей из озер Беларуси были изучены в качестве потенциальных материалов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами и тяжелыми металлами [117, 119–122].

В качестве возможной контрмеры учеными Беларуси, Украины и Бельгии на начальном этапе разработки контрмер по снижению перехода радионуклидов из почвы в растения изучалось и применение сапропелей – тонкоструктурированных донных отложений пресноводных озер [50, 51, 53, 54, 108–110, 119–122].

---

<sup>1</sup> Данные исследования выполнены в лаборатории коллоидной химии Лювенокского католического университета (Бельгия) в рамках Международного проекта ЕСП-2 (1992–1994 гг.)

Анализ физико-химических свойств и состава органической и минеральной части сапропелей позволяет отнести их к весьма ценному природному сырью многоцелевого назначения. Как известно, сапропели из различных озер весьма значительно отличаются по составу и свойствам, и, прежде всего, по содержанию органического вещества (от 15 до 94%), агрохимическим и физико-химическим свойствам, а также по составу и структуре гуминовых и фульвокислот.

Полевые исследования, проведенные на первом этапе минимизации последствий аварии на ЧАЭС в Беларуси и Украине в почвенно-климатических условиях, аналогичных Беларуси, свидетельствуют о высокой эффективности использования сапропелей на загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почвах [108–110]. Доза применения сапропелей в проведенных экспериментах составила 50 т/га. Показано, что снижение содержания  $^{137}\text{Cs}$  в растительной продукции наблюдалось на протяжении более двух лет. Следует отметить, что совместное применение удобрений и извести не имело в данном случае эффекта и порой даже снижало эффективность действия сапропелей. Применение больших доз сапропелей (100 т/га) также не имело значительного эффекта.

Таким образом, практический опыт ликвидации последствий аварии на ЧАЭС показал, что применяемые в чистом виде природные мелиорирующие добавки часто имели достаточно ограниченную эффективность. В ряде случаев это обусловлено тем, что на практике поиск типа и дозы применяемого адсорбента проводился без предварительного изучения физико-химических свойств и показателей, которые характеризуют механизм адсорбции того или иного радионуклида как в почве, так и в адсорбенте, и как результат этого, в большинстве случаев на практике положительного эффекта от внесения в почву данного сорбента не наблюдалось [197].

Как известно, традиционная процедура оценки эффективности различных сельскохозяйственных концентратов для снижения перехода радионуклидов из почвы в растения весьма эмпирична и требует достаточно много времени. Она базируется на ежегодном определении коэффициента перехода радионуклидов из почвы в растения, основываясь на результатах полевых опытов. Относительно данного подхода можно сделать два существенных замечания.

Во-первых, коэффициент перехода является совокупным показателем и включает все процессы, происходящие на следующих уровнях: чистый почвенно-химический уровень, относящийся к распределению радионуклидов в системе твердое тело – жидкость, и почвенный физиологический уровень, относящийся к ионным эффектам этих процессов [78]. Следовательно, такой подход имеет довольно ограниченную интерпретивную и предсказательную ценность,

исключая, возможно, статистический подход, связывающий наблюдаемые эффекты с типом почвы или специфическими свойствами почв.

Во-вторых, перенос элементов питания в системе почва – растение, по-видимому, является главной функцией любой почвы [198], однако выбор типа и дозы адсорбента часто делается без знания количественных показателей различных физико-химических процессов, происходящих в почве, которые определяют распределение  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе твердое тело – раствор, как для почвы, так и для применяемого адсорбента, и как результат, во многих случаях положительного эффекта не наблюдается.

Учитывая опыт по минимизации последствий аварии на ЧАЭС в ряде научных коллективов сложилось мнение, что достаточно перспективным агро-химическим мероприятием при решении вопросов дезактивации и реабилитации загрязненных радионуклидами почв в Республике Беларусь может быть внесение в почву селективных по отношению к радионуклидам сорбентов и комбинированных сорбционных материалов и веществ, полученных с использованием местного органического и минерального сырья [199, 200]. С этой целью рядом авторов наряду с использованием таких известных в радиоэкологии адсорбентов радионуклидов, как глинистые минералы и цеолиты, предлагается широкое использование донных отложений пресноводных озер – сапропелей [50, 52–54, 98, 110, 117, 119].

В современной практике ведения сельского хозяйства, которое ориентировано на экологически безопасное органическое земледелие, наблюдается тенденция более широкого применения в качестве адсорбентов радионуклидов и тяжелых металлов органических удобрений, а также различных типов адсорбентов, приготовленных на основе природного органического и минерального сырья, в том числе глинистых минералов, цеолитов, сапропелей, торфа и препаратов на основе гумусовых веществ [52, 57, 58, 61, 98, 105, 108–110, 180, 181, 201].

Сапропели – это тонкоструктурированные коллоидные донные отложения пресноводных озер, содержащие не менее 15% органического вещества, а также минеральные компоненты биогенного и литогенного происхождения. Сапропелевые отложения образуются в верхнем слое водной поверхности пресноводных озер, имеющих дефицит или отсутствие кислорода, что приводит к образованию Н-обогащенных органических веществ.

Предполагается, что их внесение в радиоактивно загрязненные почвы будет способствовать повышению общей сорбционной способности загрязненных почв и снижению содержания подвижных форм радионуклидов в почвенном поглощающем комплексе [47, 54, 61, 117, 119, 120, 182].

Исследование физико-химических и сорбционных свойств сапропелей и почв Беларуси выполнено в лаборатории коллоидной химии Лювенского катод-

лического университета (Бельгия) по методу, разработанному профессором А. Кремерсом с соавторами [54, 60, 117] и описанному выше (глава 1).

Результаты исследований физико-химических свойств природных материалов и почв Беларуси, России и Украины и проведенная на основе количественных параметров оценка целесообразности их применения в качестве сорбентов радионуклидов позволили установить их перспективность для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв [54, 60, 117, 201–203].

В последнее время ряд исследователей [44] указывают на необходимость изучения количественных показателей специфической сорбционной способности почв и минеральных сорбентов с целью прогнозирования миграции радионуклидов в различных природных экосистемах. Отмечается, что знание таких показателей, как емкость FES (Frayed Edge Sites) и потенциала специфической сорбции RIP (Radiocaesium Interception Potential), которые позволяют количественно определить потенциальную способность почв и минеральных сорбентов селективно адсорбировать  $^{137}\text{Cs}$ , будет иметь большое значение для решения практических задач. Авторы отмечают, что данный подход также является весьма перспективным для проведения количественной характеристики почв при условии их радиоактивного загрязнения и моделировании процессов поведения радионуклидов в почвенных системах и их миграции в сельскохозяйственные растения [44].

Следует заключить, что установление данных количественных параметров является весьма ценным инструментом при разработке и применении реабилитационных мероприятий на загрязненных радионуклидами почвах и территориях.

Автор данной работы в рамках Международного проекта ЕСР-2 под научным руководством профессора А. Кремерса (Лювенский католический университет, Бельгия) в течение 1992–1994 гг. выполнил первые лабораторные исследования по изучению физико-химических и сорбционных свойств образцов сапропелей различного типологического состава, отобранных из ряда озер Беларуси и дерново-подзолистых почв республики с целью определения возможности использования сапропелей в качестве контрмеры для снижения миграции радионуклидов в сельскохозяйственные растения [54, 117–119].

Целями данных исследований было:

- 1) изучить физико-химические и сорбционные свойства, привести количественную характеристику сорбционного потенциала образцов сапропелей различного типологического состава по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ;

- 2) оценить эффективность внесения сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов на образцах дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв

Гомельской области Беларуси, которые характеризуются низким сорбционным потенциалом по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

### 2.1.3.1 Объекты и методы исследований.

**Объекты исследований.** Для исследований были отобраны образцы сапропелей различного типологического состава из ряда озер Беларуси, прилегающих к зоне радиоактивного загрязнения (Гомельская обл.), а также из других районов республики (Минская, Витебская и Могилевская области).

Исследования проводились на шести образцах сапропелей различного типологического состава и пяти образцах дерново-подзолистых почв различного гранулометрического состава в лаборатории коллоидной химии Лювенского католического университета (Бельгия) [54, 117–119]. Месторасположение озер и схема взятия образцов сапропелей различного типологического состава приведена на рисунке 1.3.

Характеристика образцов сапропелей из ряда озер республики представлена в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Характеристика образцов сапропелей

Шифр образца	Тип сапропеля	Наименование и месторасположение озера
1С	Органический	Судобль, Смолевичский р-н
2Л	Органический	Лочинское, Осиповичский р-н
3Д	Кремнеземистый	Добеевское, Шумилинский р-н
4Ч	Кремнеземистый	Червоное, Житковичский р-н
5В	Карбонатный	Вейно, Бельничский р-н
6Н	Кремнеземистый	Найда, Житковичский р-н

**Методы исследований.** Для определения основных физико-химических свойств материалов (сапропелей, гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов) были использованы стандартизированные методики.

**Определение водорастворимых и обменных катионов в материалах.** Анализ водных и солевых вытяжек вышеперечисленных материалов проводился согласно общепринятым методам исследований [204–211]. Образцы материалов подвергались экстракции деионизированной водой и 1М раствором ацетата аммония (соотношение фаз т : ж = 1 : 25) в течение 24 ч и центрифугированию (5000 об/мин) в течение 20 мин для разделения фаз. В вытяжках измеряли содержание основных катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$  методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе VarianSpectr AA-250. Содержание обменного  $\text{NH}_4^+$  полученного с помощью вытяжки 2М KCl и его концентрацию в вытяжках (водный и 2М KCl) определяли фотоколориметрическим методом с использованием реактива Несслера.

**Определение кислотности (рН).** Величину рН водной суспензии, которая является характерным показателем свойств материала, определяли по методике подробно изложенной в работе [212].

Определение рН образцов материала проводили следующим образом: навеску образца массой 20 г помещали в колбу емкостью 150 мл и приливали 50 мл дистиллированной воды, лишенной диоксида углерода, закрывали пробкой и встряхивали в течение 10 мин. После этого отбирали в химический стакан вместимостью 50 мл 10–20 мл суспензии и определяли кислотность (рН) с помощью рН-метра («Экотест-2000И»).

При определении рН образцов сапропелей и гидролизного лигнина соотношение твердое тело : жидкость увеличивали с 1 : 2,5 до 1 : 25.

**Определение емкости катионного обмена материалов.** Емкость катионного обмена определяли по методу Бобко-Аскинази в модификации ЦИНАО [212].

**Определение содержания органического углерода и органического вещества.** Содержание органического вещества определялось с использованием метода Walkley-Black, а содержание органического углерода получили путем увеличения данного значения в 2 раза [117].

Содержание органического углерода в образцах материалов определяли методом мокрого сжигания [212], а содержание ОВ – как потери от сжигания образцов при температуре 450°C в течение 24 ч.

**Определение сорбционной способности материалов по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .** Сорбционные свойства образцов различных материалов исследовали методом радиоактивных индикаторов с использованием модельных растворов. В качестве жидкой фазы для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. В работе в качестве радионуклидов применяли  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{CsCl}$   $1,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л +  $^{137}\text{Cs}$ ) и  $^{90}\text{Sr}$  ( $\text{SrCl}_2$   $2,0 \cdot 10^{-6}$  моль/л +  $^{85}\text{Sr}$ ). Активность их составляла:  $^{137}\text{Cs}$  –  $1,2 \cdot 10^5$  Бк/л,  $^{90}\text{Sr}$  –  $2,0 \cdot 10^5$  Бк/л. Сорбцию радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на образцах различных материалов (сапропелей, ГЛ и ГСШ) изучали в статических условиях при температуре  $18 \pm 1^\circ\text{C}$ . При изучении кинетики сорбции навеску образца массой ( $m$ ) смешивали с определенным объемом раствора ( $V$ ), содержащего радионуклид и периодически встряхивали. После определенной продолжительности контакта образца с раствором жидкую фазу отделяли от образца методом центрифугирования (5000 об/мин) и фильтрации (через фильтр «синяя лента»). Интегральные кинетические кривые сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на образцах различных материалов получали при продолжительности контакта образца с раствором в интервале от 10 мин до 60 сут. Активность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в жидкой фазе до и после сорбции определяли сцинтилляционным методом на установке РУС-91М спектрометрического типа. В состав установки РУС-91М входит два сцинтилляционных блока



детектирования на основе NaI(Tl) d 63 x 63 мм и n-торфенил d = 80 x 14 мм. Диапазон измерений регистрируемого  $\gamma$ -излучения составляет 50–3000 кэВ. Относительное энергетическое разрешение по линии 662 кэВ ( $^{137}\text{Cs}$ ) для  $\gamma$ -спектрометрического тракта – 7,5%. Минимально измеряемая активность  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  за 1 ч измерения составляет 2 Бк на пробу.

Для определения механизма сорбции изучаемых радионуклидов на образцах различных материалов использовали результаты их десорбции различными реагентами [212, 213]: дистиллированной водой (десорбируются радионуклиды, сорбированные за счет физической сорбции), 1,0 моль/л ацетата аммония и 0,5 моль/л  $\text{CaCl}_2$  (извлекаются те формы радионуклидов, которые сорбируются по механизму ионного обмена), 0,1М  $\text{HCl}$  (взаимодействие с образцами по механизму поверхностного комплексообразования с гидроксильными группами).

Коэффициент селективности определяли методом последовательных экстракций, при котором в водной вытяжке измеряли концентрацию радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и конкурирующих катионов ( $\text{K}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$ ), в солевой вытяжке – содержание обменной формы радионуклидов и конкурирующих катионов – в твердой фазе образца.

Безразмерный коэффициент селективности  $K_c(\text{R}/\text{M})$  связан с коэффициентом распределения обменной формы радионуклида  $K_d^{\text{обм}}(\text{R})$  следующим образом [214]:

$$K_d^{\text{обм}}(\text{R}) = K_c(\text{R}/\text{M}) \cdot \left( \frac{[\text{M}_{\text{обм}}]}{[\text{M}_\text{в}]} \right) = K_c(\text{R}/\text{M}) \cdot K_d^{\text{обм}}(\text{M}), \quad (2.1)$$

где  $K_d^{\text{обм}}(\text{R})$  и  $K_d^{\text{обм}}(\text{M})$  – коэффициенты распределения обменной формы радионуклида и конкурирующего катиона соответственно, л/кг.

$[\text{M}_{\text{обм}}]$  – концентрация обменного конкурирующего иона в твердой фазе, мэкв/кг;

$[\text{M}_\text{в}]$  – концентрация конкурирующего иона в почвенном растворе, мэкв/л;

$K_c(\text{R}/\text{M})$  – коэффициент селективности радионуклида R ( $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ ) по отношению к конкурирующему иону M.

Показатели эффективности сорбции рассчитывали по значениям удельной активности исходных растворов и растворов после извлечения из них радионуклидов.

Критерием эффективности сорбционного извлечения из материалов служили следующие параметры:  $S$  – степень сорбции, %,  $K_d$  – коэффициент распределения, л/кг.

Степень сорбции и коэффициент распределения рассчитывали по формулам:

$$S = \frac{A_0 - A_t}{A_0} 100\%, \quad (2.2)$$

$$K_d = \frac{A_0 - A_t}{A_t} \cdot \frac{V}{m}, \quad (2.3)$$

где  $A_t$ ,  $A_0$  – активность раствора в момент времени и исходная соответственно, Бк/л;

$V/m$  – соотношение жидкой и твердой фаз, л/кг.

**Определение селективной способности материалов по отношению к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$ .** Среди характеристик селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  различными материалами наибольшую практическую значимость имеет потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential – RIP) [60, 202, 215].

Существует два способа определения потенциала связывания радиоцезия. Оба метода основаны на блокировании обычных сорбционных мест (RES) большими катионами.

В первом случае приготавливали ряд растворов, содержащих образец материала с заблокированными RES с помощью тиомочевины серебра и возрастающей концентрацией катиона ( $\text{K}^+$ ), в которые вносили постоянное количество  $^{137}\text{Cs}$ . RIP(K) определяли из участка насыщения зависимости  $K_d(\text{Cs}) \times m_K$  от концентрации катиона калия ( $m_K$ ) при сорбции радиоцезия из 0,015М раствора тиомочевины серебра. Во втором случае для определения потенциала связывания радиоцезия применяли метод, описанный в литературе [202, 203, 214, 216, 217] и основанный на сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцом материала при блокировании поверхности RES катионами кальция. Для чего образец материала приводили в равновесие с раствором, содержащим катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{K}^+$  ( $[\text{Ca}^{2+}] = 100$  ммоль/л,  $[\text{K}^+] = 0,5$  ммоль/л). Величина калийного адсорбционного отношения (PAR) составляла  $0,05$  (ммоль/л) $^{1/2}$ . Жидкую фазу заменяли три раза в течение двух суток, а разделение фаз проводили центрифугированием в течение 30 мин при 5000 об/мин. Затем образец материала уравнивали в течение 24 ч с раствором, содержащим  $^{137}\text{Cs}$  при PAR = 0,05. По истечении этого времени отделяли жидкую фазу от твердой центрифугированием в течение 30 мин при 5000 об/мин и определяли в жидкой фазе равновесную концентрацию  $^{137}\text{Cs}$  и  $\text{K}^+$ . Для определения обменного потенциала связывания радиоцезия (RIP(K) $_{\text{обм}}$ ) после установления равновесия и разделения фаз проводили экстракцию обменно-сорбированного  $^{137}\text{Cs}$  1,0 моль/л раствором ацетата аммония.

На основании экспериментальных данных, полученных при определении исследуемых параметров во времени, рассчитывали кинетические параметры сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  вышеперечисленными сорбционными материалами.

В экспериментальных исследованиях по сорбции-десорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на исследуемых образцах использовалась фракция с размером зерен меньше 0,63 мм и влажностью 35–40%.

В данной работе для исследования морфологии коллоидных частиц сапропелей, их элементного состава использовались методы РЭМ с РСМА. Данные методы позволили получить информацию о морфологии поверхности коллоидных частиц сапропелей различного типологического состава и их элементном составе.

Для получения более полной информации о физико-химических и сорбционных свойствах исследуемого природного сырья (сапропели) и промышленных отходов, описания кинетических закономерностей поведения радионуклидов в сапропелях и образцах промышленных отходов результаты «традиционных» физико-химических способов и методов исследований дополнялись результатами спектральных и микроскопических анализов.

Статистическая обработка результатов исследований выполнялась общепринятыми методами с использованием программ Microsoft Excel и Statistica.

Таким образом, совокупность традиционных и современных методов, использованных в данной работе, позволила получить достаточно полное представление о свойствах, структуре и элементном составе сапропелей и промышленных отходов.

### **2.1.3.2 Результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств сапропелей Беларуси.**

Известно, что механизмы сорбции радиоцезия и радиостронция в почвах и донных отложениях радикально различаются [216]. Сорбция радиостронция характеризуется почти обратимым ионообменным процессом, в котором  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  являются ключевыми конкурирующими ионами. Радиоцезий напротив, характеризуется исключительно селективной и частично обратимой адсорбцией на сорбционных центрах, называемых FES (Frayed Edge Sites). Эти центры расположены между слоями кристаллической решетки в области расширенных концов глинистых минералов [110, 203]. Ключевыми конкурирующими ионами в этом процессе являются  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

Среди характеристик селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  почвами наибольшую практическую значимость имеет потенциал связывания цезия. Знание этого параметра позволяет предсказать распределение радиоцезия между твердой и жидкой фазами почв на основании выражения [42, 203]

$$K_d^{\text{Cs}} = \frac{\text{RIP}^{\text{FES}}}{m_{\text{K}} + K_c^{\text{FES}} \left( \frac{\text{NH}_4^+}{\text{K}^+} \right) \cdot m_{\text{NH}_4}}, \quad (2.4)$$

где  $K_d^{\text{Cs}}$  – обменный коэффициент распределения радиоцезия, л/кг;

$RIP^{FES}$  (Radiocaesium Interception Potential) – потенциал связывания радиоцезия, определяемый как произведение емкости FES и коэффициента селективности следов  $^{137}Cs$  по отношению к конкурирующему иону на FES  $K_c^{FES}(^{137}Cs / K^+)$ , экв/кг;

$m_K$  и  $m_{NH_4}$  – концентрации  $K^+$  и  $NH_4^+$  в жидкой фазе, моль/л;

$K_c^{FES}(NH_4^+ / K^+)$  – коэффициент селективности ионов  $NH_4^+ / K^+$  на FES.

Методы измерения  $RIP^{FES}$  и  $K_c^{FES}(NH_4^+ / K^+)$  приведены в ряде публикаций [42, 60, 110, 203, 215].

Коэффициент распределения радиостронция ( $K_d^{Sr}$ ) рассчитывается по формуле [217]:

$$K_d^{Sr} = \frac{K_c(Sr/Ca) \cdot EKO \cdot Z_{Ca}}{2m_{Ca}} \approx \frac{EKO}{2m_{Ca}}, \quad (2.5)$$

где  $K_c(Sr/Ca)$  – коэффициент селективности обмена радиостронция на  $Ca^{2+}$  в обменном комплексе, экв/кг;

EKO – емкость катионного обмена, экв/кг;

$Z_{Ca}$  – фракционная насыщенность кальцием в обменном комплексе;

$m_{Ca}$  – концентрация  $Ca^{2+}$  в жидкой фазе, моль/л.

Анализ литературных данных [218, 219] показывает, что величина  $K_c(Sr/Ca)$  для гуминовых кислот составляет около 0,7, в глинах она изменяется в интервале от 1 до 2, хотя его более высокие значения наблюдаются при следовых количествах стронция. В связи с тем, что величина  $K_c(Sr/Ca) \cdot Z_{Ca}$  близка к единице, величину  $K_d^{Sr}$  можно определять используя приближенную формулу  $EKO / 2m_{Ca}$ .

Эффективность сапропеля как адсорбента радионуклида, находящегося в почвенном растворе и контактирующего с корнями растений, будет зависеть от относительных величин потенциалов адсорбции радионуклида почвой и сорбентом. Очевидно, что ионный состав сорбента будет также регулировать обменные процессы в почве. В зависимости от дозы сорбента, а также относительных величин емкостей катионного обмена почвы и сорбента, ионный состав почвенного раствора может изменяться.

Общий эффект доступности радионуклида может быть описан следующим образом:

$$\frac{K_d(\text{почва} + \text{сорбент})}{K_d(\text{почва})} = \frac{SP_s \cdot m_s + SP_a \cdot m_a}{SP_s \cdot m_s}, \quad (2.6)$$

где  $SP$  – адсорбционные потенциалы радионуклида в почве ( $s$ ) и сорбенте ( $a$ ), т. е.  $RIP^{FES}$  для радиоцезия и EKO для радиостронция, мэкв/кг;

$m_s$  – масса почвы, кг;

$m_a$  – масса сорбента, кг.

Из соотношения (2.6) видно, что для получения значительного эффекта, предположим двукратного, для дозы сорбента 1%, необходимо получить разницу в величинах  $SP$  на 2 порядка выше, что будет соответствовать дозе 25–40 т/га (в зависимости от плотности почвы и глубины пахотного слоя).

### 2.1.3.2.1 Исследование физико-химических свойств сапропелей.

Сорбционно-десорбционные свойства сапропелей в отношении  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , так же, как и почв, в значительной степени зависят от ионного состава в обменном комплексе, в частности, от содержания в них  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

Результаты определения ионного состава твердой и жидкой фаз образцов сапропелей приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Содержание обменных форм  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$

Шифр образца	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	PAR (ммоль/л) <sup>1/2</sup>
	экв/кг				
1С	0,0051	0,0041	2,17	0,0001	0,093
2Л	0,0050	0,0189	7,63	0,0004	0,043
3Д	0,0051	0,0150	2,12	0,0002	0,033
4Ч	0,0060	0,0815	2,34	0,0001	0,068
5В	0,0022	0,0085	13,53	0,0005	0,007
6Н	0,0052	0,0102	1,37	0,0001	0,095

Для большинства образцов сапропелей содержание обменных катионов  $\text{NH}_4^+$  превышает уровни  $\text{K}^+$  в 2–4 раза, а для сапропелей (оз. Червоное) – на порядок. В основном содержание  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  составляет около 5% общей емкости катионного обмена, аналогичное значение найдено для органических почв [220].

Из данных таблицы 2.6 видно, что распределение  $^{90}\text{Sr}$  регулируется не только величинами емкости катионного обмена почв и сапропелей, но также и соотношением  $\text{K}^+ / (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})^{1/2}$ , которое выражается через PAR. Значения PAR, полученные при различных соотношениях твердой и жидкой фаз, изменяются в относительно узком диапазоне и составляют в среднем  $0,066 \pm 0,007$  ( $n = 15$ ), исключая самое низкое значение для карбонатного сапропеля (образец 5В). Такие значения PAR ( $< 0,1$ ) в целом характерны для пресноводных донных отложений и связаны с высокой концентрацией Са в растворах сапропелей.

Кроме того, видно, что концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  превосходит значение общей катионной обменной емкости, иногда в 40 раз для карбонатного сапропеля (об-

разец 5В). Это обусловлено присутствием  $\text{CaCO}_3$  не только в карбонатном сапропеле, но также и в других типах сапропелей. Поэтому следует ожидать, что внесение сапропелей с высоким содержанием Са будет способствовать повышению рН почвы и, следовательно, ЕКО будет увеличиваться вследствие увеличения числа рН-замещенных обменных мест.

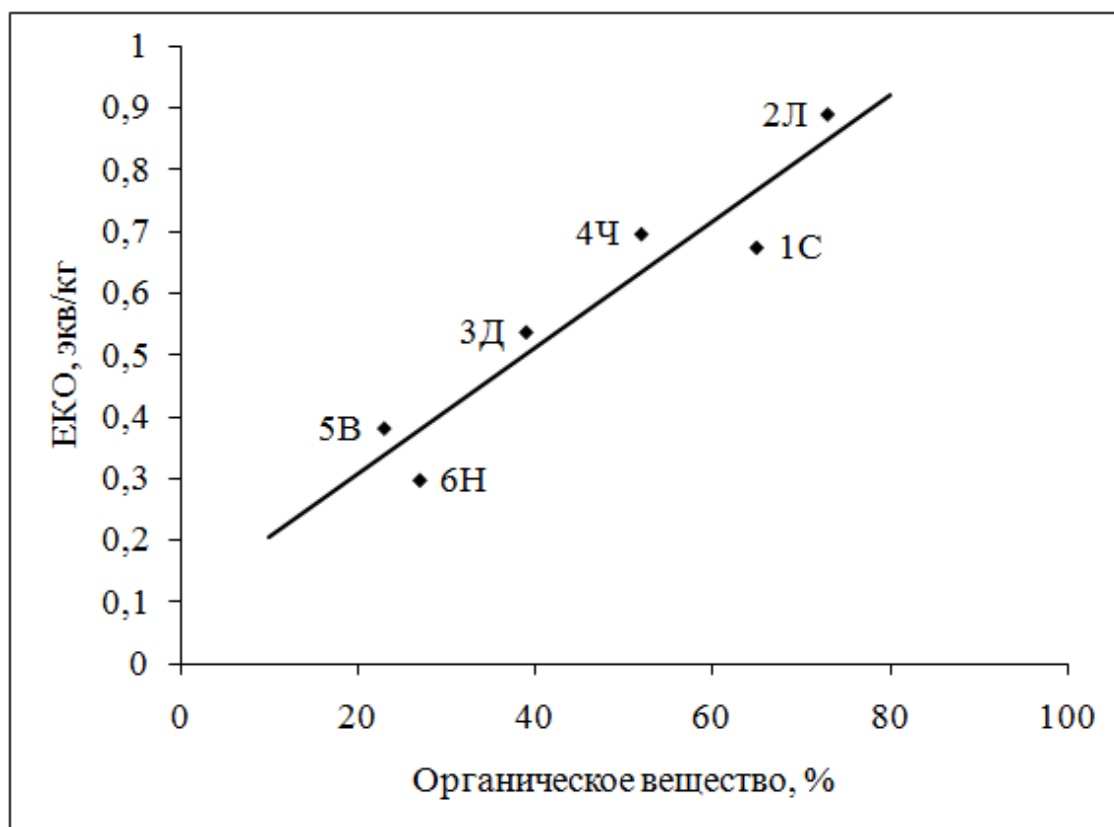
Результаты исследований физико-химических свойств сапропелей и их основные сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Физико-химическая характеристика образцов сапропелей

Шифр образца	ОВ, %	МВ, %	ЕКО, экв/кг	pH <sub>KCl</sub>	RIP <sup>FES</sup> , мэкв/кг	$K_c^{FES}$ (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /K <sup>+</sup> )	$K_d^{Cs}$ , л/кг	$K_d^{Sr}$ , л/кг	PAR, (ммоль) <sup>1/2</sup>	<sup>137</sup> Cs (фикс.) %
1С	65	35,0	0,675	5,4	114	3,26	298	22	0,093	15
2Л	73	27,0	0,891	5,5	154	2,66	551	50	0,043	15
3Д	39	61,0	0,538	6,3	990	4,40	5397	23	0,033	40
4Ч	52	48,0	0,697	5,1	649	3,62	4310	33	0,068	35
5В	23	77,0	0,382	7,5	223	4,21	1120	26	0,007	41
6Н	27	73,0	0,298	5,3	224	2,29	979	17	0,095	20

Примечание – Данные приведены по результатам исследований, выполненным автором в лаборатории коллоидной химии Лювенского католического университета, Бельгия (соотношение фаз 1 : 2,5).

Как видно из данных, приведенных в таблице 2.7, сапропели в значительной степени различаются по своим физико-химическим свойствам и, прежде всего, по содержанию органического вещества (от 23 до 73%). Наиболее высоким содержанием органического вещества характеризуются органические сапропели. Для ряда озер республики содержание органического вещества в сапропелях составляет 73% (образец 2Л, оз. Лочинское). Согласно данным таблицы 2.7, значения ЕКО сапропелей во всех случаях значительно (в 12–15 раз) выше, чем для почв. Как видно из представленных на рисунке 2.1 данных, значения ЕКО для сапропелей находятся в пределах 0,25–0,9 экв/кг и имеют четко выраженную корреляцию с содержанием органического вещества (23–73%).



**Рисунок 2.1 – Зависимость ЕКО от содержания органического вещества в сапропелях различного типологического состава**

Нормализация значений ЕКО в соответствии с содержанием органического вещества дает среднее значение  $1,29 \pm 0,09$  экв/кг. Следовательно, емкость катионного обмена в значительной мере является ассоциированной с содержанием органического вещества. По уровню кислотности (рН) образцы сапропелей имеют показатели от нейтральных до слабокислых значений, что характерно для ряда сельскохозяйственных почв. Напротив, исследуемые песчаные почвы характеризуются более низкими значениями ЕКО и ее значения составляют от 0,02–0,06 экв/кг.



Значения  $RIP^{FES}$  также приведены в таблице 2.7. Очевидно, что область значений их в сапропелях (0,1–1 экв/кг) идентична значениям для дерново-подзолистых песчаных почв. Поэтому нельзя ожидать существенного эффекта относительно доступности радиоцезия, по крайней мере, не в случае внесения умеренной дозы сапропеля. Значения  $K_c^{FES} (NH_4^+ / K^+)$  в образцах сапропелей находятся в области 2,3–4,4. Они отчасти ниже значений, обычно определяемых для почв и донных отложений (значения выше 5).

Результаты по ионному составу раствора *in situ* представлены в таблице 2.7 и в виде среднего значения PAR, полученного при различных соотношениях твердое тело : жидкость. Показано, что значения PAR являются очень низкими ( $< 0,1$ ), которые характерны для осадков пресноводных озер. Исключая самое низкое значение PAR для карбонатного сапропеля (образец 5B), среднее значение PAR для сапропелевых образцов  $0,066 \pm 0,007$  ( $n = 20$ ).

Значения ЕКО, характеризующие сорбционную способность сапропелей по отношению к радиостронцию, изменяются от 0,89 до 0,3 экв/кг и находятся в прямой корреляционной зависимости от содержания органического вещества.

Согласно данным таблицы 2.7, величина  $K_c^{FES} (NH_4^+ / K^+)$  изменяется в узком интервале (2,3–4,4) и составляет в среднем  $3,3 \pm 0,03$  ( $n = 6$ ). Следует отметить, что такое значение  $K_c^{FES}$  несколько ниже величины, полученной для большинства типов почв и донных отложений [202, 203, 220].

Из данных таблицы 2.7 видно, что значения PAR, полученные при различных соотношениях твердое тело – жидкость, изменяются в относительно узком диапазоне и составляют в среднем  $0,066 \pm 0,007$  ( $n = 20$ ), исключая самое низкое значение для карбонатного сапропеля (образец 5B). Такие значения PAR ( $< 0,1$ ) в целом характерны для пресноводных донных отложений.

Эксперименты по десорбции  $^{137}Cs$  для искусственно загрязненных образцов сапропелей и почв показали, что процент фиксации  $^{137}Cs$  для сапропелей составляет в среднем  $28 \pm 5\%$ , что несколько выше такового для почв ( $17 \pm 3\%$ ). Эти значения хорошо согласуются со значениями, которые обычно характерны для сельскохозяйственных почв [202, 203, 220].

По убыванию величины ЕКО исследуемые сапропели можно расположить в следующий ряд: органический > кремнеземистый > карбонатный. Следует также отметить, что сапропели, за исключением карбонатного, характеризуются такими же величинами обменной кислотности, как и исследуемые образцы дерново-подзолистых почв ( $pH_{KCl} = 5,5–6,1$ ). Установлено, что внесение в почву органических сапропелей (характеризующихся высокими значениями ЕКО) является эффективным мероприятием для фиксации радиостронция в почве.

### 2.1.3.2.2 Исследование сорбционных свойств сапропелей в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .

В данном разделе представлены полученные автором диссертации результаты экспериментальных исследований по изучению распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе твердое тело – жидкость для сапропелей и эффективность их использования в качестве потенциальных сорбентов радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  с целью проведения реабилитации почв, загрязненных радионуклидами в результате аварии на ЧАЭС [54, 117–119].

Для изучения кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  были проведены лабораторные эксперименты с внесением  $^{137}\text{Cs}$  в уравновешенную систему твердое тело – жидкость с величиной PAR 0,05 (концентрация кальция равнялась 0,5 ммоль/л) при соотношении твердой фазы и раствора 1 : 100.

При определении RIP принимается в расчет, что потенциал сорбента по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  контролируется емкостью обменных мест FES. Знание данного параметра позволяет предсказать распределение радиоцезия между твердой и жидкой фазами почв и донных отложений на основании выражения [61, 102, 215]

$$K_d^{\text{Cs}} = \frac{[\text{FES}] \cdot K_c^{\text{FES}}(\text{Cs}/\text{K}^+) \cdot (Z_{\text{K},\text{NH}_4} \rightarrow 1)}{m_{\text{K}} + K_c^{\text{FES}}(\text{NH}_4/\text{K}^+) \cdot m_{\text{NH}_4}} = \frac{\text{RIP}^{\text{FES}}}{m_{\text{K}} + K_c^{\text{FES}}(\text{NH}_4/\text{K}^+) \cdot m_{\text{NH}_4}}, \quad (2.7)$$

где  $K_d^{\text{Cs}}$  – обменный коэффициент распределения радиоцезия, л/кг;

$\text{RIP}^{\text{FES}}$  – потенциал связывания радиоцезия, экв/кг;

$[\text{FES}]$  – емкость обменных мест, экв/кг;

$K_c^{\text{FES}}(\text{Cs} / \text{K}^+)$  – коэффициент селективности следов  $^{137}\text{Cs}$  по отношению к конкурирующему иону на FES;

$m_{\text{K}}$  и  $m_{\text{NH}_4}$  – концентрации  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в растворе, моль/л;

$K_c^{\text{FES}}(\text{NH}_4^+/\text{K}^+)$  – коэффициент селективности ионов  $\text{NH}_4^+ / \text{K}^+$  на FES;

$Z_{\text{K},\text{NH}_4}$  – доля насыщенности катионов  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  на FES.

Коэффициент распределения радиостронция ( $K_d^{\text{Sr}}$ ) для ионного обмена следовых количеств  $^{90}\text{Sr}$  рассчитывается на основе уравнения [217]

$$K_d^{\text{Sr}} = \frac{K_c(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot \text{ЕКО} \cdot Z_{\text{Ca}}}{2m_{\text{Ca}}} \approx \frac{\text{ЕКО}}{2m_{\text{Ca}}}, \quad (2.8)$$

где  $K_c(\text{Sr}/\text{Ca})$  – коэффициент селективности обмена радиостронция на  $\text{Ca}^{2+}$  в обменном комплексе, экв/кг;

ЕКО – емкость катионного обмена, экв/кг;

$Z_{\text{Ca}}$  – фракционная насыщенность кальцием в обменном комплексе;

$m_{\text{Ca}}$  – концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе, моль/л.

По аналогии с  $^{137}\text{Cs}$  произведение определяется, как потенциал связывания  $^{90}\text{Sr}$  (мэкв/кг). Однако в этом случае  $Z_{\text{Ca}}$  обычно значительно меньше единицы.

Известно, что величина  $K_c(\text{Sr}/\text{Ca})$  изменяется в интервале от 0,7 (гуминовые кислоты) до 1–2 (глины), хотя несколько повышенные значения наблюдаются и при следовых количествах радиостронция [216]. Следовательно, величина  $K_c(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot Z_{\text{Ca}}$  более вероятно близка к единице, в результате чего  $K_d^{\text{Sr}}$  может соответствовать отношению  $\text{ЕКО} / 2m_{\text{Ca}}$ .

Для получения количественных характеристик сорбционных свойств сапропелей Беларуси проведены исследования по определению коэффициента распределения ( $K_d$ ) для образцов сапропелей различного типологического состава в отношении радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Полученные значения коэффициентов распределения ( $K_d^{\text{Cs}}$  и  $K_d^{\text{Sr}}$ ) в системе твердое тело – жидкость для образцов сапропелей из ряда озер республики приведены в таблице 2.7.

Значения коэффициентов распределения ( $K_d^{\text{Cs}}$ ) в системе твердое тело – жидкость представлены на рисунке 2.2, которые свидетельствуют об идентичности полученных экспериментальных данных и рассчитанных значений уравнения (2.5).

Экспериментальными исследованиями установлено, что значения  $K_d^{137}\text{Cs}$  находятся в области от 300 до 5000 л/кг, как и ожидалось на основании данных  $\text{RIP}^{\text{FES}}$ . В среднем соотношение экспериментального и предсказанного значений составляет  $0,91 \pm 0,12$  ( $n = 6$ ). Аналогичные данные были получены также для большинства типов почв и донных отложений [60, 61, 110, 117, 220], и поэтому можно с уверенностью сказать, что сорбция  $^{137}\text{Cs}$  сапропелями в системе почва – раствор наблюдается при наличии FES, и характерна только для почв.

Результаты, измерения коэффициента распределения ( $K_d$ ) для  $^{85}\text{Sr}$  в системе твердое тело – раствор представлены в таблице 2.7 и на рисунке 2.3, которые также свидетельствуют о корреляции экспериментальных и рассчитанных значений  $K_d^{\text{Sr}}$  для исследуемых образцов сапропелей.

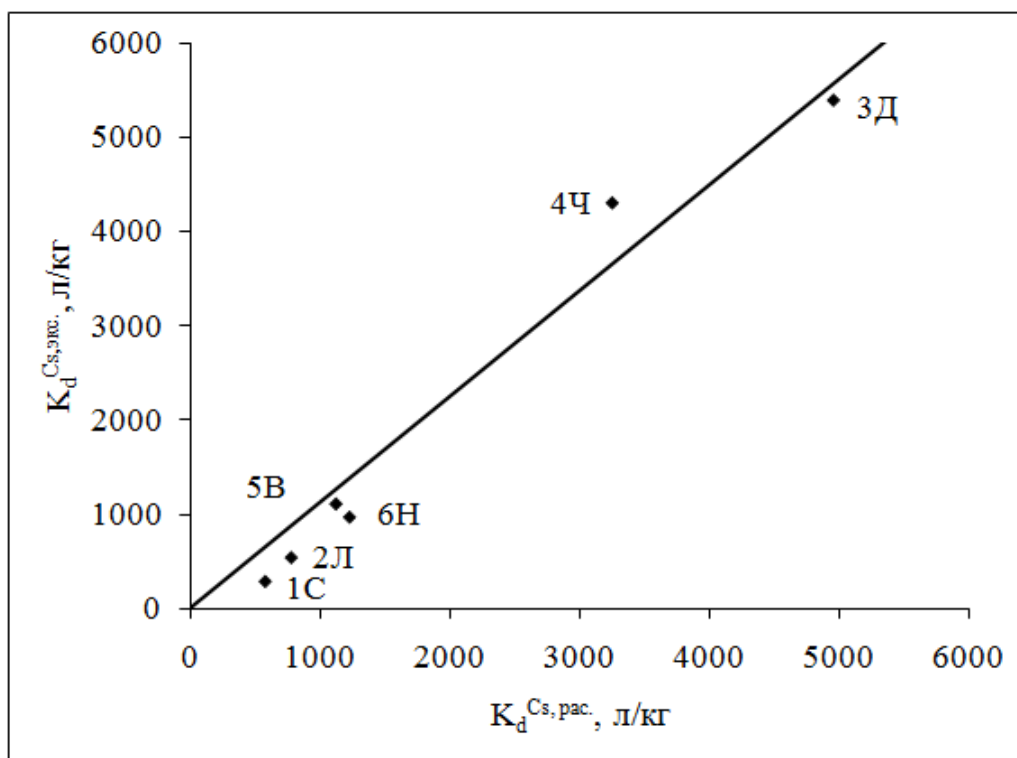


Рисунок 2.2 – Коэффициенты распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  для образцов сапрпелей различного типологического состава

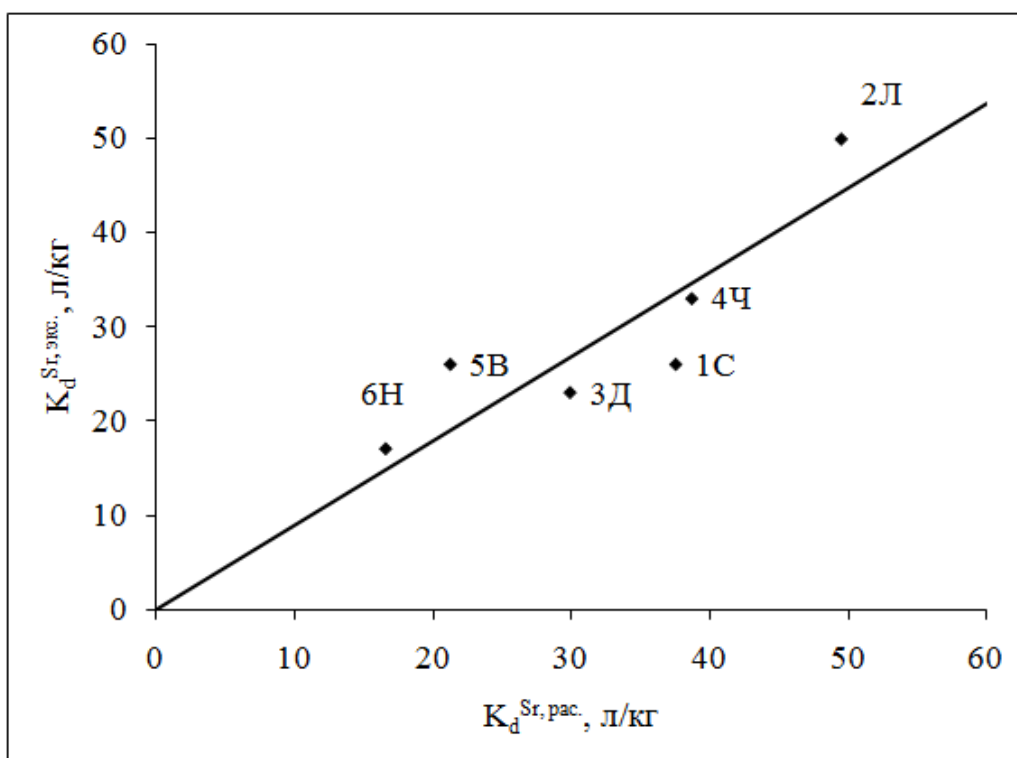


Рисунок 2.3 – Коэффициенты распределения ( $K_d$ )  $^{85}\text{Sr}$  для образцов сапрпелей различного типологического состава

Очевидно, что значения  $K_d^{85}\text{Sr}$  значительно ниже, чем значения  $K_d^{137}\text{Cs}$ . Значения  $K_d^{85}\text{Sr}$  находятся в интервале от 17 до 50, то есть различаются в 3 раза, как можно было предположить из области значений ЕКО. Предсказанные значения хорошо согласуются с экспериментальными данными, соотношение экспериментальных данных и предсказанных значений в среднем составляет  $0,93 \pm 0,08$  ( $n = 6$ ).

Как следует из полученных данных, соотношение наблюдаемого и предсказанного эффектов (уравнение 2.6) равно  $0,94 \pm 0,02$  ( $n = 9$ ), из чего следует, что распределение стронция между почвой и раствором регулируется исключительно емкостью катионного обмена. Полученные результаты могут быть представлены в виде уравнения линейной регрессии:

$$K_d^{\text{Sr}} = 0,473 + 112,3 \cdot \text{ЕКО}, \quad R^2 = 0,97. \quad (2.9)$$

Корреляционное соотношение, установленное между экспериментальными значениями и рассчитанными показателями (уравнениями (2.3) и (2.6)), равное  $0,94 \pm 0,02$  ( $n = 9$ ) также подтверждает, что распределение  $^{85}\text{Sr}$  между почвой и раствором зависит главным образом от величины ЕКО.

Значения коэффициентов распределения для  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$ , экспериментально установленные и теоретически рассчитанные по уравнениям (2.7) и (2.8), хорошо согласуются между собой. Соотношение между фактическим и теоретическим значениями составляет для  $K_d^{\text{Cs}}$  –  $0,91 \pm 0,12$  ( $n = 6$ ), а для  $K_d^{\text{Sr}}$  –  $0,93 \pm 0,08$  ( $n = 6$ ). Как и ожидалось, исходя из полученных значений  $\text{RIP}^{\text{FES}}$ , значения  $K_d^{\text{Cs}}$  значительно выше, чем значения  $K_d^{\text{Sr}}$  и находятся в пределах одного порядка (300–5000 л/кг). Поэтому можно считать, что распределение радиоцезия в системе твердое тело – жидкость в сапропелях, так же, как и в почвах, обусловлено наличием FES. Распределение же радиостронция регулируется главным образом ЕКО и концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе и в обменном комплексе. Это подтверждается данными ионного состава раствора (РАР).

Эффективность сапропеля как адсорбента радионуклида, находящегося в почвенном растворе и контактирующего с корнями растений, будет зависеть от относительных величин потенциалов адсорбции радионуклида почвой и сорбентом. Очевидно, что ионный состав сорбента будет также регулировать обменные процессы в почве. В зависимости от дозы сорбента, а также относительных значений емкости катионного обмена почвы и сорбента, ионный состав почвенного раствора может изменяться.

**Эксперименты по десорбции  $^{137}\text{Cs}$ .** Результаты определения потенциала фиксации для образцов исследуемых сапропелей, представленные в таблице 2.7, характеризуют степень фиксации  $^{137}\text{Cs}$  данными образцами при их искусственном загрязнении. Показано, что значения потенциала фиксации для са-

пропелей находятся в области от 15 до 40% (среднее значение  $28 \pm 5\%$ ), результат, который согласуется с данными потенциала фиксации для некоторых типов сельскохозяйственных почв [42, 60, 61]. Средние значения потенциала фиксации для почв несколько ниже и находятся в интервале от 12 до 25% (среднее значение  $17 \pm 3\%$ ). Поэтому, можно предположить, что внесение сапропелей в экономически обоснованных дозах не приведет к значительному повышению потенциала фиксации почв, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$ .

Результаты определения потенциала связывания  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{RIP}^{\text{FES}}$ ) свидетельствуют о том, что данный показатель находится в более сложной зависимости от типа сапропеля. Значения  $\text{RIP}^{\text{FES}}$  для большинства сапропелей, за исключением образцов кремнеземистого сапропеля (образец 3Д и 4Ч), изменяются в пределах от 110 до 220 мэкв/кг. Наибольшим значением  $\text{RIP}^{\text{FES}}$  (990 мэкв/кг) обладает кремнеземистый сапропель (образец 3Д).

Следует предположить, что при внесении данного типа сапропеля в дерново-подзолистые песчаные и суглинистые почвы будет иметь место положительный эффект с точки зрения доступности  $^{137}\text{Cs}$  растениям. Это предположение подтверждается данными по определению  $K_c^{\text{FES}}(\text{NH}_4^+ / \text{K}^+)$ , который связан с емкостью FES и  $\text{RIP}^{\text{FES}}$ .

В результате проведенных лабораторных исследований установлено, что распределение  $^{85}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва – раствор в сапропелях и почвах регулируется одними и теми же процессами. Распределение  $^{137}\text{Cs}$  в системе твердое тело – жидкость обусловлено количеством мест специфической сорбции (FES) и определяется в основном потенциалом связывания радиоцезия  $\text{RIP}^{\text{FES}}$ , концентрациями  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в равновесном растворе и коэффициентом селективности  $\text{NH}_4^+$  по отношению к  $\text{K}^+$  на FES.

Для  $^{137}\text{Cs}$  распределение в системе твердое тело – жидкость почти исключительно регулируется небольшим количеством мест специфической сорбции (FES). Такое поведение может быть связано с потенциалами связывания радиоцезия  $\text{RIP}^{\text{FES}}$ , концентрациями  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  в равновесном растворе и коэффициентом селективности  $\text{NH}_4^+$  к  $\text{K}^+$  в FES. Потенциал связывания радиоцезия является оперативно определяемым параметром, который идентифицируется с величиной емкости FES и коэффициентом селективности  $K_c^{\text{FES}}(\text{NH}_4^+ / \text{K}^+)$ .

Для  $^{85}\text{Sr}$  установлено, что распределение в системе твердое тело – жидкость, в основном, регулируется емкостью катионного обмена, концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе и в обменном комплексе и коэффициентом избирательности Sr–Ca в ионообменных центрах. Следует отметить, что значения  $K_d^{\text{Sr}}$  имеют хорошую корреляцию со значениями ЕКО и концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе.

Результаты проведенных лабораторных исследований свидетельствуют о перспективности применения органических сапропелей с высоким содержанием

ем органического вещества (73% и более) в качестве сорбента для снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  в сельскохозяйственную продукцию.

Как показали лабораторные исследования, такая контра, как использование специфических адсорбентов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , будет эффективной, если адсорбционный потенциал применяемого адсорбента по отношению к радионуклиду будет превышать данный показатель для загрязненных почв, по крайней мере, в 100 раз [54, 117, 220]. Следовательно, только почвы с низким адсорбционным потенциалом следует мелиорировать с использованием данного подхода. На практике положительный эффект от применения сапропелей на загрязненных радионуклидами почвах может наблюдаться лишь на почвах с низкой емкостью катионного обмена, бедных органическим веществом и глинистыми минералами, а также на кислых почвах.

Выводы о положительном влиянии органических сапропелей на фиксацию радионуклидов почвой основываются на результатах лабораторных экспериментов, в которых было обеспечено оптимальное смешивание образцов почв и вносимых сапропелей. В полевых условиях результаты будут зависеть от качества перемешивания вносимого сапропеля с загрязненной радионуклидами почвой.

Следует заключить, что с агрохимической точки зрения влияние сапропелевых сорбентов на свойства загрязненных радионуклидами почв может быть как прямым (добавка питательных веществ) так и косвенным (увеличение емкости катионного обмена), что, в целом, позволит в значительной степени повысить физико-химические и сорбционные свойства загрязненных радионуклидами почв.

***Исследование сорбционных свойств сапропелей, относящихся к «глинистым илам».*** Учитывая полученные результаты по сорбционным свойствам образцов сапропелей различного типологического состава в отношении  $^{137}\text{Cs}$  и с целью дальнейшего поиска наиболее эффективного типа сапропеля для сорбции  $^{137}\text{Cs}$  дополнительно был отобран сапропель из оз. Сетен Гомельского района (образец 10С) относящийся к «глинистым илам» (согласно существующей в республике классификации) и проведено исследование его физико-химических и сорбционных свойств в отношении радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  [221].

Следует отметить, что установленные значения  $\text{RIP}^{\text{FES}}$  для образца сапропеля озера Сетен, Гомельского района, относящегося к глинистым илам, составляют от 2 до 5 экв/кг. В результате изучения эффективности данного образца установлено, что даже добавка данного типа сапропеля в объеме 4%, что на практике будет соответствовать дозе внесения сорбента в объеме 100–150 т/га, будет незначительно влиять на потенциал адсорбции цезия в дерново-подзолистых почвах (образец ДПП-1 и ДПП-2).

*Анализ морфологического и элементного состава образца сапропеля оз. Сетен Гомельского района (глинистый ил).* Образец сапропеля оз. Сетен Гомельского района (глинистый ил) был проанализирован с использованием растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА) для определения морфологии и элементного состава данного типа сапропеля (глинистый ил) [222]. Воздушно-сухой образец сапропеля был насыпан тонким слоем на подложку с двусторонним скотчем и покрыт слоем Au (толщиной 10–15 Å) для уменьшения эффекта зарядки поверхности при РЭМ анализе. Результаты исследований представлены на рисунках 2.4 и 2.5.

Как видно из рисунка 2.4, для образца сапропеля оз. Сетен Гомельского района наблюдается пластинчатый агрегат округлой формы, представляющий, судя по результатам РСМА, смесь из органического вещества (18,28%) и глинистых минералов ( $Al_2O_3$  – 1,26%;  $SiO_2$  – 80,46%).

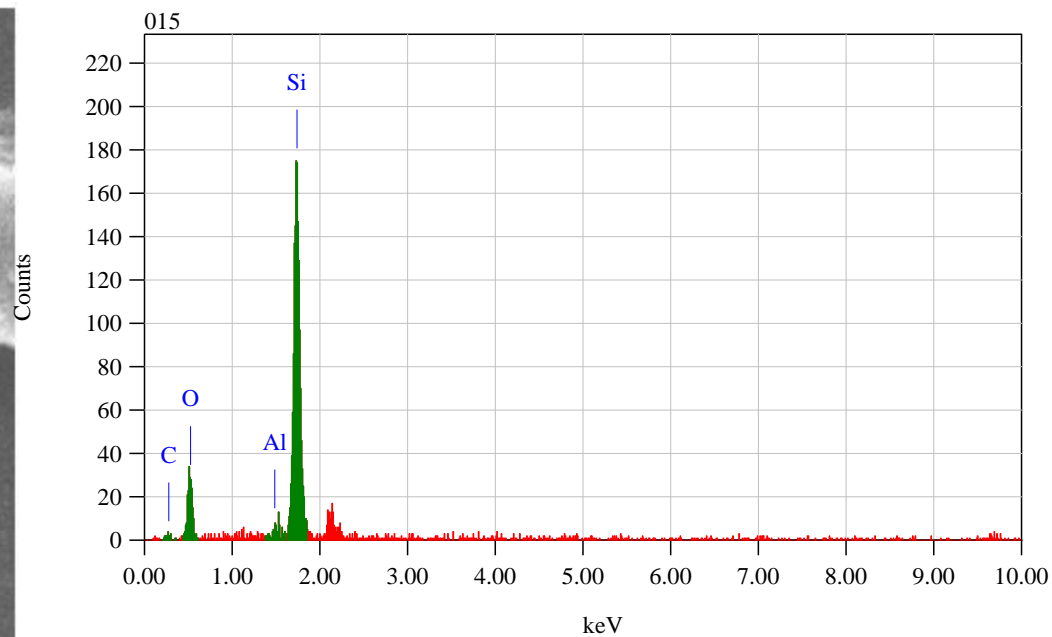
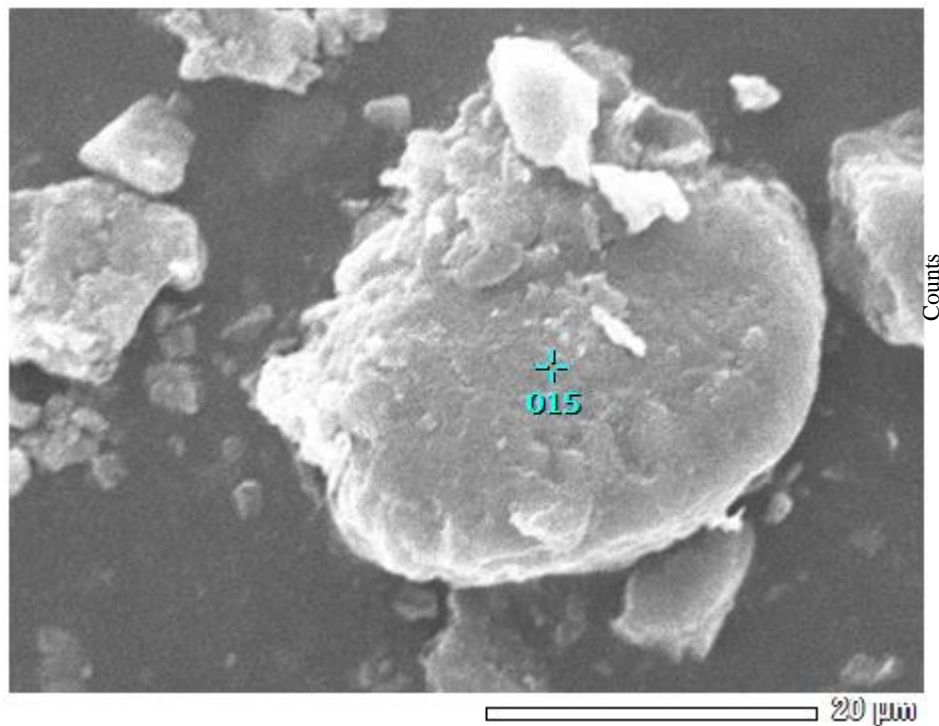
Таким образом полученные с помощью РСМА спектры образца глинистого сапропеля оз. Сетен Гомельского района свидетельствуют о том, что глинистые минералы и органическое вещество являются основными компонентами данного типа сапропеля (глинистый ил). Исследование образца сапропеля оз. Сетен Гомельского района (глинистый ил), проведенное с помощью методов РСМА (по усредненным точкам) показало, что содержание органического вещества в данном образце составляет от 35,3 до 80,8% (среднее значение – 62,3%), содержание кремнезема (в пересчете на  $SiO_2$ ) в исследуемых образцах подвержено значительному колебанию и составляет от 3,6 до 43,4% (среднее значение – 22,4%).

На участке № 21 исследуемого образца сапропеля (глинистый ил) оз. Сетен Гомельского района (рисунок 2.5) наблюдается пластинчатый агрегат округлой формы, представляющий, судя по результатам РСМА, частицу кварца с преобладающим содержанием  $SiO_2$  (47,5%) и других элементов ( $Al_2O_3$  – 11,4%;  $CaO$  – 7,7%;  $FeO$  – 33,4%), которые характерны для глинистых минералов.

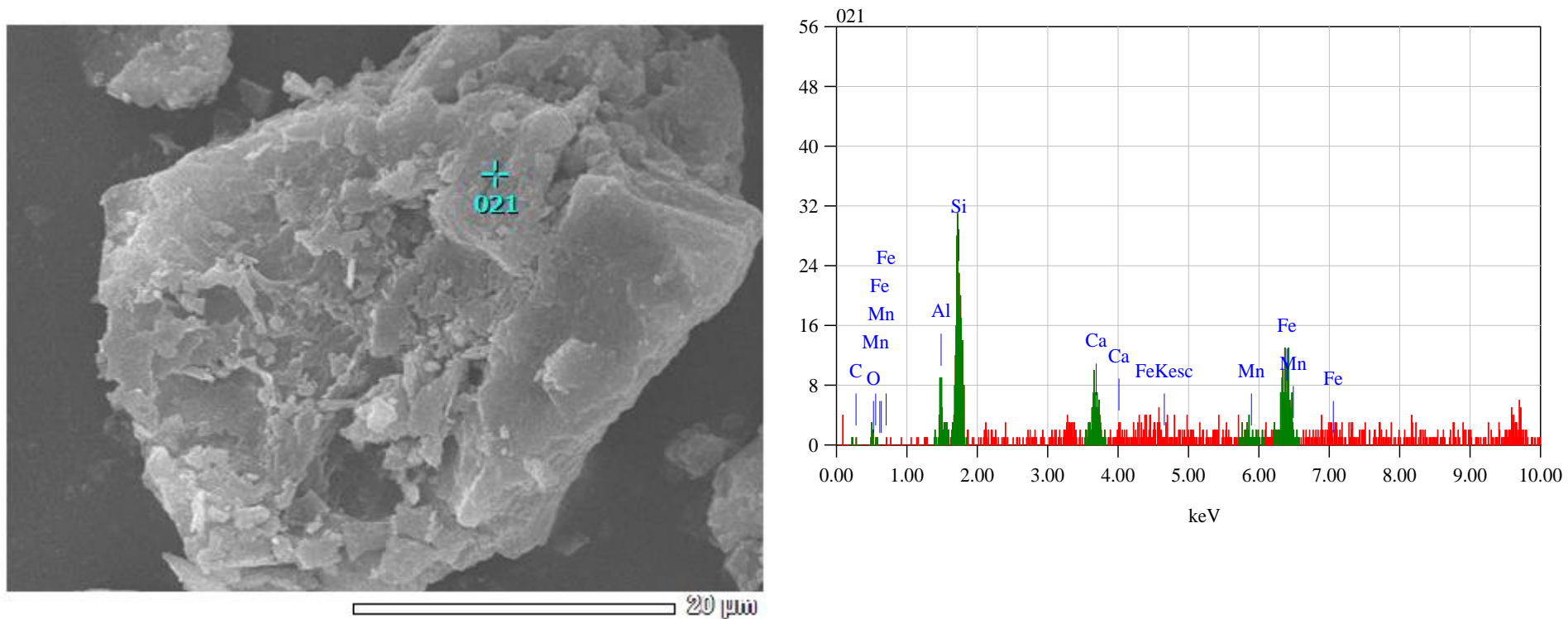
Следует отметить, что неплоская поверхность насыпного образца сапропеля оз. Сетен Гомельского района, отличающегося высокой дисперсностью при использовании рентгеноспектрального анализа, позволяет получать только полуколичественные результаты.

Как установлено многочисленными исследованиями [223–225], в процессах поглощения радиоцезия почвами и донными отложениями определяющую роль играют высокоселективные ионообменные центры боковых граней глинистых минералов, а сорбированные фульвокислоты на этих центрах могут блокировать их и снижать величину сорбции цезия глинистыми минералами.





**Рисунок 2.4 – Изображение образца сапропеля оз. Сетен Гомельского района (участок 015), относящегося к «глинистым илам», полученное с применением РЭМ в режиме вторичных электронов, РСМА-спектр данного образца и результаты определения элементного состава**



**Рисунок 2.5 – Изображение, полученное с применением РЭМ, частицы кварца (участок 21), покрытой оксидом железа образца сапропеля оз. Сетен Гомельского района (глинистый ил), соответствующий РСМА-спектр и результаты определения элементного состава**

В результате исследований, выполненных С. Н. Калмыковым с использованием методов сканирующей просвечивающей рентгено-микроскопии (СПРМ) в отношении  $N_p(V)$  установлено, что гуминовые кислоты образуют на поверхности минеральных коллоидных частиц мицеллы с гидрофобным ядром [226].

Проведенные с использованием РЭМ с РСМА исследования свидетельствуют о присутствии в данном образце сапропеля оз. Сетен Гомельского района (относящегося согласно классификации сапропелей к «глинистым илам») значительного количества органического вещества (среднее значение – 62,3%), а также наличие оксида железа (33,4%). В этой связи следует предположить, что присутствие органического вещества в данном образце в значительном количестве способствует образованию пленок на поверхности глинистых минералов и, соответственно, препятствует сорбции  $^{137}\text{Cs}$  данным типом сапропеля.

Следовательно, при подборе компонентов органоминеральных сорбентов важное значение имеет не только знание их физико-химических и сорбционных свойств и характеристик, но и данных, характеризующих морфологический состав и структуру сапропелей, так как в процессе образования сапропелей имеют место различные физико-химические и микробиологические процессы, включая процессы разложения, которые вызывают изменение коллоидного состава минералов и веществ.

#### **2.1.4 Исследование физико-химических и сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава**

Сапропели – донные отложения пресноводных озер, которые характеризуются специфическими физико-химическими свойствами и могут быть использованы в различных отраслях промышленности и сельского хозяйства как ценное органическое и минеральное сырье.

В зависимости от гидрологических и геохимических условий озер и согласно принятой в республике классификации сапропели разделяются на следующие типы: кремнеземистый, органический, карбонатный и смешанный [143, 145, 146, 148], которые существенно различаются по своим физико-химическим и агрохимическим свойствам.

В составе сапропелей можно выделить три основных компонента: органическую, минеральную часть и биологически активную составляющую.

Органическая часть сапропелей представлена в основном совокупностью содержащихся растительных и животных остатков и продуктов их разложения. В состав органического вещества сапропелей входят продукты гидролиза биополимеров, синтеза органических веществ и жизнедеятельности микроорганизмов – витамины и другие биологически активные вещества.

Минеральная часть сапропелей представлена в основном  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaO}$ . В сапропелях присутствуют кремний, кальций, железо, калий, алюминий, фосфор и другие макроэлементы, а также микроэлементы (Co, Mn, Cu, B, Cr, Zn, Mo, Ni и др.), что имеет особое значение при использовании их в качестве удобрений и различных типов добавок.

Результаты многочисленных научных исследований [143, 145, 169, 172, 175, 176] и практический опыт применения сапропелей в сельском хозяйстве [143, 170, 172] позволяют рассматривать дальнейшее вовлечение в хозяйственный оборот имеющихся в республике ресурсов сапропелей весьма перспективным направлением в обеспечении экономического и инновационного развития.

Следовательно, продолжение изучения физико-химических и сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава имеет для республики особую актуальность, так как определяет возможность их дальнейшего практического использования для решения экологических проблем, включая проведение реабилитации загрязненных радионуклидами почв республики.

#### **2.1.4.1 Объекты исследований.**

Для проведения исследований дополнительно были отобраны образцы сапропелей из ряда озер и районов республики, которые представлены сапропелями различного типологического состава. Характеристика образцов сапропелей и месторасположение озер, из которых были взяты образцы для исследований, приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Тип и характеристика образцов сапропелей

Шифр образца	Наименование озера	Тип сапропеля
3Д	Добеевское, Шумилинский р-н	Карбонатный
4Ч	Червоное, Житковичский р-н	Кремнеземистый
7В	Вечер, Любанский район	Карбонатный
8П	Плесецкое, Петриковский р-н	Органический
9Чр	Черное, Лунинецкий р-н	Органический
10С	Сетен, Гомельский р-н	Глинистый ил

Как видно из таблицы 2.8, для исследований были отобраны образцы сапропелей различного типологического состава (органические, кремнеземистые, карбонатные и смешанные) из ряда озер республики, которые характеризуются большими запасами, и имеющими промышленное значение.

#### **2.1.4.2 Исследование физико-химических свойств сапропелей различного типологического состава.**

Для изучения сорбционных характеристик и параметров сорбции радионуклидов сапропелями были проведены исследования состава органической и

минеральной частей сапропелей ряда озер Беларуси, представляющих различные генетические типы. Результаты исследований физико-химических свойств сапропелей приведены в таблице 2.9.

Как видно из таблицы 2.9, исследуемые образцы сапропелей в значительной степени отличаются по своим физико-химическим свойствам, а содержание минералов в них сильно варьирует в зависимости от типа сапропеля. Содержание ОВ в образцах исследуемых сапропелей изменяется от 23 до 88,2% (в расчете на сухое вещество). Наиболее высокое содержание ОВ имеют органические сапропели (оз. Черное, Плесецкое и Лочинское), что является характерной особенностью сапропелей данного типа.

По содержанию гуминовых кислот исследуемые образцы сапропелей существенно различаются. Так в образце органического сапропеля оз. Черное (Лунинецкий район, Брестская область), имеющем наиболее высокое содержание ОВ (88,2%), содержится 26,8% гуминовых кислот, а в образце органического сапропеля (оз. Плесецкое) содержание гуминовых кислот составляет лишь 8%. Наиболее высоким содержанием гуминовых кислот (60,4%) характеризуется образец сапропеля оз. Лочинское (при содержании ОВ в количестве 72,7%), что в значительной степени обусловлено наличием и структурой основных сапропелеобразующих материалов и веществ, характерных для данного озера. Высокое содержание гуминовых кислот в составе кремнеземистого сапропеля оз. Червоное (19,4%) объясняется значительным содержанием торфянистого материала, а также окислительно-восстановительными условиями данного водоема [178].

Как известно [145], наличие водорослей в составе сапропелеобразователей способствует более интенсивному накоплению в сапропелях легкогидролизуемых углеводов и более низкому содержанию гуминовых кислот, преимущественно углеводно-полипептидной природы [187]. Тогда как в торфянистых сапропелях содержится больше гуминовых кислот, количество которых находится в обратной зависимости от содержания углеводов.

Основным компонентом минеральной составляющей кремнеземистых сапропелей и органического сапропеля оз. Мено является оксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), содержание которого соответственно составляет 35–50 и 19,4%. Следует отметить, что  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  в сапропелях находятся в виде карбонатов, и их содержание в кремнеземистых сапропелях достигает 3,5–4,8%.

Как видно из данных, приведенных в таблице 2.9, кремнеземистый сапропель (оз. Червоное, Житковичский район, Гомельская область), обладает наиболее выгодным соотношением органической и минеральной частей, высоким содержанием гуминовых кислот (19,4%) и достаточно значительным содержанием алюмосиликатов, которые во многом и определяют его сорбционные и фиксирующие свойства.

Таблица 2.9 – Характеристика физико-химических свойств сапропелей Беларуси

Показатели	Наименование озер							
	Червоное	Добеевское	Мено	Плесецкое	Вечер	Дикое	Лочинское	Черное
Тип сапропеля	Кремне-земистый	Кремне-земистый	Органический	Органический	Карбонатный	Смешанный	Органический	Органический
Относительная влажность, %	90,5	89,3	85,7	75,3	85,2	79,5	93,5	95,0
Кислотность (рН <sub>KCl</sub> )	5,6	6,6	6,2	5,5	7,3	6,6	6,2	6,7
Органическое вещество (ОВ), %	52,0	39	53,5	74,4	23,0	54,0	73,0	88,2
Минеральное вещество, %	48,0	61	46,5	25,6	77,0	46,0	27,0	11,8
Содержание гуминовых кислот, % на ОВ	19,4	13,8	27,0	8,1	4,8	12,7	60,4	26,8
Содержание в золе, % (на сухое вещество):								
– SiO <sub>2</sub>	35,0	50,4	19,4	7,6	23,6	12,3	4,2	4,3
– CaO	3,0	4,5	7,9	0,8	22,6	4,2	2,4	3,1
– MgO	0,5	0,2	1,0	0,1	1,1	0,6	0,3	0,4
– Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	3,5	6,5	8,8	11,8	18,3	1,0	2,3
– Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5	9,1	6,5	2,3	3,3	1,3	0,7	1,8
– K <sub>2</sub> O	0,2	1,3	1,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,2
– P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,4	0,3	0,6	1,4	0,7	2,0	0,5	0,4
– N <sub>общ</sub>	1,6	1,2	2,5	3,5	1,6	2,3	-	3,8

Сумма остальных полуторных окислов в сапропеле оз. Червоное не превышает 8%, тогда как кремнеземистый сапропель (оз. Добеевское) выделяется значительным содержанием окислов алюминия (9,1%) и сопутствующим ему повышенным количеством  $K_2O$ , что характерно для высокозольных глинистых кремнеземистых сапропелей [185].

В отличие от органического сапропеля оз. Мено в сапропеле оз. Плесецкое содержится меньше  $SiO_2$ , но больше  $Fe_2O_3$  (8,8%) и  $P_2O_5$  (1,4%), что обусловлено различными условиями формирования залежи, природой компонентов и растительности, влияющих на образование сапропелей в каждом конкретном озере, и рядом других факторов.

В карбонатном сапропеле оз. Вечер наряду с основным минеральным компонентом – карбонатом кальция (22,6%) содержатся значительные количества  $SiO_2$  (23,6%) и  $Fe_2O_3$  (11,8%) и более высокое по сравнению с другими типами количество  $MgO$  (1,1%). Карбонатные сапропели бедны окислами фосфора и калия (до 0,2%). Однако следует отметить, что органическая часть карбонатного сапропеля содержит достаточно высокое количество гуминовых кислот (до 23% на  $ОВ$ ), что, по-видимому, обусловлено структурирующей ролью кальция. Известно [178, 145], что кальций в органогенных осадках, вступая в реакцию с функциональными группами компонентов органического вещества, препятствует окислению сапропеля и тем самым способствует накоплению в нем гуминовых кислот. Сапропель оз. Дикое отличается несколько пониженным содержанием  $SiO_2$  (12,3%) и  $CaO$  (4,5%), но высоким содержанием  $Fe_2O_3$  (18,8%) и  $P_2O_5$  (2,0%), что объясняется присутствием вивианита и керченита [178, 148].

Особое значение при использовании сапропелей в качестве органоминеральных смесей и мелиорант-сорбентов имеет содержание в них фосфора, калия и азота – компонентов, необходимых для питания растений. Как видно из таблицы 3.9, валовое содержание  $P_2O_5$  для сапропелей всех типов составляет 0,1–2,0%,  $K_2O$  – 0,1–1,3%. Содержание общего азота для всех исследуемых сапропелей колеблется в пределах 1,2–3,5% на  $СВ$ , причем наиболее высоким уровнем азота характеризуются органические сапропели. Согласно данным работы [145], содержание аммиачного азота в сапропелях органического типа составляет 0,4–0,8%, а подвижного – 6–25% от общего содержания азота.

Кроме того, исследуемые образцы сапропелей, за исключением карбонатного (оз. Вечер), характеризуются значениями  $pH$ , близкими к нейтральной реакции среды. Значения кислотности ( $pH$ ) исследуемых образцов сапропелей составляют от 5,6 до 7,3.

Результаты исследований физико-химических свойств сапропелей различного типологического состава приведены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Физико-химическая характеристика образцов сапропелей

Шифр образца	Тип сапропеля	ОВ, %	МВ, %	pH <sub>водн</sub>	ЕКО, мг-экв/кг	Содержание водорастворимых катионов, мг-экв/л				Содержание обменных катионов, мг-экв/кг			
						Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
4Ч	Кремнеземистый (оз. Червоное)	52,0	48,0	5,1	696	43,6	5,5	0,3	0,06	702	60,3	4,3	16,3
7В	Карбонатный (оз. Вечер)	23,0	77,0	5,9	388	31,5	1,2	0,12	0,08	356	10,8	2,7	5,4
8П	Органический (оз. Плесецкое)	74,4	25,6	5,3	906	12,9	2,1	0,03	0,15	877	40,2	3,4	3,4
9Чр	Органический (оз. Черное)	88,2	11,8	5,7	1100	10,6	0,5	0,07	0,10	1087	49,4	7,5	6,8



Как видно из данных таблицы 2.10, использованные в исследованиях образцы сапропелей различного типологического состава, характеризуются различными физико-химическими свойствами. Так, значения рН водной вытяжки для образцов исследуемых сапропелей изменяются от слабокислой до нейтральной (рН составляет от 5,1 до 5,9), и прослеживается зависимость ЕКО от содержания органического вещества в образцах исследуемых сапропелей, что является характерным показателем высокой сорбционной способности сапропелей по отношению к  $^{90}\text{Sr}$ . Наибольшим содержанием водорастворимых катионов, необходимых для питания растений, отличается кремнеземистый сапропель. Данный образец сапропеля имеет высокое содержание обменного калия. Содержание доступного для растений обменного  $\text{K}^+$  (16,3 мг-экв/кг) в этом сапропеле находится на уровне его содержания в типичном черноземе. В сапропелях содержится также значительное количество обменного кальция и магния.

Результаты дополнительных исследований физико-химических свойств образцов сапропелей приведены в таблице 2.11.

Таблица 2.11 – Физико-химическая характеристика сапропелей (на абсолютно-сухой вес)

Шифр образца	ОВ, %	МВ, %	$\text{pH}_{\text{водн}}$	$\text{pH}_{\text{KCl}}$	$\text{H}_\Gamma$ , мэкв/кг	ЕКО, мэкв/кг
4Ч	$52,0 \pm 0,6$	48,0	5,1	4,7	$162 \pm 8$	$696 \pm 50$
7В	$23,0 \pm 0,4$	77,0	5,9	4,2	$197 \pm 7$	$388 \pm 18$
8П	$74,4 \pm 0,9$	25,6	5,3	5,1	$155 \pm 9$	$906 \pm 68$
9Чр	$88,2 \pm 1,7$	11,8	5,7	5,2	$173 \pm 3$	$1100 \pm 13$

Как видно из таблицы 2.11 исследуемые образцы сапропелей значительно отличаются по своим физико-химическим свойствам. Величина  $\text{pH}_{\text{KCl}}$  меняется от 4,7 до 5,2. По содержанию органического вещества и емкости катионного обмена исследуемые образцы сапропелей характеризуются колебаниями данных показателей в широких пределах и, следовательно, могут рассматриваться как возможные компоненты органоминеральных сорбентов.

В образцах сапропелей также был изучен состав водной вытяжки (соотношение сорбент : раствор составляло 1 : 5), а также содержание водорастворимого аммония  $\text{NH}_4^+$ . Определение проводилось в 2-кратной повторности. Полученные данные представлены в таблице 2.12.

Таблица 2.12 – Характеристика состава водной вытяжки сапропелей, мг-экв/л (на абсолютно сухой вес образца)

Шифр образца	Ca <sub>водн</sub>	Mg <sub>водн</sub>	K <sub>водн</sub>	NH <sub>4</sub> <sub>водн</sub>
4Ч	30,5 ± 3,2	5,5 ± 1,5	0,30 ± 0,04	0,06 ± 0,02
7В	18,6 ± 3,0	1,2 ± 0,3	0,12 ± 0,02	0,08 ± 0,03
8П	11,1 ± 2,1	2,1 ± 0,6	0,03 ± 0,01	0,15 ± 0,02
9Чр	8,8 ± 2,0	0,5 ± 0,06	0,07 ± 0,01	0,10 ± 0,02

Как видно из таблицы 2.12, состав водной вытяжки образцов исследуемых сапропелей представлен в основном такими макроэлементами, как кальций, магний и калий. Наибольшее их содержание характерно для образца кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч, оз. Червоное).

Содержание основных макрокатионов в вытяжке сорбентов, полученных с использованием 1М раствора уксуснокислого аммония приведено в таблице 2.13.

Таблица 2.13 – Содержание обменных катионов в сапропелях, мг-экв/кг (на абсолютно сухой вес образца)

Шифр образца	Ca <sub>обм</sub>	Mg <sub>обм</sub>	Na <sub>обм</sub>	K <sub>обм</sub>
4Ч	702 ± 49	60,3 ± 2,1	4,3 ± 0,3	16,3 ± 2,8
7В	356 ± 10	10,8 ± 0,3	2,7 ± 0,3	5,4 ± 1,0
8П	877 ± 42	40,2 ± 2,6	3,4 ± 1,3	3,4 ± 0,3
9Чр	1087 ± 95	49,4 ± 0,6	7,5 ± 0,2	6,8 ± 1,2

Как видно из приведенных в таблице 2.13 данных, исследуемые образцы сапропелей характеризуются высоким содержанием обменных катионов кальция, магния, калия и натрия и их содержание определяется типологическим составом сапропелей.

Наиболее высокое содержание обменного кальция отмечено в образце органического сапропеля (образец 9Чр, оз. Плесецкое), а наименьшее характерно для образца карбонатного сапропеля (образец 7В, оз. Вечер) и составляет 356 мг-экв/кг. Значительное содержание обменного натрия отмечено в кремнеземистом сапропеле (образец 4Ч), которое составляет 60,3 мг-экв/кг, и низкое содержание установлено в карбонатном сапропеле (образец 7В), которое составляет лишь 10,8 мг-экв/кг. Содержание обменного натрия в исследуемых образцах сапропелей не подвержено значительным колебаниям и составляет от 2,7 мг-экв/кг (для карбонатного сапропеля, образец 7В) до 7,5 мг-экв/кг (для органического сапропеля, образец 9Чр).

Следует отметить значительное содержание обменного калия во всех исследуемых образцах сапропелей. В кремнеземистом сапропеле (образец 4Ч, оз. Червоное) оно составляет более 16 мг-экв/кг. Содержание доступного для растений обменного калия в данном сапропеле находится на его уровне в типичном черноземе – наиболее известной плодородной почве.

Таким образом, результаты исследований химического состава и физико-химических свойств сапропелей показывают, что все образцы сапропелей обладают следующими свойствами: высокой удельной поверхностью, благоприятной реакцией среды, содержат биологически активные вещества органической природы и набор ценных минеральных макро- и микроэлементов, что свидетельствует о перспективности их использования в качестве сорбентов радионуклидов.

**Гранулометрический состав сапропелей.** Характеристика гранулометрического состава сапропелей приведена в таблице 2.14.

Как видно из данных таблицы 2.14, гранулометрический состав верхнего слоя отложений кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч, оз. Червоное) представлен в основном фракциями пыли с размером частиц 0,05–0,01 мм и менее 0,1 мм, которые составляют 42,27 и 31,39% соответственно. На долю других фракций (мелкого и среднего песка) приходится лишь 26,34% от общего содержания фракций.

Известно [227], что более склонной к вторичному ветровому подъему является фракция почвенных частиц с размером частиц менее 0,1 мм, доля которой в образце кремнеземистого сапропеля составляет 75,67%, что свидетельствует о высоком сорбционном потенциале данного типа сапропеля.

На основании выполненных исследований можно заключить, что все исследуемые образцы сапропелей характеризуются хорошими физико-химическими и агрохимическими свойствами: высоким содержанием органического вещества, благоприятным уровнем кислотности, а также содержат биологически активные вещества органической природы и набор ценных макро- и микроэлементов.

Таблица 2.14 – Характеристика гранулометрического состава кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч, оз. Червоное Житковичского района Гомельской области)

Глубина, м	Содержание фракций (мм) на абсолютно сухой вес, %												Средний диаметр частиц, мм
	>2	2-1	1-0,5	0,5-0,25	0,25-0,20	0,20-0,175	0,175-0,150	0,15-0,1	0,1-0,075	0,075-0,05	0,05-0,01	<0,01	
1	–	2,35	4,37	6,09	5,47	2,62	2,2	1,23	0,73	1,28	42,27	31,39	0,14
2	2,49	9,57	19,39	23,61	18,57	0,2	0,39	3,19	0,26	5,23	8,17	8,93	0,48
3	8,38	22,01	5,2	9,86	5,23	2,6	2,37	0,61	1,51	2,16	35,39	4,68	0,50

### 2.1.4.3 Исследование сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .

Для оценки технологических свойств сорбционного материала важным критерием, кроме коэффициента распределения, является скорость сорбционного процесса, позволяющая определить эффективное время сорбции для обеспечения достаточной степени извлечения радионуклидов.

Обработка данных по исследованию сорбционной способности сапропелей с помощью кинетических моделей псевдопервого и второго порядков в сочетании с моделью гомогенной диффузии в частицах, позволила установить, что для описания кинетики сорбции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на сапропелях из модельных растворов наиболее подходит модель гомогенной диффузии в частицах.

**Модель гомогенной диффузии в частицах.** В данной модели лимитирующей стадией сорбции является либо диффузия радионуклида через жидкую пленку, окружающую частицу (пленочная диффузия), либо диффузия радионуклида внутрь зерен сорбента. Если лимитирующей стадией является диффузия радионуклида из раствора к зернам сорбента, то его сорбция описывается моделью пленочной диффузии с помощью уравнения

$$-\ln(1 - F) = kt, \quad (2.10)$$

где  $F = \frac{S_t}{S_p}$  – степень достижения сорбционного равновесия;

$S_t$  и  $S_p$  – степени сорбции соответственно в момент времени  $t$  и в равновесных условиях;

$k$  – константа скорости сорбции радионуклида на сорбенте, сут $^{-1}$ ;

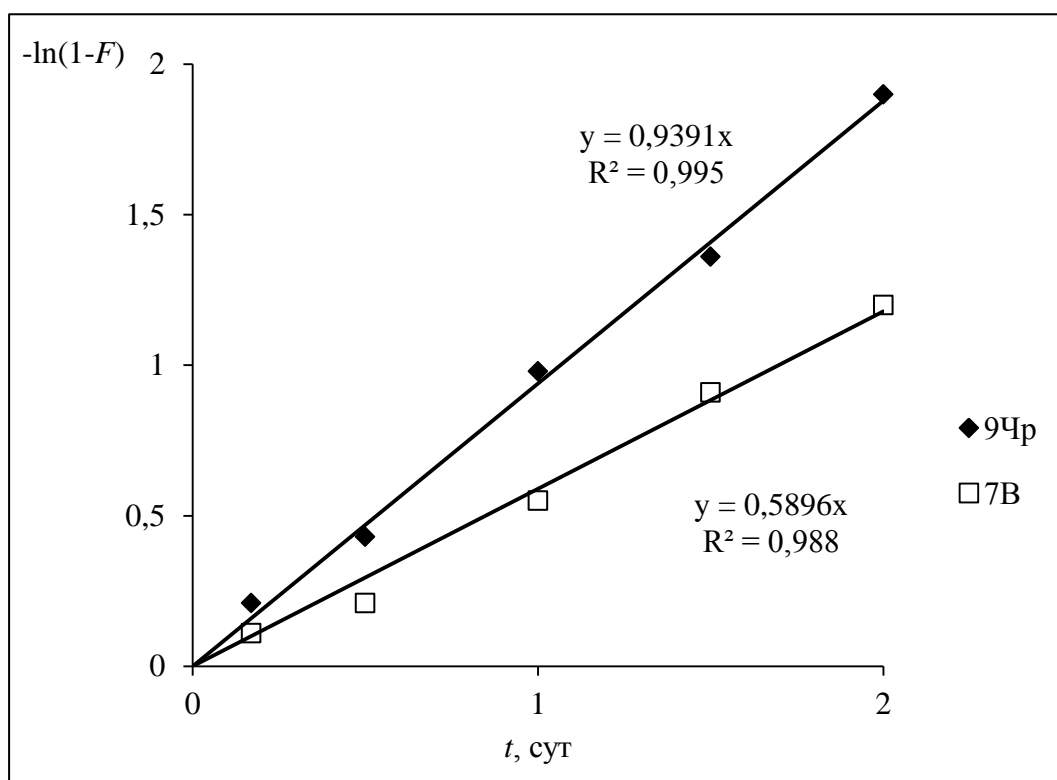
$t$  – время сорбции, сут.

Если лимитирующей стадией является диффузия радионуклида внутри зерен сорбента, то его сорбцию можно описать с помощью следующего кинетического уравнения:

$$-\ln(1 - F^2) = kt. \quad (2.11)$$

**Кинетика сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах различных типов сапропелей.** Определение кинетических характеристик процесса сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на различных образцах сапропелей проводили путем обработки экспериментальной зависимости степени достижения равновесия ( $F$ ) от времени сорбции ( $t$ ). Эксперименты проводили методом ограниченного объема (соотношение твердое тело : жидкость = 1 : 25) при температуре ( $18 \pm 1^\circ\text{C}$ ). В экспериментах использовалась фракция сапропелей меньше 0,63 мм.

Проведенные эксперименты по сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах сапропелей показали, что зависимость степени достижения сорбционного равновесия ( $F$ ) от ( $t$ ) при  $F < 0,85$ , на всех исследованных образцах сапропелей хорошо аппроксимируется прямолинейной зависимостью в координатах  $-\ln(1-F)-t$ , что свидетельствует о внешнедиффузионной кинетике процесса. При этом прямые линии, полученные в координатах  $-\ln(1-F)-t$ , проходят через начало координат. Это свидетельствует о том, что модель пленочной диффузии описывает сорбцию  $^{90}\text{Sr}$  на сапропелях адекватно. В качестве примера на рисунке 2.6 приведена кинетика сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах сапропелей (образец 9Чр и 7В) в координатах  $-\ln(1-F)-t$ .



**Рисунок 2.6 – Зависимость  $-\ln(1-F)$  от времени диффузии  $^{90}\text{Sr}$  из радиоактивного раствора на сапропель**

Изучение кинетики сорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцами сапропелей позволило установить, что время достижения сорбционного равновесия в системе сапропель – раствор для всех образцов сапропелей (кремнеземистый, карбонатный и два органических) составляет около 15 сут. При этом в течение первых двух суток на сапропелях сорбируется более 85%  $^{90}\text{Sr}$  от его равновесного количества.

Все экспериментальные данные по кинетике сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах сапропелей обработаны по методу наименьших квадратов. Кинетические характеристики, полученные на основе графической интерпретации данных, приведены в таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Кинетические характеристики сорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцами сапропелей

Шифр образца	Тип сапропеля	$t, ^\circ\text{C}$	Константа скорости сорбции $k$ , $\text{сут}^{-1}$ при $F < 0,85$	$\text{pH}_{\text{водн}}$	Степень сорбции $S_p$ , %
4Ч	Кремнеземистый (оз. Червоное)	18	$0,693 \pm 0,121$	$5,1 \pm 0,1$	$70,0 \pm 2,5$
7В	Карбонатный (оз. Вечер)	18	$0,602 \pm 0,088$	$5,9 \pm 0,1$	$58,8 \pm 3,2$
8П	Органический (оз. Плесецкое)	18	$0,857 \pm 0,112$	$5,3 \pm 0,1$	$74,8 \pm 2,7$
9Чр	Органический (оз. Черное)	18	$0,948 \pm 0,132$	$5,7 \pm 0,1$	$83,0 \pm 1,7$

Анализ экспериментальных данных (таблица 2.15) показывает, что скорость сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на органических сапропелях (образец 8П, 9Чр) на 24–58% выше, чем на карбонатном (7В) и кремнеземистом (4Ч) сапропелях. Скорость сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на сапропелях убывает в ряду: органический (9Чр) > органический (8П) > кремнеземистый (4Ч) > карбонатный (7В).

Как видно из таблицы 2.15, изученные образцы сапропелей обладают достаточно высокой сорбционной способностью по отношению к  $^{90}\text{Sr}$ , величина равновесной степени сорбции  $^{90}\text{Sr}$  изменяется от 58,8 до 83,0% в зависимости от типа сапропеля. Органический сапропель (9Чр) имеет наибольшую величину равновесной степени сорбции (83,3%) и лучше других образцов сорбирует  $^{90}\text{Sr}$ .

**Сорбционно-селективные характеристики образцов сапропелей.** Исследование сорбционно-селективных характеристик образцов сапропелей проводили путем определения значений обменных коэффициентов распределения ( $K_d^{\text{обм}}$ ) радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ .

Сорбционно-десорбционное равновесие катиона радионуклида (R) с катионом M такого же заряда характеризуется коэффициентом селективности:

$$K_c(R/M) = \frac{[R_{\text{обм}}][M_{\text{в}}]}{[R_{\text{в}}][M_{\text{обм}}]}, \quad (2.12)$$

где  $[R_{\text{обм}}]$  и  $[M_{\text{обм}}]$  – содержание обменных форм радионуклидов и конкурирующего катиона в твердой фазе, мг-экв/л;

$[R_{\text{в}}]$  и  $[M_{\text{в}}]$  – концентрация радионуклида и конкурирующего катиона в водной вытяжке, мг-экв/л.

Коэффициент селективности может быть определен методом последовательных экстракций, при котором в водной вытяжке определяют концентрацию радионуклида и конкурирующих катионов, в солевой – содержание обменной формы радионуклида и конкурирующего катиона в образце исследуемого материала. Безразмерный коэффициент селективности связан с коэффициентом распределения обменной формы радионуклида ( $K_d^{обм}$ ) соотношением

$$K_d^{обм}(R) = K_c(R/M) \cdot K_d^{обм}(M). \quad (2.13)$$

Коэффициент распределения является интегральной характеристикой сорбционной способности сорбента (сапропелей), учитывающий как свойства твердой фазы, так и катионный состав раствора. Связь между коэффициентом распределения ( $K_d$ ) и обменным коэффициентом распределения ( $K_d^{обм}$ ) можно выразить следующим образом:

$$K_d^{обм} = \delta \cdot K_d, \quad (2.14)$$

где  $\delta$  – доля обменно-сорбированного  $^{90}\text{Sr}$  на образцах сапропелей.

Для стронция обменный коэффициент распределения в системе сапропель – раствор определяется, в первую очередь конкуренцией с катионами кальция, согласно экспериментальным данным физико-химических свойств сапропелей и формами нахождения:

$$K_d^{обм}(^{90}\text{Sr}) = K_c(\text{Sr}/\text{Ca}) \cdot K_d^{обм}(\text{Ca}^{2+}), \quad (2.15)$$

где  $K_d^{обм}(^{90}\text{Sr})$  и  $K_d^{обм}(\text{Ca}^{2+})$  – коэффициенты распределения соответственно стронция и кальция, л/кг;

$K_c(\text{Sr}/\text{Ca})$  – коэффициент селективности катионного обмена катионов стронция и кальция.

В таблице 2.16 представлены формы нахождения  $^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе сапропелей.

Как следует из приведенных в таблице 2.16 данных, преобладающим механизмом сорбции  $^{90}\text{Sr}$  в сапропелях является катионный обмен. По результатам сорбции-десорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцами сапропелей различного типологического состава (таблица 2.16) установлено, что прочность связи  $^{90}\text{Sr}$  уменьшается в следующем порядке: карбонатный (образец 7В, оз. Вечер) > кремнеземистый (образец 4Ч, оз. Червоное) > органический (образец 8П, оз. Плесецкое) > органический (образец 9Чр, оз. Черное).



Таблица 2.16 – Результаты исследований по определению содержания форм радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе сапропелей

Шифр образца	Тип сапропеля	Содержание форм $^{90}\text{Sr}$ в твердой фазе сапропелей, %		
		водорастворимая $\alpha_{\text{водн}}$	обменная $\alpha_{\text{обм}}$	фиксированная $\alpha_{\text{фикс}}$
4Ч	Кремнеземистый (оз. Червоное)	$0,7 \pm 0,2$	$42,8 \pm 2,1$	$26,5 \pm 2,2$
7В	Карбонатный (оз. Вечер)	$0,5 \pm 0,2$	$29,7 \pm 2,0$	$28,6 \pm 2,7$
8П	Органический (оз. Плесецкое)	$1,7 \pm 0,3$	$61,8 \pm 1,5$	$21,3 \pm 2,3$
9Чр	Органический (оз. Черное)	$1,5 \pm 0,4$	$62,0 \pm 1,2$	$19,52 \pm 2,0$

Сорбционно-селективные характеристики образцов сапропелей приведены в таблице 2.17.

Таблица 2.17 – Сорбционно-селективные характеристики образцов сапропелей по отношению к  $^{90}\text{Sr}$

Шифр образца	Тип сапропеля	$K_d(^{90}\text{Sr})$ в растворе, л/кг	$K_d^{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})$ в растворе, л/кг	$K_d^{\text{обм}}(\text{Ca}^{2+})$ в растворе, л/кг	$K_c(\text{Sr}/\text{Ca})$
4Ч	Кремнеземистый (оз. Червоное)	$58,3 \pm 5,6$	$35,6 \pm 3,2$	$23,0 \pm 3,2$	$1,55 \pm 0,15$
7В	Карбонатный (оз. Вечер)	$35,7 \pm 4,6$	$18,0 \pm 1,9$	$19,1 \pm 3,9$	$0,94 \pm 0,03$
8П	Органический (оз. Плесецкое)	$74,2 \pm 8,7$	$61,3 \pm 4,5$	$78,6 \pm 4,2$	$0,78 \pm 0,05$
9Чр	Органический (оз. Черное)	$122,1 \pm 10,2$	$91,2 \pm 6,8$	$123,2 \pm 7,8$	$0,74 \pm 0,04$

Полученные результаты позволяют провести сравнительную оценку сорбционных свойств различных типов сапропелей. Как видно из данных таблицы 2.17, только кремнеземистый сапропель (образец 4Ч, оз. Червоное) сорбирует  $^{90}\text{Sr}$  селективно, остальные образцы сапропелей сорбируют его неселективно, поскольку коэффициент селективности для этих типов сапропелей меньше 1.

В миграционных процессах, которые в конечном итоге и определяют переход  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растения, важным фактором является трансформация форм радионуклидов с течением времени. Для прогнозирования перехода подвижных форм (водорастворимая и обменная) радионуклидов в фиксированную предпочтительно использовать диффузионную модель фиксации радионуклидов, предложенную в работе [228].

В соответствии с ней для достаточно больших времен зависимость доли подвижной формы радионуклида от времени выражается уравнением

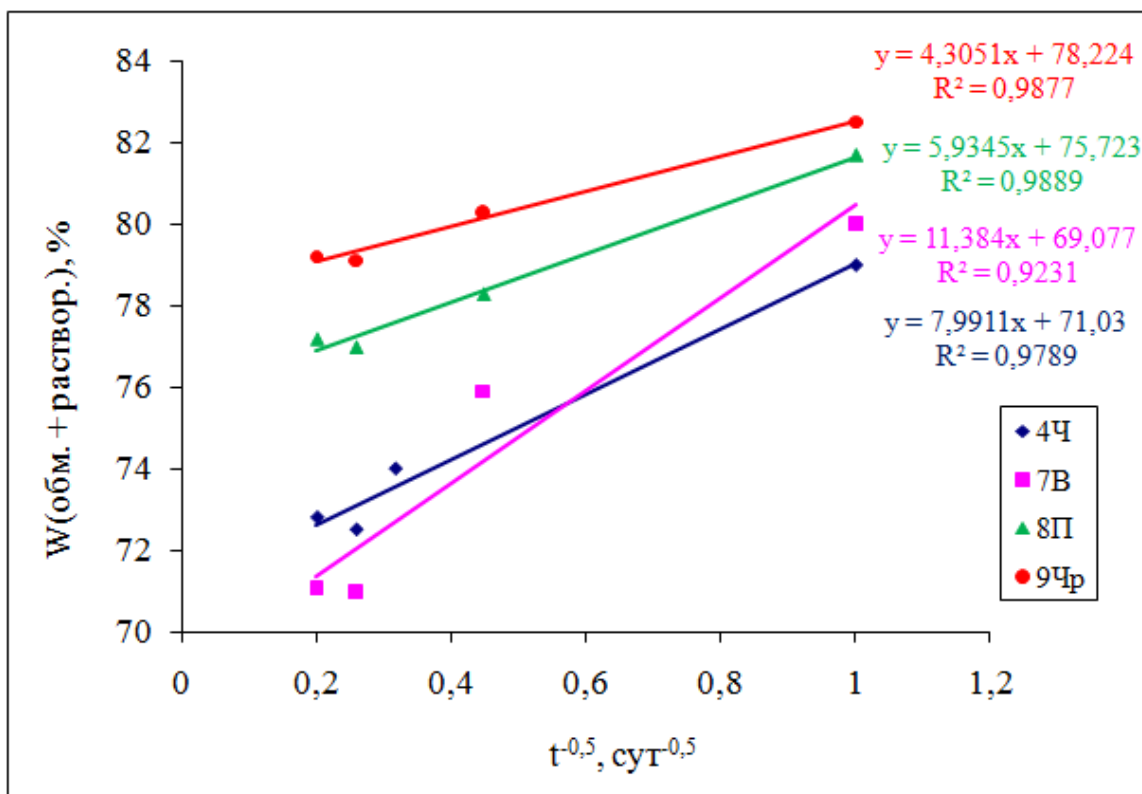
$$M_t = M_0 + \frac{M_0 \cdot \delta}{\sqrt{t}}, \quad (2.16)$$

где  $M_t$  и  $M_0$  – доля подвижной формы радионуклида в момент времени  $t$  и в стационарном состоянии;

$\delta$  – диффузионный параметр фиксации, сут $^{0,5}$ ;

$t$  – время, сут.

Экспериментальные значения и прямые регрессии в форме выражения (2.16), полученные методом наименьших квадратов, приведены на рисунке 2.7.



**Рисунок 2.7 – Диффузионная кинетика фиксации  $^{90}\text{Sr}$  образцами сапропелей различного типологического состава**

Диффузионные параметры фиксации  $^{90}\text{Sr}$  для исследованных сапропелей (кремнеземистый, оз. Червоное; карбонатный, оз. Вечер; органический, оз. Плесецкое и Черное) соответственно равны: 0,110; 0,165; 0,078 и 0,055 сут<sup>0,5</sup>, что близко к значениям для минеральных почв:  $0,18 \pm 0,05$  [60, 117, 119, 131, 132, 202].

**Кинетика сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образцах сапропелей.** Способность образцов сапропелей селективно сорбировать радиоцезий оценивали по модифицированной методике, подробно изложенной в работе [214].

Исследования кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцами сапропелей, у которых были блокированы обычные сорбционные места (RES), показали, что зависимость степени достижения сорбционного равновесия ( $F$ ) от ( $t$ ) при  $F > 0,1$  на всех исследованных образцах сапропелей хорошо аппроксимируется прямолинейной зависимостью в координатах  $-\ln(1-F)-t$ , что говорит о внутридиффузионной кинетике процесса.

Согласно экспериментальным данным лимитирующей стадией сорбции при  $F > 0,1$  является диффузия  $^{137}\text{Cs}$  внутри зерен сапропелей. Кинетическое уравнение для описания сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на сапропелях выглядит следующим образом:

$$S_t = S_p \sqrt{1 - e^{-kt}}, \quad (2.17)$$

где  $S_t$  и  $S_p$  – степени сорбции  $^{137}\text{Cs}$  соответственно в момент времени  $t$  и в равновесных условиях;

$k$  – константа скорости сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на сапропелях, сут<sup>-1</sup>.

Кинетические характеристики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  различными типами сапропелей, которые были получены из кинетических кривых, приведены в таблице 2.18.

Изучение кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцами сапропелей после блокировки катионами кальция обычных сорбционных мест показало, что время достижения сорбционного равновесия не зависит от типа сапропеля и составляет около 40 дней. Как видно из данных таблицы 2.18, скорость сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на сапропелях убывает в ряду: кремнеземистый (образец 4Ч) > карбонатный (образец 7В) > органический (образец 8П) > органический (образец 9Чр).

Результаты определения содержания форм  $^{137}\text{Cs}$  в образцах исследуемых сапропелей приведены в таблице 2.19.

Таблица 2.18 – Кинетические характеристики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцами сапропелей

Шифр образца	Тип сапропеля	Фракция сапропелей, мм	Константа скорости сорбции, сут $^{-1}$ при $F > 0,1$	pH <sub>водн</sub>	Степень сорбции $S_p$ , %
4Ч	Кремнеземистый (оз. Червоное)	<0,63	$2,07 \pm 0,05$	5,1	$97,8 \pm 2,5$
7В	Карбонатный (оз. Вечер)	<0,63	$2,01 \pm 0,03$	5,9	$96,5 \pm 1,9$
8П	Органический (оз. Плесецкое)	<0,63	$1,25 \pm 0,08$	5,3	$92,9 \pm 2,7$
9Чр	Органический (оз. Черное)	<0,63	$1,03 \pm 0,05$	5,7	$91,3 \pm 3,1$

Таблица 2.19 – Содержание форм  $^{137}\text{Cs}$  в твердой фазе образцов сапропелей различного типологического состава

Шифр образца	Тип сапропеля	Степень сорбции $S_p$ , %	Содержание форм $^{137}\text{Cs}$ в твердой фазе образцов сапропелей, %		
			водорастворимая $\alpha_{\text{водн}}$	обменная $\alpha_{\text{обм}}$	фиксированная $\alpha_{\text{фикс}}$
4Ч	Кремнеземистый (оз. Червоное)	$97,8 \pm 2,5$	$1,2 \pm 0,3$	$53,0 \pm 1,5$	$43,6 \pm 1,7$
7В	Карбонатный (оз. Вечер)	$96,5 \pm 1,9$	$2,2 \pm 0,4$	$61,3 \pm 1,6$	$33,0 \pm 1,8$
8П	Органический (оз. Плесецкое)	$92,9 \pm 2,7$	$5,1 \pm 1,1$	$69,6 \pm 1,2$	$18,2 \pm 1,6$
9Чр	Органический (оз. Черное)	$91,3 \pm 3,1$	$6,7 \pm 1,2$	$69,5 \pm 1,4$	$15,1 \pm 1,7$

Согласно экспериментальным данным (таблица 2.19) закрепление  $^{137}\text{Cs}$  на сапропелях обусловлено двумя процессами: обменной селективной сорбцией и фиксацией. Преобладающим механизмом закрепления  $^{137}\text{Cs}$  на сапропелях является катионный обмен. Для  $^{137}\text{Cs}$  доминирующими обменными катионами на образцах сапропелей согласно данным, полученным при изучении их физико-химических свойств, являются калий и аммоний.

Сорбционно-селективные характеристики образцов сапропелей, полученные в результате проведенных исследований, приведены в таблице 2.20.

Для расчета коэффициента распределения ( $K_d^{обм}$ )  $^{137}\text{Cs}$  в системе сапрпель – раствор использовали выражение [214]

$$K_e^{обм}(^{137}\text{Cs}) = \frac{\text{RIP}(\text{K})_{обм}}{m_{\text{K}} + K_c(\text{NH}_4^+/\text{K}^+) \cdot m_{\text{NH}_4}}, \quad (2.18)$$

где  $m_{\text{K}}$  и  $m_{\text{NH}_4}$  – концентрации конкурирующих катионов в растворе ( $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ), мг-экв/л;

$\text{RIP}(\text{K})_{обм}$  – обменный потенциал связывания  $^{137}\text{Cs}$  сапрпелями.

Средний коэффициент селективности  $K_c(\text{NH}_4^+ / \text{K}^+)$  для сапрпелей взят из литературных данных [117, 119, 125, 126].

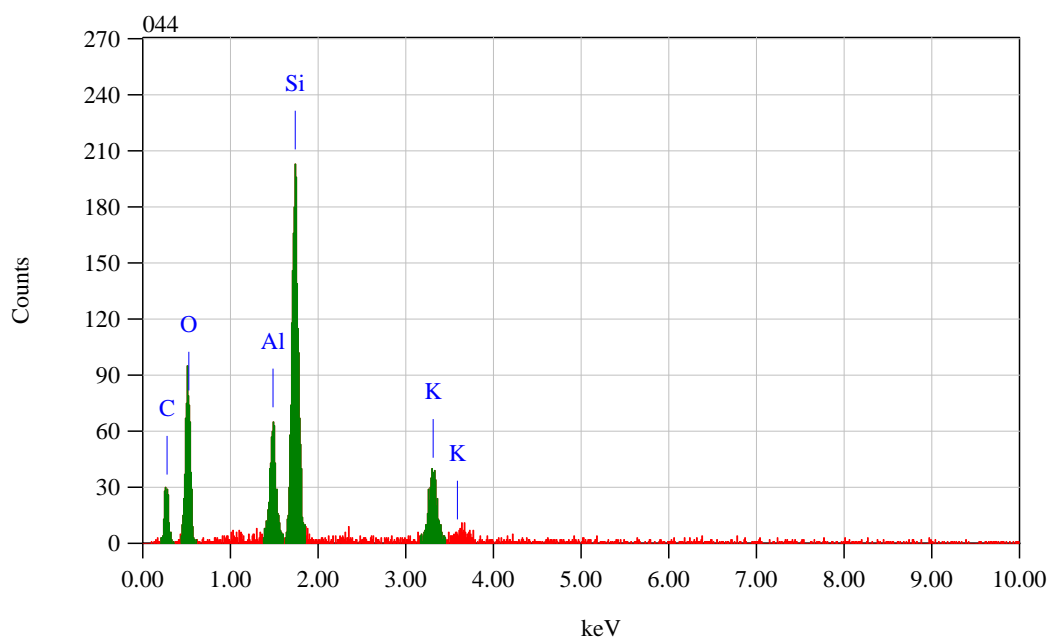
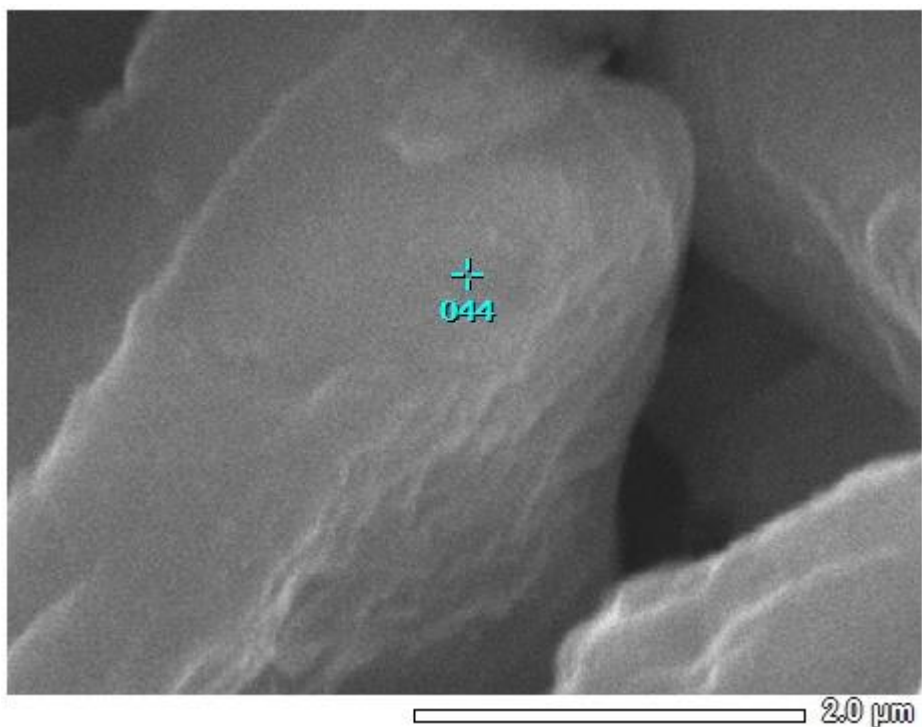
Как видно из таблицы 2.20, значения обменных коэффициентов распределения  $^{137}\text{Cs}$  в системе сапрпель – раствор, определенные экспериментально и рассчитанные по уравнению (2.18), хорошо согласуются между собой. Соотношение между расчетными и экспериментальными значениями для  $K_d^{обм}(^{137}\text{Cs})$  составляет  $0,99 \pm 0,11$  ( $n = 4$ ). При сопоставлении сорбционно-селективных свойств сапрпелей (таблица 2.20) видно, что по отношению к радиоцезию наибольшую селективность среди изученных сапрпелей проявляет кремнеземистый сапрпель (4Ч, оз. Червоное), а наименьшую – органический сапрпель (9Чр, оз. Черное).

Проблема установления точной природы процессов, ответственных за фиксацию  $^{137}\text{Cs}$  в сапрпелях, является сложной. Анализ литературных данных показал, что кроме глинистых минералов фиксация  $^{137}\text{Cs}$  может происходить на алюмогумусных и железогумусных соединениях [229], а также на фенольных группах [230]. Доминирующая роль вторичных глинистых минералов почвы в фиксации  $^{137}\text{Cs}$  была установлена ранее в работах [60, 202, 215, 216] для минеральных почв.

Исследование морфологической структуры образцов сапрпелей различного типологического состава проводили с использованием методов РЭМ с РСМА в сочетании с мессбауэровской спектроскопией на ядрах  $^{57}\text{Fe}$ . Метод позволяет охарактеризовать плохо окристаллизованные, тонкодисперсные частицы данного природного материала, исследование которого другими методами затруднено. Результаты анализа кремнеземистого сапрпеля (образец 4Ч, оз. Червоное, Житковичский район) с использованием РЭМ с РСМА приведены на рисунке 2.8.

Таблица 2.20 – Сорбционно-селективные характеристики образцов сапропелей по отношению к  $^{137}\text{Cs}$

Шифр образца	Тип сапропеля	$K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})$ в растворе, л/кг	$K_d^{\text{обм}}(\text{K}^+)$ в растворе, л/кг	$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ , мг-экв/кг	$K_c(\text{Cs}/\text{K})$	$K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})$ в растворе, л/кг (расч.)	$\frac{K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{K_d^{\text{обм}}(\text{K}^+)} \text{ (расч.)}$ $\frac{K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})} \text{ (эксп.)}$
4Ч	Кремнеземистый (оз. Червоное)	$602,3 \pm 12,7$	$51,0 \pm 3,2$	$316,4 \pm 10,8$	$11,8 \pm 1,2$	634,3	1,05
7В	Карбонатный (оз. Вечер)	$437,9 \pm 16,2$	$45,1 \pm 1,9$	$158,8 \pm 8,7$	$9,7 \pm 1,5$	417,9	0,95
8П	Органический (оз. Плесецкое)	$245,1 \pm 8,9$	$113,3 \pm 17,4$	$110,9 \pm 6,5$	$2,2 \pm 0,3$	215,3	0,88
9Чр	Органический (оз. Черное)	$199,7 \pm 7,7$	$97,1 \pm 7,8$	$88,1 \pm 4,9$	$2,1 \pm 0,4$	220,1	1,10



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis (Oxide)

Fitting Coefficient : 0.3366

Total Oxide : 24.0

Element	(keV)	mass%	Error%	Mol%	Compound	mass%	Cation	K
C K	0.277	46.49	0.23	83.09	C	46.49	0.00	18.2013
O		25.92						
Al K	1.486	5.47	0.16	2.18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.34	3.00	10.2518
Si K	1.739	17.68	0.18	13.51	SiO <sub>2</sub>	37.82	9.33	35.9496
K K	3.312	4.44	0.12	1.22	K <sub>2</sub> O	5.35	1.68	11.8458
Total		100.00		100.00		100.00	14.01	

**Рисунок 2.8 – Результаты анализа кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч) с использованием РЭМ с РСМА**

Результаты исследований по определению химических элементов и глины в образцах сапропелей приведены в таблице 2.21.

Таблица 2.21 – Содержание химических элементов и глины в образцах сапропелей

Шифр образца	Тип сапропеля	Содержание элементов, %		
		Fe(III) аморф.	Al(III)	Глина
3Д	Кремнеземистый	2,3	10,5	12
4Ч	Кремнеземистый	1,9	12,4	19
7В	Карбонатный	2,7	8,7	8
8П	Органический	0,9	14,5	4
9Чр	Органический	2,5	10,4	5

Как видно из таблицы 2.21, образцы сапропелей различного типологического состава (карбонатный, кремнеземистый и органический) характеризуются различным содержанием аморфного железа и алюминия. Так минимальное содержание железа (0,9%) характерно для органического сапропеля (образец 8П), а максимальное (2,7%) для карбонатного сапропеля (образец 7В, оз. Вечер). Содержание алюминия в исследуемых образцах сапропелей различного типологического состава не подвержено значительным колебаниям и составляет от 8,7% (образец 7В, карбонатный сапропель) до 14,5% (образец 8П, органический сапропель) соответственно.

Следует отметить, что наиболее высокое содержание глины характерно для образцов сапропелей кремнеземистого типа и составляет от 12 (образец 3Д) до 19% (образец 4Ч), а в образцах органических сапропелей содержание глины составляет лишь 4–5%.

На основании проведенных исследований были оценены коэффициенты линейной корреляции фиксирующей способности различных типов сапропелей по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  в зависимости от содержания в них глины.

На рисунке 2.9 (а, б) приведена степень фиксации  $^{137}\text{Cs}$  образцами сапропелей в зависимости от их типологического состава и содержания глины.

Как видно из рисунка 2.9 (а), наблюдается слабая зависимость ( $R^2 = 0,81$ ) степени фиксации  $^{137}\text{Cs}$  на образцах сапропелей различного типологического состава (кремнеземистые, карбонатные и органические) от содержания в них глинистых минералов, что говорит о различной природе процессов, определяющих фиксацию  $^{137}\text{Cs}$  данными типами сапропелей.



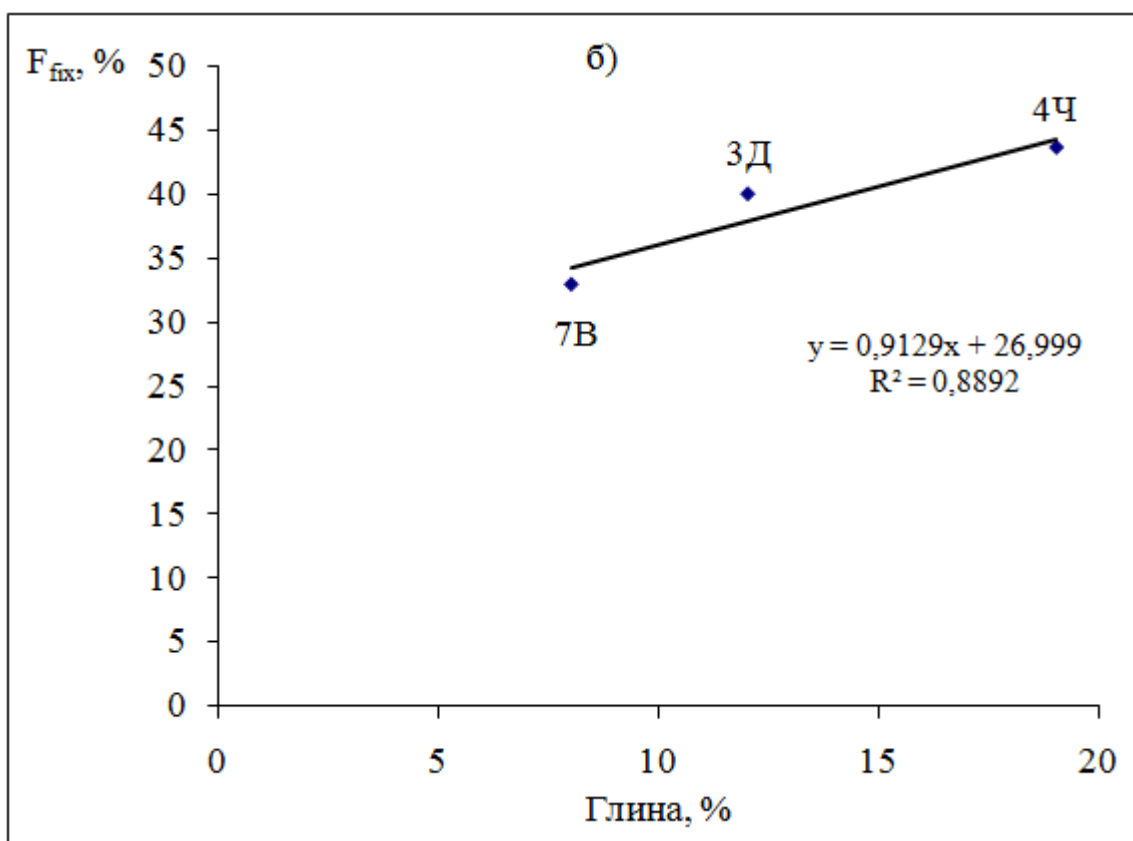
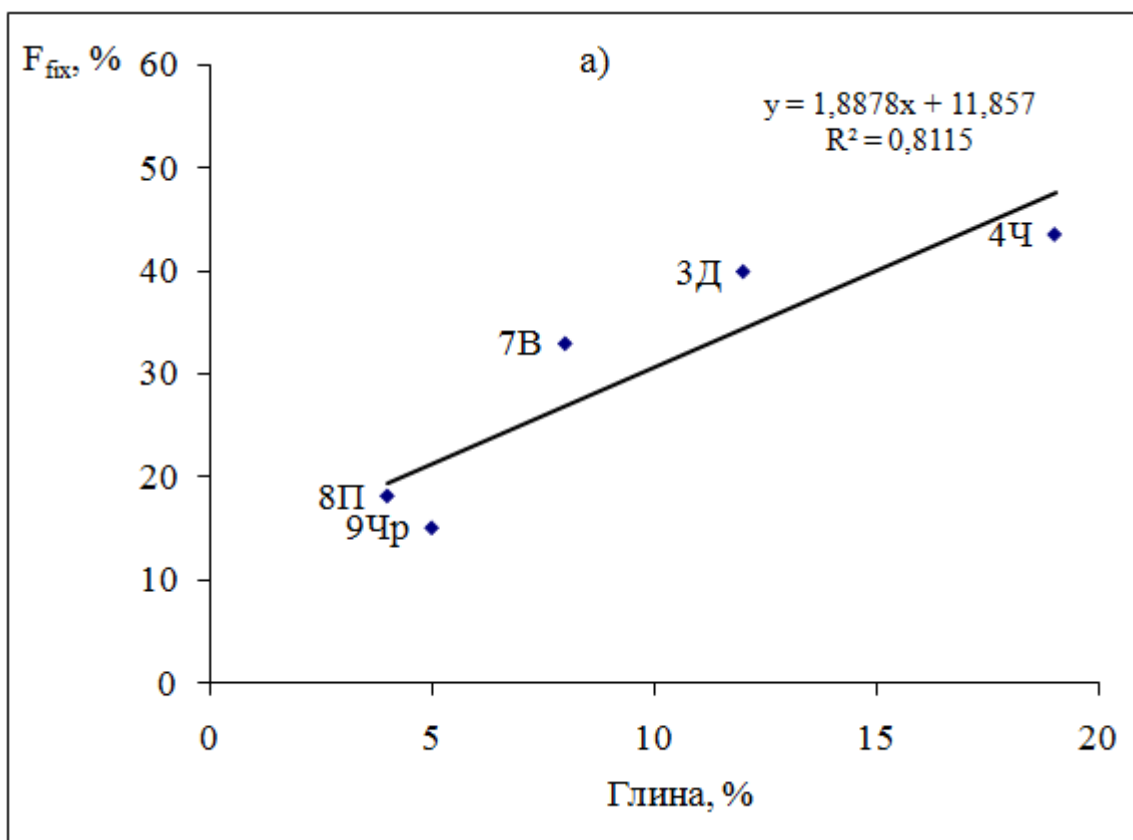


Рисунок 2.9 (а, б) – Зависимость степени фиксации  $^{137}\text{Cs}$  сапропелями различного типологического состава в зависимости от содержания в них глины

Существенная корреляционная зависимость ( $R^2 = 0,89$ ) фиксирующей способности сапропелей от содержания в них глинистых минералов наблюдается для образцов кремнеземистых (образец 3Д и 4Ч) и карбонатного (образец 7В) сапропелей (рисунок 2.9 (б)) что свидетельствует о доминирующей роли глинистых минералов в фиксации  $^{137}\text{Cs}$  образцами сапропелей.

Следует заключить, что кремнеземистый сапропель (образец 4Ч, оз. Червоное Житковичского района Гомельской обл.), по своим физико-химическим свойствам, включая сорбционную и фиксирующую способность по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , является наиболее перспективным типом сапропеля для использования в качестве компонента органоминеральных сорбентов радионуклидов [117, 119, 123, 124, 128, 131, 133].

Учитывая результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств образцов сапропелей и другие показатели, кремнеземистый сапропель (образец 4Ч, оз. Червоное, Житковичский район) был выбран в качестве наиболее перспективного образца для проведения дальнейших исследований и компонента при разработке органоминеральных сорбентов радионуклидов.

**Выводы.** Следует заключить, что результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава свидетельствуют о целесообразности использования данного природного минерального сырья (сапропели) в качестве сорбентов радионуклидов и компонентов органоминеральных сорбентов, предназначенных для проведения реабилитации дерново-подзолистых почв республики, загрязненных радионуклидами.

## 2.2 Глинисто-солевые шламы – перспективный матричный материал для иммобилизации радиоцезия

Глинисто-солевые шламы (ГСШ) – твердые отходы ОАО «Беларуськалий», образующиеся при переработке сильвинитовой руды на обогатительных фабриках данного предприятия. Среди различных видов промышленных отходов, накопившихся в Республике Беларусь твердые отходы калийного производства (галитовые и глинисто-солевые шламы) составляют в республике наибольший объем (около 55%), и из них на долю глинисто-солевых шламов приходится около 9% [231].

По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь в Солигорском промышленном районе на площади около  $8,5 \text{ км}^2$  накопилось 104,3 млн т глинисто-солевых шламов [1] (по состоянию на 01.01.2014 г.), и ежегодное их образование на 4-х рудоуправлениях данного предприятия составляет около 2,5 млн т. Использование галитовых отхо-

дов в Беларуси составляет около 9–10% от годового объема образования, а глинисто-солевые шламы не используются вообще, и на практике образующиеся твердые отходы ОАО «Беларуськалий» полностью направляются в шламохранилища [1, 2, 153].

Характеристика объемов твердых отходов, накопившихся на территории Солигорского промышленного региона в результате хозяйственной деятельности ОАО «Беларуськалий» приведена в таблице 2.22 (по состоянию на 01.01.2014 г.).

Таблица 2.22 – Характеристика объемов твердых отходов калийного производства ОАО «Беларуськалий» [1]

Год	Общее количество галитовых отходов в солеотвалах, тыс. т	Общее количество глинисто-солевых шламов, тыс. т
1995	530 718,0	62 536,0
2000	606 802,0	71 196,0
2005	703 383,6	83 536,8
2006	724 216,7	86 335,2
2007	747 885,9	89 444,8
2008	771 988,9	92 460,2
2009	783 073,2	93 873,8
2010	807 159,5	96 704,8
2011	832 323,5	99 655,9
2012	854 587,4	102 150,4
2013	873 723,3	104 254,4

Как видно из данных таблицы 2.22, объем накопленных на объектах хранения ОАО «Беларуськалий» твердых отходов ежегодно увеличивается, включая и глинисто-солевые шламы, которые увеличиваются на 1,5–3 млн т [1]. По сравнению с 2010 годом общее количество накопившихся в шламохранилищах ОАО «Беларуськалий» ГСШ по состоянию на 01.01.2014 г. возросло на 7,55 млн т (таблица 2.22). Следует отметить, что глинисто-солевые шламы на протяжении 2013 года, как и в предыдущие годы, не использовались.

Согласно оценке национальных и международных экспертов промышленные отходы (галитовые и глинисто-солевые шламы), складированные на поверхности земли в Солигорском промышленном районе, представляют значительную экологическую опасность [1, 2]. Учитывая данное обстоятельство, сложившаяся ситуация с размещением на поверхности земли промышленных отходов ОАО «Беларуськалий» оценена учеными и экспертами в области окружающей среды как критическая и требующая принятия кардинальных мер по

дальнейшему предотвращению загрязнения окружающей среды данного региона [1, 2]. В связи с этим решение проблемы утилизации глинисто-солевых шламов, накопившихся в Республике Беларусь, является весьма актуальной задачей и с ней неразрывно связана задача рационального использования данного вторичного минерального ресурса для решения ряда экологических проблем.

Следовательно, наличие на территории Республики Беларусь значительных объемов ГСШ и имеющее место их ежегодное увеличение позволяет рассматривать данные твердые отходы ОАО «Беларуськалий» в качестве вторичного минерального ресурса (сырья) для получения продуктов различного назначения [3, 150–154, 234–238].

### **2.2.1 Опыт и перспективы использования глинисто-солевых шламов в качестве сорбентов радионуклидов**

Анализ литературных данных свидетельствует [3, 150–154, 239, 240], что глинисто-солевые шламы имеют сложную полидисперсную структуру со специфическими физико-химическими свойствами и, наряду с высоким содержанием калия и натрия, содержат ряд ценных микроэлементов, особенно бора, что позволяет использовать их в качестве вторичного минерального ресурса для производства новых видов комплексных органоминеральных удобрений, которые способны заменить традиционные калийные удобрения. Рядом научно-исследовательских институтов НАН Беларуси совместно с ОАО «Беларуськалий» выполнены многочисленные исследования по проблеме утилизации глинисто-солевых шламов и установлена принципиальная возможность их использования в качестве заменителя калийных удобрений, а также мелиоранта, улучшающего структуру и физико-химические свойства песчаных и торфяных почв [150, 240–244].

Глинисто-солевые шламы представляют собой пастообразную глинисто-солевую массу, которую трудно транспортировать и вносить в почву без предварительной обработки. Поэтому реализована идея совместной утилизации циклонной пыли хлорида калия и шламовых отходов и получено гранулированное медленно растворимое и несслеживающееся удобрение КГ-40 [242].

Одновременно с разработкой КГ-40 определена технология получения комплексных гранулированных органоминеральных удобрений (КГУ-ГСШ) на основе глинисто-солевых шламов с использованием торфа, азотных и фосфорных удобрений. Новый вид удобрения КГУ-ГСШ состоял из 20–50% глинисто-солевого шлама, 10–30% торфа и азотно-фосфорных удобрений [241, 244]. Наличие торфа в гранулах удобрений повышает их прочность, вымываемость азота снижается на 20%, а калия – на 10% [241–243].

Разработана также технология получения калийно-борного гранулированного мелиоранта [245]. Химический состав готового продукта следующий: 27% хлорида калия, 17% хлорида натрия, 55% нерастворимого остатка и 155–170 г/т общего бора. Данный тип мелиоранта предназначен для улучшения механического состава и водно-физических свойств дерново-подзолистых песчаных, супесчаных почв и выработанных торфяников, для повышения их плодородия и снижения миграции радионуклидов в системе почва – растение. Технология его получения базируется на использовании ряда технологических операций получения удобрений КГ-40 и КГУ-ГСШ, а также способа укрупнения глинистых частиц шламовых отходов с частичным удалением из них водорастворимых зерен хлоридов натрия и калия и обезвоживания шламов до остаточной влажности 30%, позволяющей в технологическом режиме получить сырые гранулы мелиоранта.

Исследованиями, проведенными в БелНИИ почвоведения и агрохимии АН Беларуси [244], было установлено, что внесение глинисто-солевых шламов в почву приводит к снижению поступления радионуклидов из почв в сельскохозяйственные растения на почвах, загрязненных радионуклидами, в результате аварии на Чернобыльской АЭС. С увеличением дозы внесения обезвоженных шламовых отходов в почву уменьшалось содержание радиоцезия в корнеплодах сахарной свеклы. Учитывая, что уровень перехода радиостронция в растения снижается при наличии в почве кальция, натрия и калия, при внесении в почву глинисто-солевых шламов соответственно должно происходить снижение перехода радиостронция из почвы в растение. Поскольку радионуклиды поступают из почвы в растения в водорастворимых и обменных формах, а при миграции в почве они претерпевают физико-химические превращения, то, по-видимому, вследствие вхождения в кристаллическую решетку глинистых минералов и химического соосаждения они будут недоступны растениям.

В настоящее время на ОАО «Беларуськалий» разработана и проходит производственные испытания технология предварительного выделения глинисто-солевых продуктов из сильвинитовой руды в сухом виде по способу вентилируемых контуров [246]. В основе данной технологии лежит принцип минимального измельчения компонентов руды, что позволяет концентрировать компоненты, отличающиеся прочностью и вкрапленностью в различных продуктах. В глинисто-солевых продуктах, полученных при сухом способе обесшламливания сильвинитовой руды, содержится 18–20% KCl, до 50% NaCl и 25–40% нерастворимого в воде остатка. На основе глинисто-солевых продуктов получено комплексное калийно-натриевое глинистое удобрение, которое наряду с макроэлементами – калием и натрием содержит комплекс микроэлементов, входящих в состав галопелитов – солевых глинисто-карбонатных минералов. Установлено,

что данное удобрение обладает хорошими структурообразующими свойствами на дерново-подзолистых песчаных почвах [246].

Известно, что в связи с наличием алюмосиликатных минералов в глинисто-солевых шламах они могут быть весьма перспективным материалом для реабилитации загрязненных радионуклидами почв. Более того, по остаточному содержанию калия, наличию биологически активных микроэлементов и нерастворимого глинистого остатка шламовые отходы рассматриваются как вторичная агрономическая руда [150, 245].

Однако следует отметить, что научных исследований, направленных на изучение физико-химических свойств и сорбционной способности глинисто-солевых шламов в отношении радиоцезия и радиостронция, установлению их влияния на повышение сорбционных свойств дерново-подзолистых почв в республике не проводилось. В научно-технической и патентной литературе отсутствует информация и результаты исследований по применению глинисто-солевых шламов в качестве сорбентов радионуклидов, предназначенных для снижения загрязнения радионуклидами сельскохозяйственной продукции, выращиваемой на загрязненных радионуклидами почвах Республики Беларусь.

### **2.2.2 Объекты и методы исследований**

Для проведения исследований выполнен отбор образцов ГСШ различного происхождения и исследованы их физико-химические и сорбционные свойства по методам, описанным в главе 2, пункт 2.1.3.1. Список и характеристика образцов ГСШ, отобранных на различных стадиях технологического процесса переработки сильвинитовой руды на ОАО «Беларуськалий», приведены в таблице 2.23.

Таблица 2.23 – Характеристика образцов глинисто-солевых шламов

Шифр образца	Название и характеристика образца	Место отбора образца
ГСШ-1	Глинисто-солевой шлам (отходы производства калия)	г. Солигорск, шламохранилище, 3 РУ
ГСШ-2	Глинисто-солевые шламы (техпроцесс, стадия обесшламливания сильвинитовой руды)	г. Солигорск, ОАО «Беларуськалий», 3 РУ, технологическая линия
ГСШ-3	Глинисто-солевые шламы (нерастворимый остаток, магнитная сепарация, переработка сильвинита)	г. Солигорск, ОАО «Беларуськалий», 3 РУ, техпроцесс получения калия
ГСШ-4	Глинисто-солевые шламы (нерастворимый остаток, производство каменной соли)	г. Солигорск, ОАО «Беларуськалий», 3 РУ, технологическая линия, производство каменной соли

### 2.2.3 Исследование морфологического, минералогического и химического состава глинисто-солевых шламов

Следует отметить, что почвы характеризуются сложной полидисперсной структурой и специфическими физико-химическими свойствами. Сорбция и/или фиксация радионуклидов почвами для большинства радионуклидов определяется процессами их перераспределения между твердой и жидкой фазами и осуществляется в основном за счет процессов сорбции-десорбции, осаждения-растворения труднорастворимых соединений и коагуляции-пептизации коллоидов.

К основным функциям почвы как потенциального сорбента радионуклидов относятся следующие факторы:

- почвы полифункциональны ввиду неоднородности минералогического состава и наличия органического вещества, что обуславливает различную прочность адсорбции ионов твердой фазой почвы;
- почва – полидисперсная система, что сказывается на кинетике адсорбции и десорбции ионов и определяет степень достижения ионного равновесия; наличие органического вещества влияет на сорбцию радионуклидов путем образования комплексных соединений;

– наличие микроорганизмов которые могут поглощать радионуклиды, трансформируя их форму нахождения в почвах.

При внесении в почву химических материалов или веществ (удобрений и/или сорбентов различного состава) происходит изменение ее агрохимических, физико-химических и сорбционных свойств и характеристик.

Следовательно, в почву необходимо вносить материалы (или вещества) по своим агрохимическим и физико-химическим свойствам близкие к свойствам загрязненных радионуклидами почв.

В этой связи особую актуальность имеет знание морфологического и минералогического состава, физико-химических свойств и характеристик материалов, планируемых к применению на загрязненных радионуклидами почвах.

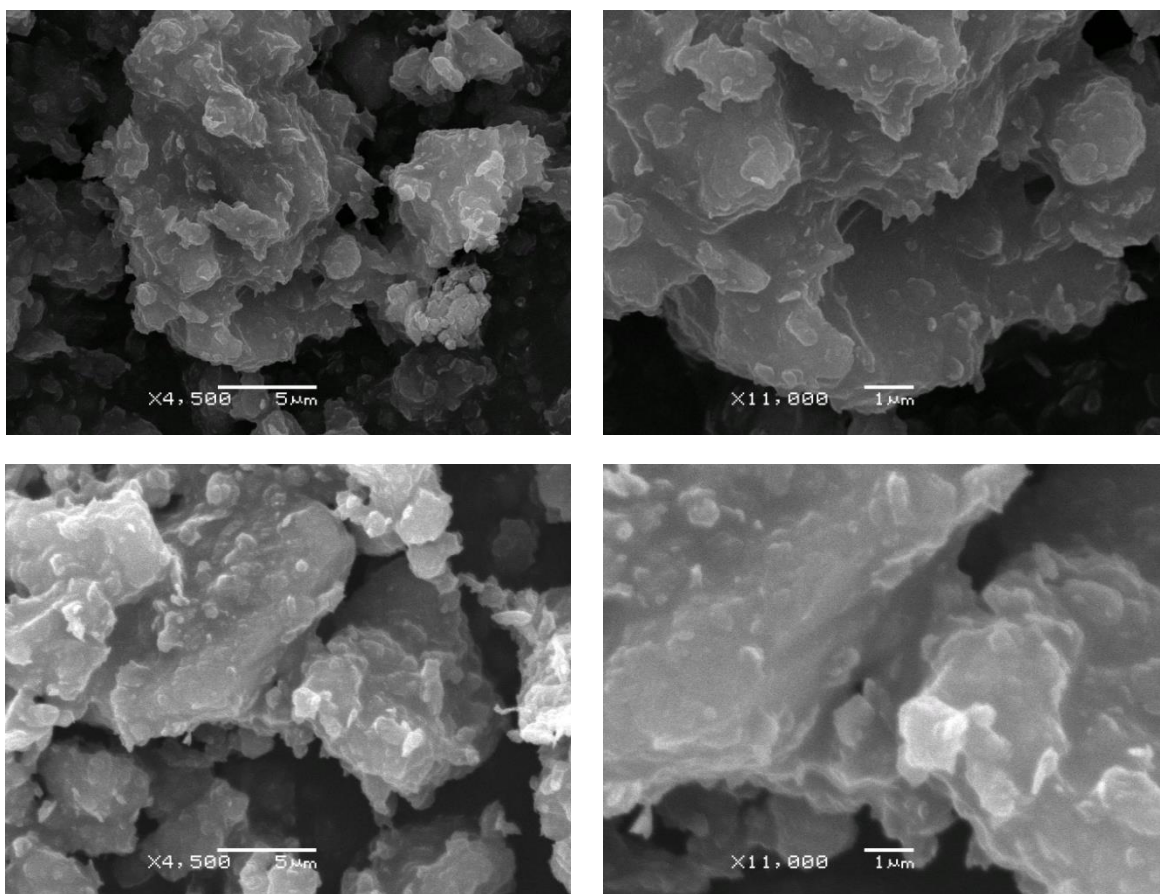
### **2.3.3.1 Исследование морфологического и минералогического состава глинисто-солевых шламов.**

Изучение морфологического и минералогического состава материала и/или вещества имеет большое значение при определении целесообразности использования минерального сырья (материала) в качестве потенциального сорбента радионуклидов. С целью исследования структуры и определения минералогического состава образцов ГСШ проведены исследования с использованием различных физико-химических методов. Для исследований использовались следующие образцы: 1) ГСШ-1 – исходный; 2) ГСШ-1а (получен в результате промывки дистиллированной водой при соотношении фаз т : ж = 1 : 5); 3) образец ГСШ-1б (получен в результате последовательной обработки 0,1М раствором HCl и дистиллированной водой при соотношении фаз т : ж = 1 : 5).

**Исследование морфологического состава.** Для определения морфологической структуры и элементного состава образцов глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» проведены исследования ряда образцов с использованием растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА) [222].

Морфологическая характеристика образца ГСШ-1 приведена на рисунке 2.10, из которого видно, что на микронном уровне образец ГСШ-1 характеризуется четко выраженной пластинчатой структурой, которая характерна для глинистых минералов. Отличительной особенностью исследуемого образца ГСШ-1 является постоянство морфологической структуры по всей исследуемой пробе.





**Рисунок 2.10 – Морфологическая характеристика образца ГСШ-1**

Для образца ГСШ-1 проведены исследования по определению гранулометрического состава. Результаты исследований представлены в таблице 2.24.

Таблица 2.24 – Гранулометрический состав образца ГСШ-1

Шифр образца	Содержание частиц с размером мкм, %							
	0,05–1	1–2	2–3	3–4	4–5	5–10	10–20	20–50
ГСШ-1	11,4	0	0	0	0	0,15	79,2	9,3

Как видно из данных таблицы 2.24 образец ГСШ-1 характеризуется преобладанием частиц размером 10–20 мкм (79,2%) и частиц размером 0,05–1 мкм (11,4%).

**Исследование минералогического состава.** Для определения минералогического состава нерастворимого остатка ГСШ после водного выщелачивания натрия использовали рентгенофазовый анализ. Анализ нерастворимого остатка образцов ГСШ-1 и ГСШ-2 проводили в два этапа: первый – определение карбонатов, второй – разложение карбонатов и идентификация основных пороодооб-

разующих пород. Результаты определения минералогического состава образцов ГСШ приведены в таблице 2.25.

Таблица 2.25 – Минералогический состав нерастворимого остатка глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий»

Шифр образца	Наименование и содержание минералов, %				
	доломит	кальцит	кварц	полевые шпаты	иллит
ГСШ-1 (РУ-1)	8,1 ± 0,8	5,2 ± 1,1	24,0 ± 1,8	27,7 ± 2,1	34,9 ± 2,2
ГСШ-2 (РУ-3)	4,3 ± 1,1	14,1 ± 2,1	28,0 ± 1,1	29,6 ± 1,8	23,8 ± 1,9

Полученные данные (таблица 2.25) свидетельствуют о том, что в образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 основными компонентами нерастворимого остатка ГСШ являются иллит, полевой шпат, кварц, а минералогический состав исследуемых образцов различается только количественно.

Для определения минералогического состава образца ГСШ-1б проведен рентгенофазовый анализ данного образца. Результаты исследований представлены на рисунке 2.11.

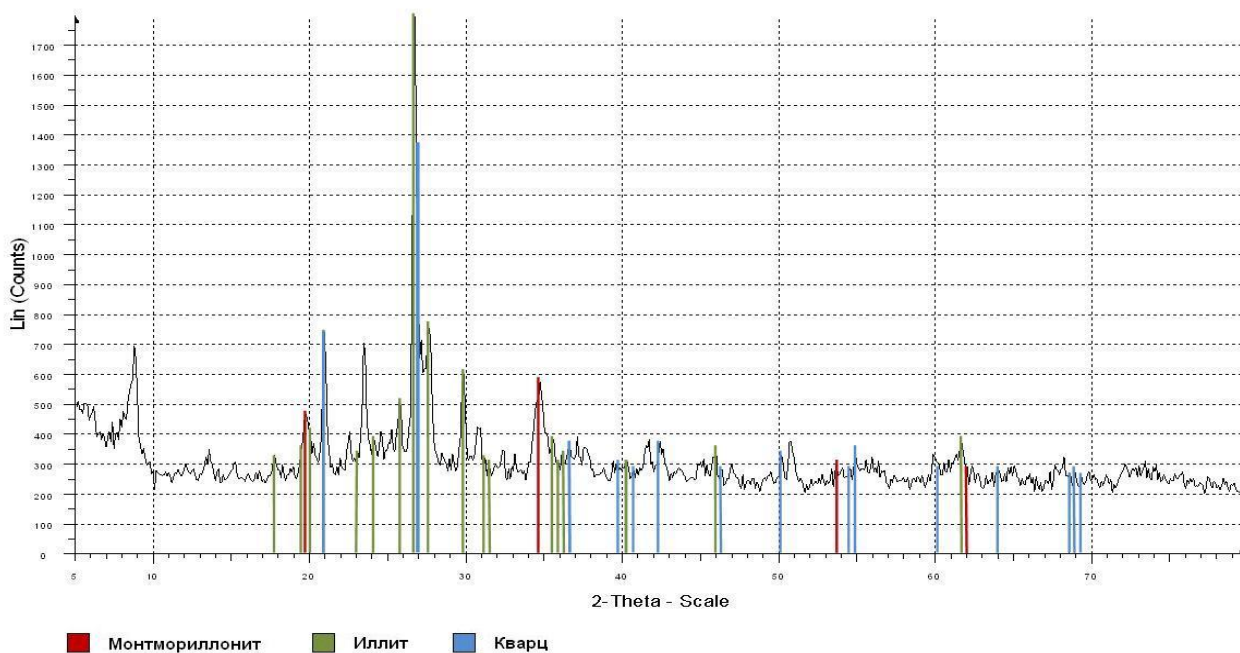


Рисунок 2.11 – Дифрактограмма образца ГСШ-1

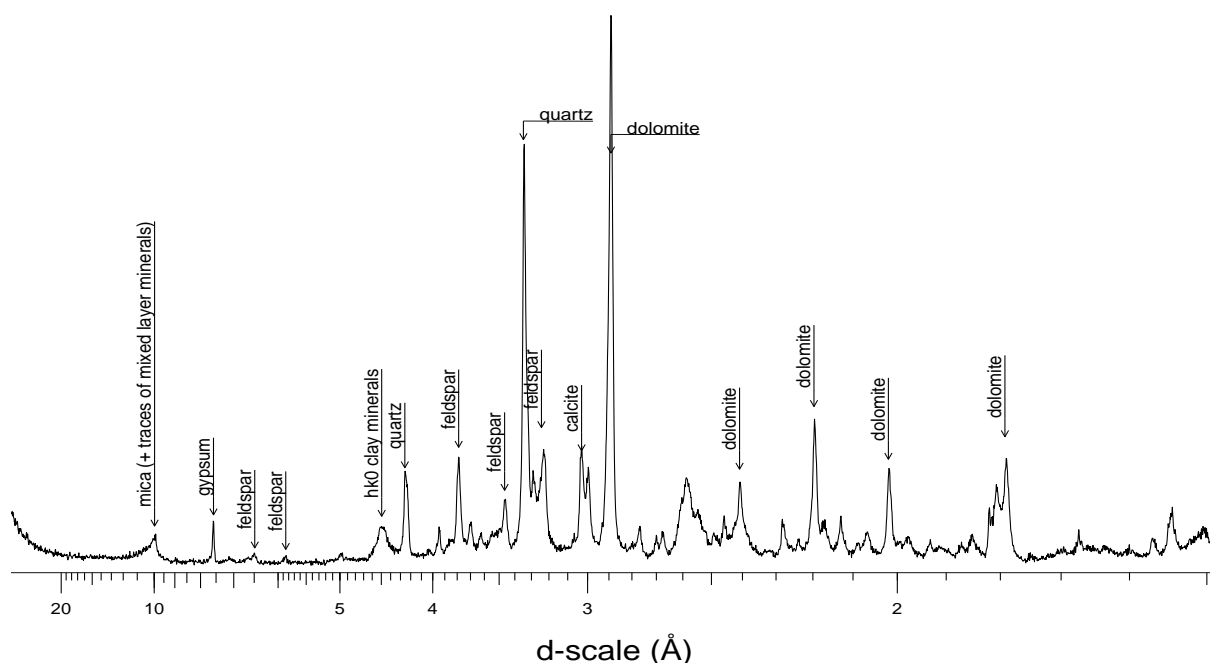
По данным рентгенофазового анализа установлено, что основными минералами, содержащимися в ГСШ, являются кварц, полевые шпаты, иллит и монтмориллонит. На приведенных выше дифрактограммах отчетливо выделяются пики, соответствующие структурам монтмориллонита, иллита и кварца. В

результате рентгеноспектрального микроанализа (РСМА), установлено, что остальные минеральные фазы (биотит, полевой шпат, серицит), наличие которых обнаружено в отдельных локальных точках, очевидно, находятся в подчиненном количестве и не оказывают существенного влияния на минералогический состав исследуемого образца.

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 такого химического образования по отношению к  $K^+$ ,  $Pb^+$  и  $Cs^+$  будет очень высокой.

Присутствие в составе ГСШ иллита и полевых шпатов будет способствовать эффективной сорбции и фиксации радиоцезия благодаря процессу спонтанного схлопывания краевых областей межпакетных пространств иллита. Этот эффект приводит к усилению фиксации  $^{137}Cs$  и уменьшению содержания  $^{137}Cs$  в обменной форме. Химический анализ образцов ГСШ показал, что в нерастворимом осадке ГСШ в значительном количестве присутствуют силикаты и карбонаты.

Результаты определения минералогического состава образца ГСШ-1 отмытого от натрия, полученные с использованием рентгенофазового анализа (РФА), приведены на рисунке 2.12<sup>2</sup>.

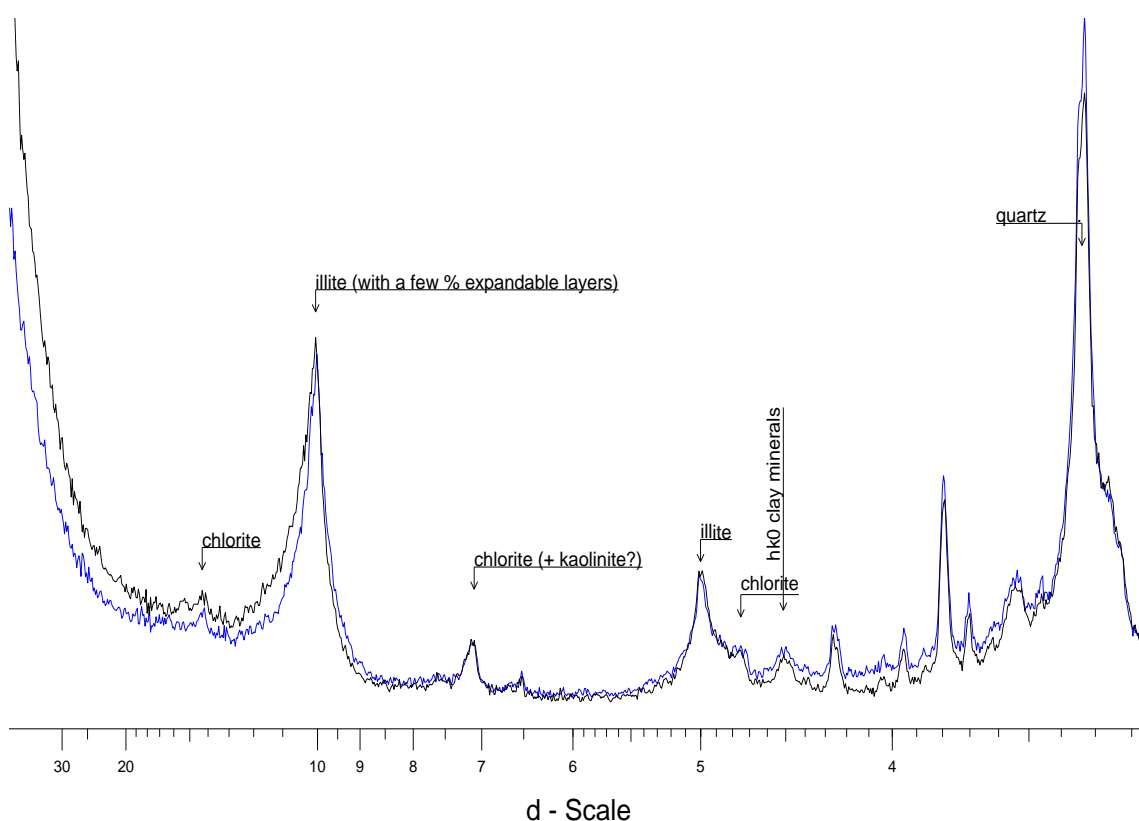


**Рисунок 2.12 – Результаты рентгенофазового анализа образца ГСШ-1 (отмытого от натрия)**

<sup>2</sup> Данные исследования выполнены в лаборатории технической минералогии и седиментологии Федерального института геонаук и природных ресурсов (BGR, Ганновер, Германия).

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 2.12) установлено, что основными минералами, содержащимися в образце ГСШ-1, являются доломит, кварц, полевые шпаты и другие слоистые минералы (иллит и монтмориллонит). Кроме того, для данного образца характерно наличие кальцита и гипса.

Для определения минералогического состава глинистых фракций образца ГСШ-1 проведен рентгенофазовый анализ (РФА) данного образца (в условиях воздушно-сухого состояния и присутствии этиленгликоля). Результаты определения минералогического состава глинистых фракций образца ГСШ-1 приведены на рисунке 2.13<sup>2</sup>.



черный цвет – образец ГСШ в воздушно-сухом состоянии;  
голубой цвет – образец ГСШ в присутствии этиленгликоля

**Рисунок 2.13 – Дифрактограмма рентгенофазового анализа образца ГСШ-1**

Согласно полученной дифрактограмме (рисунок 2.13) доминирующими минералами глинистой составляющей в образце ГСШ-1 являются кварц и иллит. Хлориды обнаружены в незначительном количестве. Другие пики дифрактограммы относятся к неглинистым минералам и в основном свидетельствуют о наличии в данном образце кварца.

### 2.3.3.2 Исследование химического состава глинисто-солевых шламов.

Особую значимость имеет знание химического состава материала и/или вещества в связи с необходимостью его внесения в сельскохозяйственные почвы, загрязненные радионуклидами, так как почвы имеют специфическую структуру и характеризуются особыми физико-химическими свойствами. Следовательно, при определении целесообразности применения материала и/или вещества различного происхождения в качестве сорбента радионуклидов для реабилитации почв определяющим фактором является его структура и химический состав.

Для определения химического состава образцов ГСШ проведены исследования с использованием рентгенофазового (РФА) и рентгеноспектрального флуоресцентного (РСФА) методов анализа. Результаты исследований образцов ГСШ приведены далее. В таблице 2.27 представлены результаты исследований по определению химического состава образцов ГСШ.

Таблица 2.27 – Химический состав образцов глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий»

Шифр образца	Содержание химических соединений, %							ОВ, %.
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	
ГСШ-1	53,4 ± 2,8	3,6 ± 0,5	13,9 ± 1,1	4,3 ± 0,7	5,7 ± 0,9	5,7 ± 0,8	0,7 ± 0,2	12,7 ± 1,4
ГСШ-2	51,6 ± 1,9	7,0 ± 0,7	7,5 ± 1,3	15,5 ± 1,5	5,5 ± 1,1	3,8 ± 0,4	1,1 ± 0,3	9,0 ± 1,1

Согласно данным химического анализа образцов ГСШ (таблица 2.27) видно, что отходы калийного производства – глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий» состоят в основном из кремнезема (SiO<sub>2</sub>) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (CaO + MgO). В исследуемых образцах содержание SiO<sub>2</sub> составляет 51,6–53,4%.

Для установления химического состава образцов ГСШ проведено определение химического состава данных образцов с использованием рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). Результаты исследований по определению химического состава образца ГСШ-1 приведены в таблице 2.28, из которой следует, что данный образец ГСШ характеризуется преобладанием SiO<sub>2</sub> (39,1–100%) и окислов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO, а также K<sub>2</sub>O. Химический состав образца глинисто-солевого шлама определен с использованием РСМА в отдельных точках образца (диаметр анализируемого вещества составляет 6–8 мкм). Установлен разнородный состав данного образца, включающий широкий спектр минеральных фаз. По отношению основных элементов в отдельных агрегатах пробы был оценен минеральный состав образца. Установлено наличие в исследуемом образце ГСШ-1 тонких зерен и агрегатов полевых шпатов, кварца, биотита, глинистых минералов, а также силикатов Ca и Mg.

Таблица 2.28 – Характеристика химического состава образца ГСШ-1, %

Элемент	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	2-1	2-2	2-3	2-4
SiO <sub>2</sub>	65,2	36,4	100	39,1	65,7	66,2	52	63,6	23,5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,4	12,7	–	14,8	19,2	18,6	28,3	18,9	9
FeO	2,1	4,2	–	4,2	–	1,3	2,5	2,4	3,3
MgO	5,8	24,6	–	17	1,7	2,2	7	4,5	32
TiO <sub>2</sub>	–	–	–	4,1	–	–	–	–	–
SO <sub>3</sub>	–	–	–	6	–	–	–	–	–
CaO	–	18,8	–	9	–	–	3,2	–	29,4
Na <sub>2</sub> O	2,6	–	–	–	–	2	–	–	–
K <sub>2</sub> O	9,2	3,4	–	5,9	13,4	9,6	7	10,7	3
Оценка минеральной фазы	–	Силикаты (соли) Ca-Mg	Кварц	Mg биотит	К полевой шпат	плаггиоклаз	серицит	к.п.ш.	Силикаты (соли) Ca-Mg

Для определения химического состава образца ГСШ-1 (отмытого от натрия) проведен рентгеноспектральный флуоресцентный анализ (РСФА). Результаты определения химического состава данного образца приведены в таблице 2.29<sup>2</sup>.

Таблица 2.29 – Химический состав образца ГСШ-1 (отмытого от натрия)

Шифр образца	Содержание химических соединений, мас. %											
	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI	Сумма
ГСШ-1	39,10	4,66	10,80	11,13	8,47	5,40	0,28	0,08	0,61	0,18	18,57	99,28

Как видно из данных таблицы 2.29 в составе исследуемого образца преобладает содержание SiO<sub>2</sub> (39,1%) и отмечено наличие соединений CaO (11,1%) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (10,8%), а также содержится K<sub>2</sub>O. Результаты химического анализа образца ГСШ-1 подтверждают минералогический состав данного образца (рисунки 2.12 и 2.13).

Для образца ГСШ-1 дополнительно проведено определение содержания микроэлементов. Результаты исследований приведены в таблице 2.30.

Таблица 2.30 – Содержание микроэлементов в образце ГСШ-1

Микроэлемент	Ba	Bi	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb
Содержание, мг/кг	170	<2	89	10	82	<24	67	20	8	33	<3	27	14	32	9
Микроэлемент	Rb	Sb	Sc	Sm	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr	
Содержание, мг/кг	115	<32	<9	16	<13	131	<5	19	6	74	<4	29	84	154	

Результаты рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (таблица 2.30) свидетельствуют, что в данном образце содержится ряд ценных микроэлементов (селен, молибден, медь и др.), содержание которых в дерново-подзолистых почвах республики недостаточно. Следовательно, внесение ГСШ позволит повысить содержание данных микроэлементов в почвах, что имеет особое значение для оптимизации физико-химических свойств почв, загрязненных радионуклидами.

#### **2.2.4 Исследование физико-химических и сорбционных свойств глинисто-солевых шламов**

ГСШ образуются на ОАО «Беларуськалий» в процессе переработки сильвинитовой руды при производстве калийных удобрений. По химическому и минералогическому составу они представлены хлоридами (NaCl и KCl) (20–25%), сульфатами магния и кальция (2–5%) и глинисто-карбонатными минералами (70–80%). Содержание карбонатов в ГСШ варьирует в пределах 15–30% [239].

По вещественному составу шламовые отходы представлены сложными 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 сложносмешанных глинистых минералов типа хлорита и следами монтмориллонита [235, 236, 239]. Одним из основных компонентов нерастворимого остатка является доломит, количество которого возрастает с увеличением размера его частиц, а во фракциях крупнее 45 мкм он является основным породообразующим минералом. Нерастворимая часть шламов преобладает над содержанием хлоридов натрия и калия. В среднем в шламах содержится 20–25% хлоридов натрия и 13–

15% хлоридов калия. При этом ежегодные потери последнего со шламовыми отходами достигают 10–11 об. % от общего объема калия, производимого на ОАО «Беларуськалий».

По физическим свойствам глинисто-солевые шламы относятся к глинистым материалам тестообразного вида с влажностью 32–35% [150, 239]. ГСШ обладают рядом важных физико-химических свойств, таких, как гидрофильность, набухание, высокая дисперсность (в шламах содержится 60–70% частиц размером менее 0,05 мм). В ГСШ содержится ряд макро- и микроэлементов, из которых важное значение для сельского хозяйства имеют биологически активные микроэлементы, такие, как В, Mn, Cu, Mg и др. Содержание этих микроэлементов варьирует в широких пределах и зависит от содержания в руде нерастворимых глинистых отложений [150, 234, 236, 239].

ГСШ отличаются высокой удельной поверхностью (40–45 м<sup>2</sup>/г) и значительной степенью дефектности кристаллической структуры, что обуславливает их высокую сорбционную способность и ионообменную емкость (7–12 мг-экв/100 г) [235, 236, 239]. Высокая дисперсность и значительная степень дефектности кристаллической структуры глинистых минералов делают ГСШ перспективным материалом для иммобилизации радиоцезия [235, 236, 238].

Ежегодные потери хлористого калия в республике составляют 10–11% от общего производства ввиду отсутствия практического применения ГСШ в сельском хозяйстве, а потери микроэлементов, содержащихся в шламах, составляют: бора – 200 мг/т, марганца – 210, кобальта – 4,8 мг/т, никеля – 11 г/т, хрома – 29 г/т и др., что свидетельствует о высокой агрохимической ценности глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и целесообразности их использования в качестве вторичного минерального ресурса.

Известно, что калийные удобрения оказывают наиболее сильное влияние на снижение поступления <sup>137</sup>Cs в сельскохозяйственные растения. Это обусловлено в основном антагонизмом поведения катионов цезия и калия в почвенном растворе, а также повышением урожайности культур на бедных калием дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах республики [57, 58]. Кроме того, многочисленными полевыми исследованиями установлено, что внесение повышенных доз калийных удобрений на загрязненных радионуклидами почвах вызывает загрязнение почв, и в этой связи на дерново-подзолистых почвах, имеющих высокий уровень обеспеченности калием, введены ограничения по его применению [57, 58].

Следовательно, содержание в ГСШ до 15% KCl, биологически активных микроэлементов и наличие в них глинистой составляющей предопределяет целесообразность их использования в сельскохозяйственном производстве для снижения перехода радионуклидов в сельскохозяйственные растения на загряз-



ненных радионуклидами почвах, повышения плодородия дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв.

#### 2.2.4.1 Исследование физико-химических свойств глинисто-солевых шламов.

Перспективность использования глинисто-солевых шламов в качестве одного из компонентов органоминеральных сорбентов, предназначенных для реабилитации загрязненных радионуклидами почв, определялась путем изучения физико-химических и сорбционных свойств различных образцов ГСШ. Образцы ГСШ, отобранные на различных 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. Результаты исследований по определению содержания обменных катионов в образцах ГСШ приведены в таблице 2.31.

Таблица 2.31 – Химический состав водной вытяжки образцов ГСШ, мэкв/л

Шифр образца	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
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

Как видно из данных таблицы 2.31, основными катионами водных вытяжек образцов ГСШ являются Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> и Na<sup>+</sup>. Анализ результатов исследований водных вытяжек образцов ГСШ свидетельствует, что образцы ГСШ-1 и ГСШ-2 имеют высокое содержание водорастворимого калия, что является положительным фактором для их использования в качестве компонента органоминеральных сорбентов. Наоборот, высокое содержание водорастворимого натрия в образцах ГСШ-3 и ГСШ-4 является негативным фактором с точки зрения их агрохимических и физико-химических свойств. Учитывая данное обстоятельство, дальнейшие исследования по определению физико-химических и сорбционных свойств образцов ГСШ проводились только с образцами ГСШ-1 и ГСШ-2. Ранее данные образцы ГСШ (ГСШ-1 и ГСШ-2), полученные после водной промывки образцов, исследованы с использованием химического, рентгенофазового и рентгеноспектрального флуоресцентного методов анализа. Результаты исследований физико-химических свойств образцов ГСШ приведены в таблице 2.32.

Таблица 2.32 – Физико-химическая характеристика ГСШ (на абсолютно сухой вес)

Шифр образца	П.П.П., %	$C_{орг}$ , %	$pH_{KCl}$	$H_r$ , мг-экв/кг	ЕКО, мг-экв/кг
ГСШ-1	$12,7 \pm 1,4$	$1,76 \pm 0,29$	7,7	$2,3 \pm 0,2$	$213 \pm 23$
ГСШ-2	$9,0 \pm 1,1$	$1,5 \pm 0,12$	7,3	$3,9 \pm 0,4$	$162 \pm 10$

Как свидетельствуют данные, приведенные в таблице 2.32, наблюдаемые различия физико-химических свойств исследуемых образцов ГСШ в значительной степени определяются количеством и составом минералов, входящих в нерастворимый остаток ГСШ.

#### 2.2.4.2 Исследование сорбционных свойств глинисто-солевых шламов в отношении радионуклидов $^{137}Cs$ и $^{90}Sr$ .

При обогащении сильвинитовой руды на стадии ее обесшламливания образуются глинисто-солевые шламы. Они представляют собой суспензию глинисто-карбонатных компонентов (нерастворимый осадок) и тонкодисперсных солей ( $NaCl$  и  $KCl$ ) в насыщенном при температуре  $20^\circ C$  водном растворе солей  $KCl + NaCl$  (маточный раствор) [245].

По данным рентгенофазового анализа установлено, что содержание основных компонентов в нерастворимом остатке ГСШ для образцов ГСШ-1 и ГСШ-2 составляет соответственно: иллит (34,9 и 23,8%), полевые шпаты (27,7 и 29,6%), кварц (24,0 и 28,0%), доломит (8,1 и 4,3%) и кальцит (5,2 и 14,1%) [124, 128, 131, 133, 151–154, 247].

С целью определения сорбционной способности образца ГСШ-1 проведены лабораторные исследования по изучению его сорбционных свойств по отношению к радионуклиду  $^{37}Cs$ . Методика проведения исследований заключалась в следующем: навески образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ) предварительно обрабатывают 0,1 М раствором  $NaClO_4$  для насыщения поверхностных неселективных сорбционных мест (RES) и высушивают до постоянной массы при температуре  $105^\circ C$ . Затем к навескам исследуемых образцов ГСШ массой  $2,9 \cdot 10^{-4}$  г приливают по  $3,5 \cdot 10^{-2}$  л радиоактивного раствора  $^{137}Cs$  (соотношение твердой и жидкой фаз составляет 1 : 120) и непрерывно перемешивают в течение 7 дней. После этого жидкую фазу отделяют центрифугированием (1 час при 15 000 об/мин) и измеряют активность. Количество  $^{137}Cs$ , сорбированного твердой фазой образца ГСШ-1 (моль/кг), определяли по разнице активности исходного радиоактивного раствора и раствора после сорбции по формуле

$$^{137}\text{Cs}_{\text{сорб}} = \frac{(A_0 - A_p) \cdot V}{A_{\text{уд}} \cdot m}, \quad (2.19)$$

где  $A_0$  – активность раствора  $^{137}\text{Cs}$  до сорбции, Бк;

$A_p$  – равновесная активность раствора  $^{137}\text{Cs}$  после сорбции, Бк;

$A_{\text{уд}}$  – молярная активность исходного раствора  $^{137}\text{Cs}$ , Бк/моль;

$V$  – объем раствора  $^{137}\text{Cs}$ , л;

$m$  – масса навески сорбента, кг.

Результаты лабораторных исследований по изучению селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  для образца ГСШ-1 представлены в таблице 2.33, где  $[^{137}\text{Cs}]_0$  – содержание  $^{137}\text{Cs}$  в исходном радиоактивном растворе, моль/л;  $[^{137}\text{Cs}]_{\text{ж}}$  – равновесное содержание  $^{137}\text{Cs}$  в надосадочной жидкости после сорбции, моль/л и  $[^{137}\text{Cs}]_{\text{тв}}$  – содержание  $^{137}\text{Cs}$  в твердой фазе (сорбенте) после сорбции, моль/кг. Анализ экспериментальных данных (таблица 2.33) по определению содержания радиоцезия в исходных растворах  $[^{137}\text{Cs}]_0$  и в растворах после сорбции  $[^{137}\text{Cs}]_{\text{ж}}$ , свидетельствует, что исследуемый образец ГСШ-1 обладает достаточно высокими сорбционными свойствами в отношении  $^{137}\text{Cs}$ : сорбционная емкость данного образца по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  достигает 0,1 моль/кг, а эффективность сорбции в условиях низких концентраций  $^{137}\text{Cs}$  составляет более 90%.

Согласно теории селективной сорбции радиоцезия [60, 202], селективные сорбционные свойства глинисто-солевых шламмов, как и любых глинистых минералов, зависят от содержания в них активных центров различных типов: RES (Regular Exchange Sites), FES (Frayed Edge Sites) и HAS (High Affinity Sites).

**RES** – неселективные центры обменной сорбции, расположенные на плоских внешних гранях кристаллов минералов, для которых соблюдаются закономерности конкурентного взаимодействия разнозарядных катионов. Их доля от полной ионообменной ёмкости составляет около 97%.

**FES** – селективные центры сорбции, составляющие лишь малую часть от общей емкости катионного обмена (около 2,5%), расположенные на рёбрах и краевой клиновидной зоне кристаллической решетки минералов со слоистой структурой. Благодаря специфике их расположения, за данные сорбционные центры предпочитают конкурировать однозарядные катионы малого размера, так как большинство многозарядных катионов в водных растворах обладают слишком объемной гидратационной сферой, препятствующей их проникновению к краевой клиновидной зоне кристаллической решетки (FES).

**HAS** – высокоселективные участки межпакетного пространства слоистых алюмосиликатов, способные расширяться в определённых условиях, создавая идеальные условия для наиболее прочной и долговременной фиксации радио-

нуклидов. Содержание сорбционных центров данного типа очень мало и не превышает 0,5% от полной ионообменной емкости минерала.

Таблица 2.33 – Результаты исследований селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцом ГСШ-1

Шифр образца	$[^{137}\text{Cs}]_0$ , МОЛЬ/Л	$[^{137}\text{Cs}]_ж$ , МОЛЬ/Л	$[^{137}\text{Cs}]_{тв}$ , МОЛЬ/КГ
1а	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$9,28 \cdot 10^{-3}$	$9,03 \cdot 10^{-2}$
1б	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$9,18 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{-1}$
2а	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$
2б	$3,51 \cdot 10^{-3}$	$2,54 \cdot 10^{-3}$	$5,69 \cdot 10^{-2}$
3а	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$2,21 \cdot 10^{-4}$	$9,43 \cdot 10^{-2}$
3б	$1,17 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-4}$	$9,58 \cdot 10^{-2}$
4а	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$	$1,58 \cdot 10^{-2}$
4б	$3,51 \cdot 10^{-4}$	$1,69 \cdot 10^{-4}$	$1,59 \cdot 10^{-2}$
5а	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$4,09 \cdot 10^{-5}$	$7,16 \cdot 10^{-3}$
5б	$1,17 \cdot 10^{-4}$	$4,12 \cdot 10^{-5}$	$7,14 \cdot 10^{-3}$
6а	$3,51 \cdot 10^{-5}$	$5,33 \cdot 10^{-6}$	$2,99 \cdot 10^{-3}$
6б	$3,51 \cdot 10^{-5}$	$5,38 \cdot 10^{-6}$	$2,98 \cdot 10^{-3}$
7а	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-6}$	$9,93 \cdot 10^{-4}$
7б	$1,17 \cdot 10^{-5}$	$1,77 \cdot 10^{-6}$	$9,98 \cdot 10^{-4}$
8а	$3,53 \cdot 10^{-6}$	$6,70 \cdot 10^{-7}$	$2,84 \cdot 10^{-4}$
8б	$3,53 \cdot 10^{-6}$	$6,58 \cdot 10^{-7}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$
9а	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,01 \cdot 10^{-7}$	$9,90 \cdot 10^{-5}$
9б	$1,19 \cdot 10^{-6}$	$2,04 \cdot 10^{-7}$	$9,86 \cdot 10^{-5}$
10а	$3,73 \cdot 10^{-7}$	$5,57 \cdot 10^{-8}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$
10б	$3,73 \cdot 10^{-7}$	$5,57 \cdot 10^{-8}$	$3,19 \cdot 10^{-5}$
11а	$1,39 \cdot 10^{-7}$	$2,15 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
11б	$1,39 \cdot 10^{-7}$	$2,11 \cdot 10^{-8}$	$1,18 \cdot 10^{-5}$
12а	$5,71 \cdot 10^{-8}$	$8,52 \cdot 10^{-9}$	$4,88 \cdot 10^{-6}$
12б	$5,71 \cdot 10^{-8}$	$8,23 \cdot 10^{-9}$	$4,91 \cdot 10^{-6}$
13а	$2,20 \cdot 10^{-8}$	$2,13 \cdot 10^{-9}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$
13б	$2,20 \cdot 10^{-8}$	$2,11 \cdot 10^{-9}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$

Таким образом, согласно вышеприведенной дифференциации сорбционных центров глинистых минералов (по степени их селективности), полученные в результате исследований экспериментальные данные для образца ГСШ-1 в отношении радионуклида  $^{137}\text{Cs}$ , представлены на рисунке 2.14.

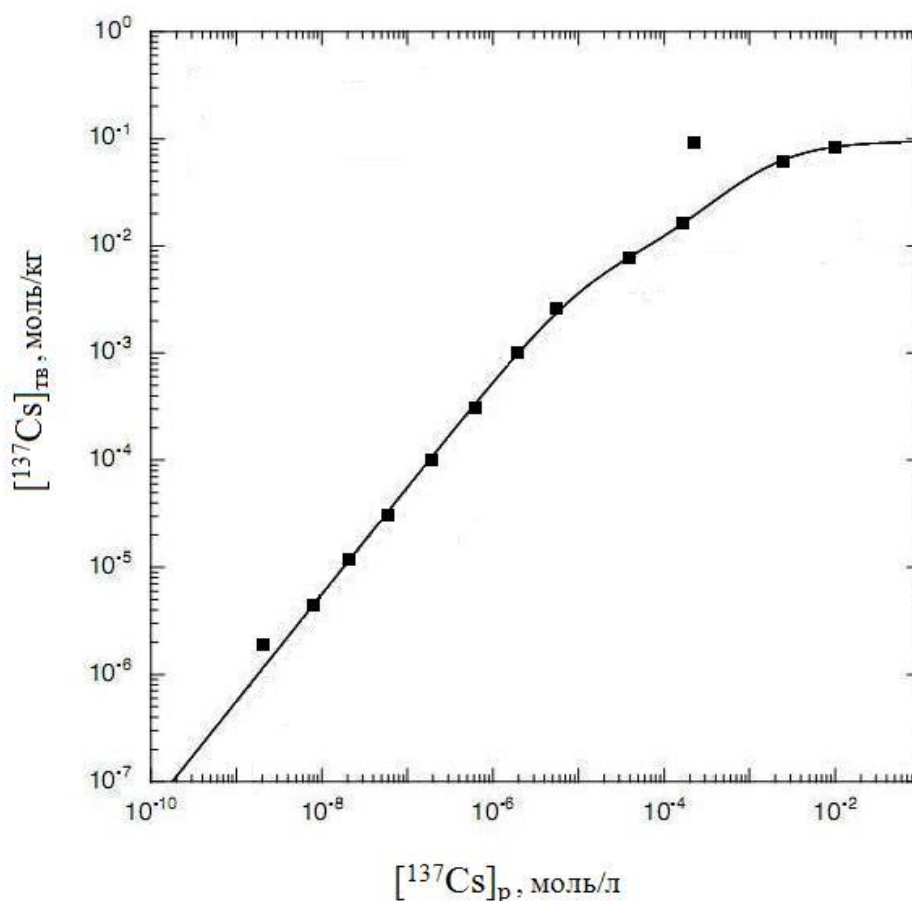
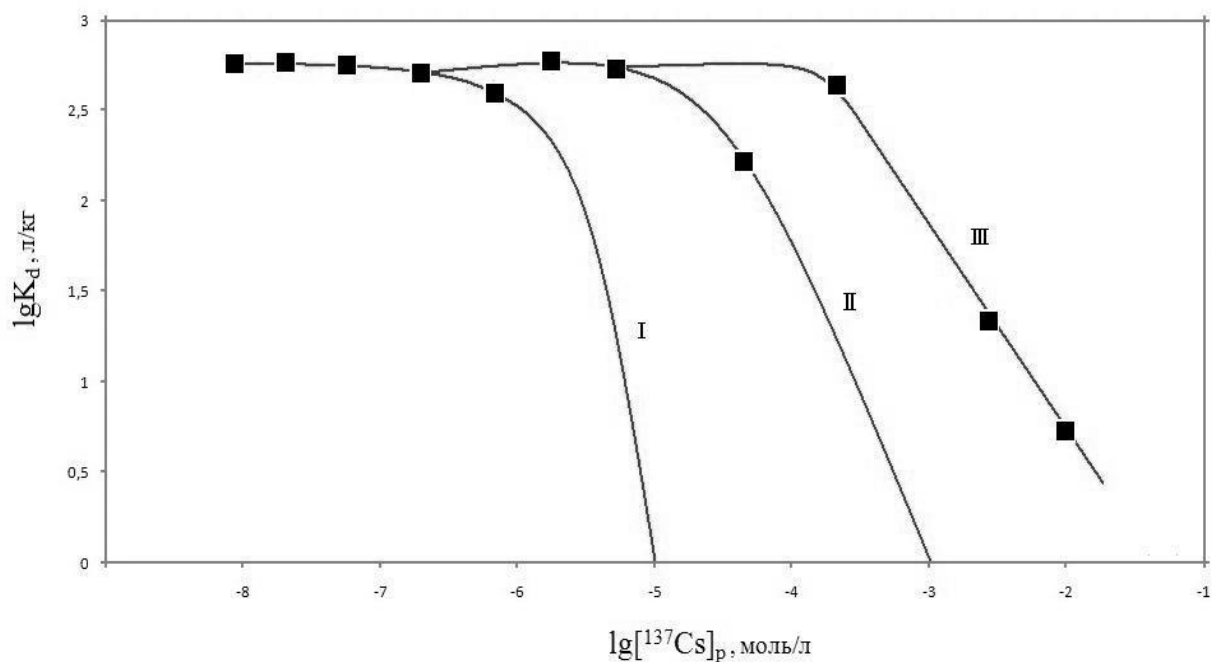


Рисунок 2.14 – Изотерма сорбции <sup>137</sup>Cs на образце ГСШ-1

Анализ данных, представленных на рисунке 2.14, свидетельствует о том, что в области низких концентраций <sup>137</sup>Cs в растворе сорбция идет преимущественно за счет высокоселективных в отношении радиоцезия сорбционных мест (НАС). Эффективность фиксации радиоцезия при его концентрации в жидкой фазе порядка 10<sup>-10</sup> моль/л составляет более 90%. При последующем увеличении концентрации <sup>137</sup>Cs наблюдается насыщение высокоселективных сорбционных центров (НАС), а дальнейшая фиксация радиоцезия происходит за счет селективных сорбционных центров (FES). Так как содержание центров FES в сорбционном материале составляет около 2,5% (от полной емкости катионного обмена), а концентрация радиоцезия в жидкой фазе увеличивается значительно, эффективность сорбции снижается интенсивно: при увеличении концентрации <sup>137</sup>Cs в растворе с 10<sup>-10</sup> до 10<sup>-2</sup> моль/л эффективность сорбции снижается до 20%.

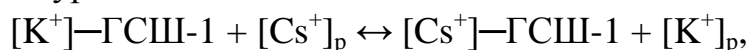
Обработка экспериментальных данных по сорбции <sup>137</sup>Cs на ГСШ-1 показала, что при построении зависимости коэффициента распределения ( $K_d$ ) от равновесной концентрации цезия в растворе  $[Cs]_p$  в логарифмических координатах можно выделить три участка сорбции <sup>137</sup>Cs, различающиеся по селективности (рисунок 2.15, условно обозначены как I, II, III).



**Рисунок 2.15 – Зависимость сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на ГСШ-1 от его равновесной концентрации в растворе**

Установлено, что в области низких концентраций ( $[\text{Cs}]_p < 10^{-6}$  моль/л) зависимость описывается уравнением Лэнгмюра, а в области высоких ( $[\text{Cs}]_p > 10^{-5}$  моль/л) – уравнением Френдлиха.

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



для характеристики которого используется коэффициент селективности  $K_c(\text{Cs}/\text{K})$ .

Для оценки относительного вклада разнородных мест сорбции в суммарную емкость  $[\text{FES}]$  полученные экспериментальные данные для образца ГСШ-1 обрабатывались с использованием модели полифункционального обменника. Данная модель описывает систему, состоящую из ионообменника, содержащего высоко ( $h$ ) и низко ( $l$ ) селективные участки сорбции, и двух катионов ( $\text{Cs}^+$  и  $\text{K}^+$ ), 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 полученных значений для образца ГСШ-1 с аналогичными значениями для других минералов (таблица 2.34), свидетельствует, что образец ГСШ-1 имеет более высокие показатели селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  по сравнению с палыгорскитом, трепелом и монтмориллонитом.

Таблица 2.34 – Показатели селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  минералами

Наименование минерала	$K_l$	$K_h$	$Q_l$	$Q_h$	FES	RIP(K) <sub>(т)</sub>	RIP(K) <sub>(э)</sub>
			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) – значение, полученное экспериментально.

Эффективность сорбции радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  на ГСШ определяется кинетикой этого процесса. В качестве основной кинетической зависимости получали кинетические кривые, отражающие степень сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 из раствора во времени.

Исследование сорбционных свойств ГСШ по отношению к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  проведено на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 в статических условиях методом ограниченного объема ( $t : ж = 1 : 10$ ) при температуре ( $18 \pm 1^\circ\text{C}$ ) с использованием фракции размером меньше 0,63 мм (образец ГСШ-2).

Проведенные эксперименты показали, что кинетические кривые для образцов ГСШ-1 и ГСШ-2 практически совпадают, поэтому на рисунке 2.16 в качестве иллюстрации представлена кинетика сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образце ГСШ-2.

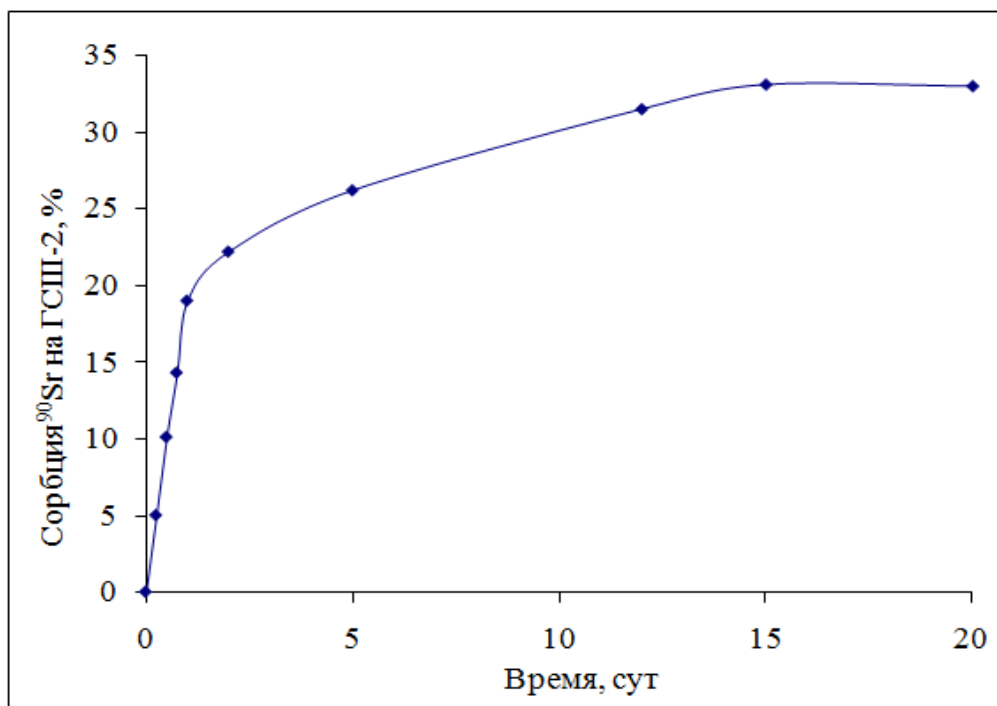
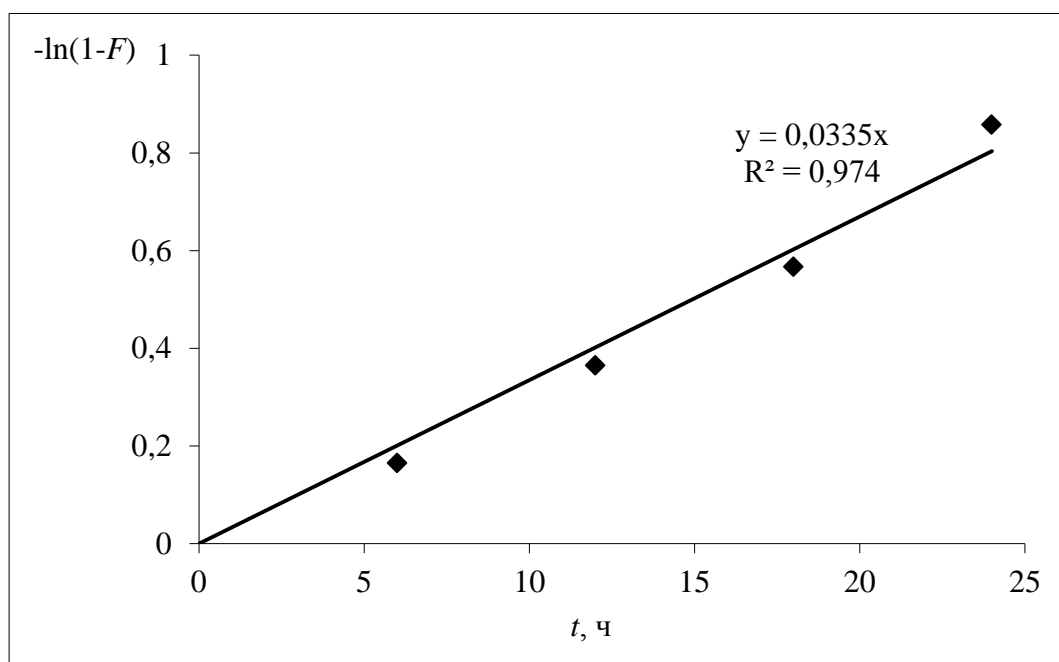


Рисунок 2.16 – Кинетика сорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцом ГСШ-2 из водного раствора

Из рисунка 2.16 видно, что наиболее быстро сорбция протекает в начальный период времени. В течение первых суток контакта ГСШ-1 и ГСШ-2 с радиоактивным раствором на нем сорбируется до 57,6%  $^{90}\text{Sr}$  от его равновесного содержания. Затем скорость сорбции на образцах ГСШ резко снижается и через 15 сут после начала эксперимента практически не изменяется. Сорбция  $^{90}\text{Sr}$  на образцах ГСШ является двухстадийным процессом: быстрая стадия обусловлена сорбцией на внешней поверхности сорбента, а медленная – диффузией в микропоры. Достаточно продолжительное время, необходимое для достижения равновесия в системе ГСШ – раствор, содержащий  $^{90}\text{Sr}$ , указывает на сложный характер происходящих в ней процессов. По-видимому, это связано с высоким содержанием в растворе солей (35,0 г/л) и конкурентной борьбой между  $^{90}\text{Sr}$  и основными катионами ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) за места сорбции на нерастворимом остатке ГСШ-2, о чем свидетельствует незначительная степень сорбции на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 (31,5 и 33,0% соответственно).

Определение кинетических характеристик процесса сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 проводили путем обработки экспериментальной зависимости степени достижения сорбционного равновесия ( $F$ ) от времени сорбции ( $t$ ). Проведенные эксперименты показали, что зависимость степени достижения сорбционного равновесия ( $F$ ) от времени ( $t$ ) при  $F < 0,56$  на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 хорошо аппроксимируется прямолинейной зависимостью в координатах  $-\ln(1-F)-t$ , что свидетельствует о внешнедиффузионной кинетике процесса (рисунок 2.17).



**Рисунок 2.17 – Зависимость  $-\ln(1-F)$  от времени для диффузии  $^{90}\text{Sr}$  из радиоактивного раствора на ГСШ-2**



Поскольку, согласно экспериментальным данным, лимитирующей стадией является диффузия  $^{90}\text{Sr}$  из раствора к зернам ГСШ-1 и ГСШ-2, то кинетику этого процесса, как и в случае сапропелей и гидролизного лигнина, можно описать с помощью приведенного уравнения (2.10). Изучение кинетики сорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцами ГСШ позволило установить, что время достижения сорбционного равновесия в системе ГСШ – раствор составляет около 15 сут, а константа скорости сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на ГСШ-1 и ГСШ-2 соответственно равна  $0,344 \pm 0,012$  и  $0,358 \pm 0,018 \text{ ч}^{-1}$ .

Эксперименты по десорбции  $^{90}\text{Sr}$  с образцов ГСШ-1 и ГСШ-2 показали, что на данных образцах преобладают в основном фиксированные формы  $^{90}\text{Sr}$ . Степень сорбции и коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  для образцов ГСШ-1 и ГСШ-2 составляют соответственно:  $S_p$  (31,5 и 33,0%) и  $K_d$  ( $4,6 \pm 0,7$  и  $4,9 \pm 0,4$  л/кг).

Содержание водорастворимых, обменных и фиксированных форм  $^{90}\text{Sr}$  в образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 согласно экспериментальным данным составляет соответственно: ГСШ-1 ( $2,4 \pm 0,9$ ;  $4,5 \pm 1,5$  и  $24,6 \pm 1,3\%$ ), ГСШ-2 ( $2,1 \pm 0,7$ ;  $4,2 \pm 1,3$  и  $26,7 \pm 1,6\%$ ). Обменные формы  $^{90}\text{Sr}$  на образцах ГСШ составляют не более 14,3% от сорбированного на них  $^{90}\text{Sr}$ .

На рисунке 2.18 представлены результаты обработки экспериментальных данных по фиксирующей способности  $^{90}\text{Sr}$  на образце ГСШ-2 в соответствии с диффузионной моделью.

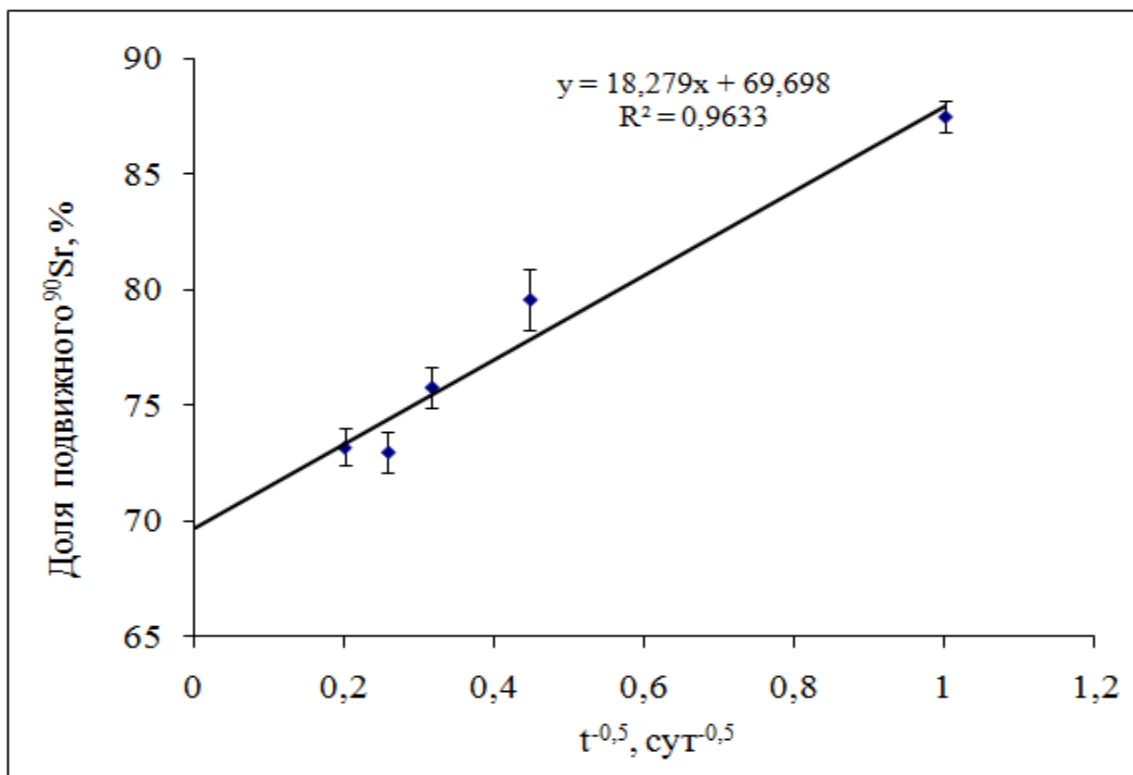


Рисунок 2.18 – Диффузионная кинетика фиксации  $^{90}\text{Sr}$  на ГСШ-2

Параметры диффузионной фиксации  $^{90}\text{Sr}$  на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 составляют соответственно  $0,23 \pm 0,02$  и  $0,26 \pm 0,04$  сут $^{0,5}$ , что характерно для хорошо окультуренных дерново-подзолистых почв.

**Кинетика сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образцах глинисто-солевых шламов.** Как следует из результатов исследований, процесс сорбционного выделения  $^{137}\text{Cs}$  на образцах ГСШ (ГСШ-1 и ГСШ-2) протекает достаточно быстро и сорбционное равновесие устанавливается практически через полчаса после начала эксперимента, далее доля сорбированной фракции  $^{137}\text{Cs}$  практически не изменяется (рисунок 2.19).

Содержание водорастворимой, обменной и фиксированной форм  $^{137}\text{Cs}$  в образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 согласно экспериментальным данным составляет: ГСШ-1 ( $1,3 \pm 0,3$ ;  $14,3 \pm 0,5$ ;  $84,4 \pm 1,3\%$ ), ГСШ-2 ( $2,1 \pm 0,5$ ;  $16,6 \pm 1,2$ ;  $81,3 \pm 1,2\%$ ).

Степень сорбции и коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2, рассчитанные на основании экспериментальных данных соответственно равны: ГСШ-1 ( $S_p = 98,7 \pm 0,8\%$  и  $K_d = 759,2 \pm 61,1$  л/кг) и ГСШ-2 ( $S_p = 97,9 \pm 0,4\%$  и  $K_d = 484,1 \pm 94,1$  л/кг).

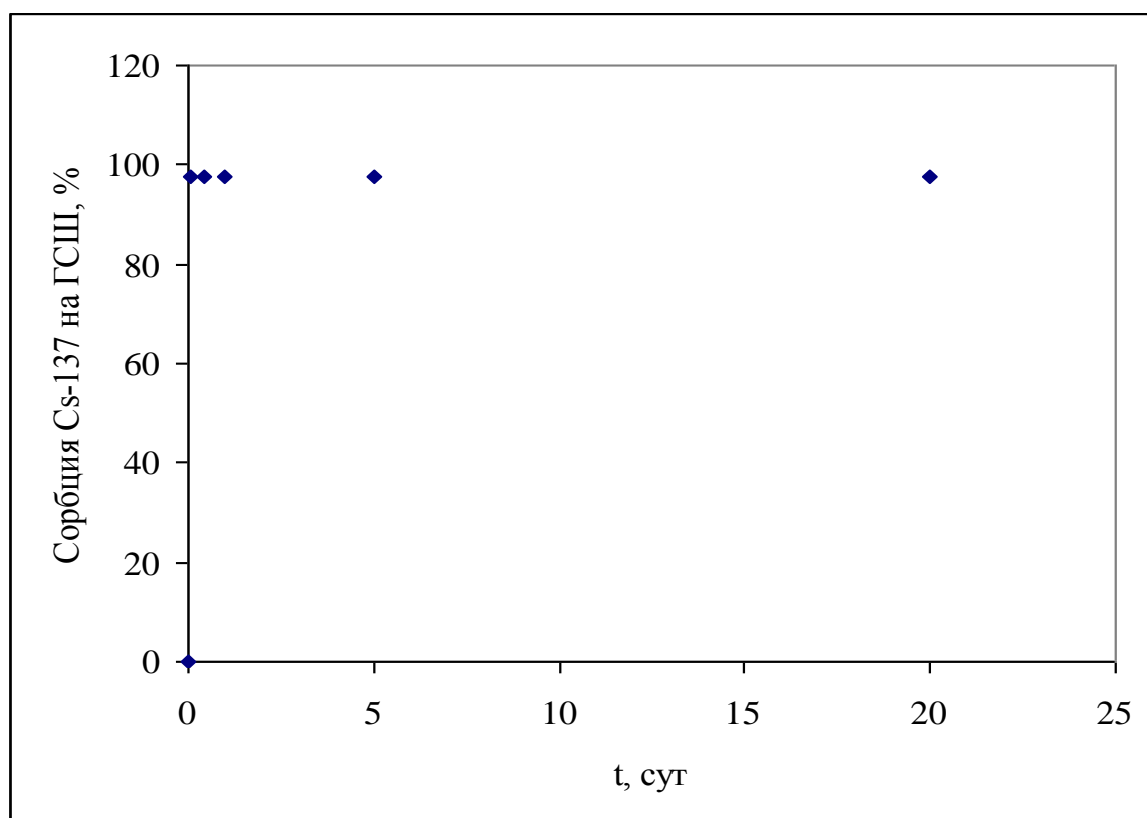


Рисунок 2.19 – Кинетика сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на ГСШ-2 из водных растворов

Известно, что водорастворимые соли изменяют структурное состояние глинистых и алюмосиликатных минералов тем значительнее, чем больше про-

должительность контакта этих минералов с источником изоморфной примеси [248].

Закрепление  $^{137}\text{Cs}$  на образцах ГСШ обусловлено двумя процессами: обменной селективной сорбцией и фиксацией. Фиксация на образцах ГСШ-1 и ГСШ-2 происходит как при спонтанном схлопывании краевых областей межпакетных пространств иллита, так и в результате изоморфной замены катионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  в полевых шпатах и иллите. Эти эффекты приводят к усилению фиксации  $^{137}\text{Cs}$  и уменьшению содержания обменной формы  $^{137}\text{Cs}$  [152–154, 249].

Значения параметров селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  для исследованных образцов ГСШ, которые были определены согласно описанному в литературе методу [202, 203], приведены в таблице 2.35.

Таблица 2.35 – Потенциалы связывания  $^{137}\text{Cs}$   $\text{RIP}(\text{K})$ , обменные потенциалы связывания  $^{137}\text{Cs}$   $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  для образцов ГСШ (на абсолютно сухой вес)

Шифр образца	$\text{RIP}(\text{K})$ , мг-экв/кг	$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ , мг-экв/кг
ГСШ-1	$6343 \pm 1120$	$1066 \pm 173$
ГСШ-2	$3500 \pm 220$	$547 \pm 55$

Как видно из данных таблицы 2.34 наиболее высокое значение потенциала связывания  $^{137}\text{Cs}$  ( $\text{RIP}(\text{K})$ ) характерно для образца ГСШ-1, которое составляет  $6343 \pm 1120$  мг-экв/кг. Кроме того, величина обменного потенциала связывания  $^{137}\text{Cs}$   $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  для данного образца также является достаточно высокой и составляет  $1066 \pm 173$  мг-экв/кг.

Значения диффузионного параметра фиксации ( $\delta$ ) для  $^{137}\text{Cs}$  на ГСШ-1 и ГСШ-2, рассчитанные с помощью экспериментальных данных, составляют ( $\delta > 1000$  сут<sup>0,5</sup>), однако их достоверность невысокая, так как различия концентраций  $^{137}\text{Cs}$  в разные моменты времени не превышают ошибку определения содержания  $^{137}\text{Cs}$  в растворе.

Таким образом, проведенные исследования показали, что глинисто-солевые шламы по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  обладают высокой сорбирующей и фиксирующей способностью, что обусловлено их минералогическим составом и специфическими физико-химическими свойствами, и прежде всего, наличием в их составе алюмосиликатов (иллит, монтмориллонит и полевые шпаты) и водорастворимого калия. Результаты выполненных исследований свидетельствуют о перспективности использования ГСШ в качестве сорбента радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  [237, 249] и матричного материала при получении органоминеральных сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв [150, 152–154, 234, 236, 238, 249].

**Выводы.** Следует заключить, что результаты исследований морфологического, минералогического и химического состава, а также физико-химических и сорбционных свойств глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» свидетельствуют о целесообразности использования данного минерального сырья в качестве матричного материала для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов, предназначенных для проведения реабилитации дерново-подзолистых почв республики, загрязненных радионуклидами.

### **2.3 Гидролизный лигнин – перспективный сорбент радиостронция**

Гидролизный лигнин является одним из крупнотоннажных промышленных отходов, получаемых в результате кислотного высокотемпературного гидролиза древесного и растительного сырья. В странах бывшего СССР его ежегодный объем накопления в среднем составлял более 4 млн т [250]. К настоящему времени общий объем отходов, накопившихся на полигонах захоронения в Республике Беларусь, составляет более 10 млн т, представляя при этом серьезную экологическую опасность для окружающей среды в ряде регионов республики. Следует отметить, что Бобруйский и Речицкий гидролизные заводы ежедневно вывозят на полигоны захоронения до 500 т технического лигнина [251].

Под лигнинами понимают природные полимерные продукты сетчатого строения, полученные путем спонтанной дегидрогенизационной полимеризации, главным образом, ароматических спиртов фенилпропановой структуры, и объединенные различными типами связей с полисахаридами и белками растительной клеточной стенки [252]. Гидролизный лигнин имеет капиллярно-пористую структуру с непостоянным объемом пор, суммарный объем которых, как и плотность лигнина, определяется капиллярной структурой исходной древесины и условиями выделения гидролизного лигнина. Благодаря такой структуре гидролизный лигнин обладает высокой удельной внутренней поверхностью (до 790 м<sup>2</sup>/г) и является хорошим адсорбентом.

Однако, гидролизный лигнин, основную часть которого составляет собственно лигнин, следует рассматривать как ценное органическое сырье, которые может найти применение в различных областях промышленности и сельском хозяйстве, а также для решения ряда экологических проблем.

### 2.3.1 Опыт и перспективы использования гидролизного лигнина в качестве сорбента радионуклидов

Анализ выполненных научных исследований [22, 28, 30, 49, 51, 54, 57, 58, 78, 81, 95, 96, 98, 101, 104, 112, 114], обобщение полученных результатов [117–128, 149, 253] свидетельствуют, что перспективным направлением реабилитации загрязненных радионуклидами почв является внесение минеральных удобрений и агроメリорантов, позволяющих обеспечить повышение сорбционных и фиксирующих свойств дерново-подзолистых почв, а также снизить соотношение  $^{137}\text{Cs} / \text{K}$  и  $^{90}\text{Sr} / \text{K}$  в поровом растворе почв.

В литературе имеется небольшое количество работ, посвященных изучению сорбционных свойств гидролизного лигнина по отношению к радионуклидам и его использованию для реабилитации загрязненных радионуклидами почв. В работе [254] показана эффективность использования гидролизного лигнина для реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных следующими радионуклидами: уран, торий и радий.

Данный подход к проблеме реабилитации почв, загрязненных радионуклидами, актуален и для Беларуси, учитывая наличие больших площадей почв, загрязненных радионуклидами в результате аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 году, и больших запасов накопившегося гидролизного лигнина.

В работах [149, 253] исследованы сорбционные свойства гидролизного лигнина в отношении радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Показана перспективность его использования для реабилитации загрязненных данными радионуклидами почв, а также в качестве одного из компонентов органоминеральных сорбентов.

Основная трудность использования гидролизного лигнина в качестве органического удобрения и компонента сорбентов для снижения поступления радионуклидов в растения связана с его повышенной кислотностью и низким содержанием питательных веществ для обеспечения нормального роста и развития растений [250]. Более того, накопление гидролизного лигнина в пахотном слое почвы недопустимо, так как необработанный лигнин вызывает снижение плодородия почвы, урожайности и может угнетать развитие растений.

Однако, при условии предварительной нейтрализации лигнина он может оказать благоприятное влияние на свойства почвы и повышать ее плодородие. Нейтрализацию органических и минеральных кислот, содержащихся в лигнине, проводят доломитовой мукой, известковым молоком [255] и аммиаком [256]. Следует отметить, что по данным работы [257] при длительном хранении на полигонах захоронения лигнин теряет свою кислотность и может быть использован как удобрение без предварительной обработки.

Для снижения поступления радионуклидов в растения разработаны сложные органоминеральные удобрения на основе модифицированного лигнина. Показано [106, 107], что применение данных удобрений на почвах, загрязненных радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , приводит к снижению их поступления в растения в 2–3 раза.

В работе [149] отмечается, что внесение в почву органоминеральных удобрений на основе гидролизного лигнина позволяет регулировать ее водно-физические и сорбционные свойства, а также снижает подвижность радионуклидов в почве.

### 2.3.2 Объекты и методы исследований

Для проведения исследований были отобраны образцы гидролизного лигнина различных типов – кислый, нейтрализованный и с полигона захоронения (отвалов) на Бобруйском и Речицком гидролизных заводах Беларуси. Список образцов гидролизного лигнина и их характеристика приведены в таблице 2.36.

Таблица 2.36 – Характеристика образцов гидролизного лигнина

Шифр образца	Тип гидролизного лигнина	Месторасположение завода
ЛКР-1	Кислый	г. Речица, гидролизный завод
ЛНР-2	Нейтрализованный	г. Речица, гидролизный завод
ЛСР-3	–	г. Речица, полигон захоронения
ЛКБ-1	Кислый	г. Бобруйск, гидролизный завод
ЛНБ-2	Нейтрализованный	г. Бобруйск, гидролизный завод

Как видно из таблицы 2.36, для исследований были отобраны образцы всех типов гидролизного лигнина (кислый, нейтрализованный и с полигона захоронения), которые образуются в результате функционирования в республике Бобруйского и Речицкого гидролизных заводов.

### 2.3.3 Исследование физико-химических и сорбционных свойств гидролизного лигнина

Перспективность использования гидролизного лигнина в качестве компонента органоминеральных сорбентов, предназначенных для реабилитации за-

грязненных радионуклидами почв, определялась путем изучения его физико-химических и сорбционных свойств в отношении радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

### 2.3.3.1 Исследование физико-химических свойств гидролизного лигнина.

Технический гидролизный лигнин представляет собой влажную неоднородную массу с размерами частиц от нескольких сантиметров до 1 мкм и плотностью –  $(1,35-1,4) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ . Дисперсность гидролизного лигнина зависит в основном от исходного фракционного и видового состава сырья, поступающего на гидролиз, а также от глубины и условий этого процесса и, в свою очередь, оказывает существенное влияние на состав и свойства гидролизного лигнина [258].

Химический состав гидролизного лигнина изменяется в широком диапазоне в зависимости от природы и состава исходного сырья, режима гидролиза и других факторов: собственно лигнин (40–88%), трудногидролизуемые остаточные полисахариды (13–45%), неотмытые после гидролиза моносахариды (1–3%) и вещества лигногуминового комплекса (2,5–5%), смолистые (5–19%), зольные (0,5–10%) вещества, серная и органические кислоты (0,4–4,6%) [252].

Основу элементного состава ГЛ составляет углерод (61–64%), водород (5–6%) и кислород (30–35%). Гидролизный лигнин содержит небольшое количество азота (0,04–0,05%), фосфора (0,17–0,28%), калия (0,06–0,09%). Элементный состав гидролизного лигнина сравнительно постоянный [228, 258].

Гидролизный лигнин – слабокислый материал с ограниченной растворимостью в воде и органических растворителях. Растворимость лигнина связана с содержанием в его макромолекуле гидроксильных, карбоксильных и карбонильных [252]. Содержание основных кислородосодержащих функциональных групп в образцах ГЛ (на абсолютно сухое вещество) приведено в таблице 2.37 [258].

Таблица 2.37 – Характеристика и содержание основных кислородосодержащих функциональных групп в гидролизном лигнине

Наименование функциональных групп	Содержание функциональных групп, %
Метоксильные ( $-\text{OCH}_3$ )	7,5–12,85
Гидроксильные ( $-\text{OH}$ )	5,2–10,5
Фенольные ( $-\text{OH}_\text{ф}$ )	0,5–2,4
Карбоксильные ( $-\text{COOH}$ )	0,2–1,5
Карбонильные ( $-\text{CO}$ )	0,83–1,95

Как видно из данных таблицы 2.37, преобладающими группами в составе ГЛ являются метоксильные и гидроксильные группы.

Известно, что основными показателями, определяющими перспективность сырья для получения органоминеральных сорбентов являются: кислотность (рН), емкость катионного обмена (ЕКО), содержание органического вещества (ОВ) и питательных элементов, таких, как N, P, K, Ca и Mg. В таблице 2.38 приведена физико-химическая характеристика образцов гидролизного лигнина.

Таблица 2.38 – Физико-химическая характеристика образцов гидролизного лигнина

Шифр образца	рН <sub>водн</sub>	ОВ, %	ЕКО, мг-экв/кг
ЛКР-1	3,4 ± 0,1	85,8 ± 1,1	117 ± 10
ЛНР-2	7,2 ± 0,1	83,7 ± 0,9	960 ± 21
ЛСР-3	4,5 ± 0,1	84,4 ± 1,2	490 ± 12
ЛКБ-1	4,2 ± 0,1	86,2 ± 1,4	243 ± 39
ЛНБ-2	7,8 ± 0,1	85,6 ± 1,1	1400 ± 150

Как видно из таблицы 2.38, исследованные образцы гидролизного лигнина значительно отличаются по своим физико-химическим свойствам и, прежде всего, по значениям рН и ЕКО. Величина рН<sub>водн</sub> образцов гидролизного лигнина меняется от 3,4 до 7,8, а ЕКО от 117 до 1400 мг-экв/кг. Содержание ОВ в образцах ГЛ меняется незначительно и составляет от 83,7 до 86,2 мас. %.

В исследуемых образцах ГЛ был определен состав водной вытяжки (соотношение ГЛ : раствор = 1 : 25), а также содержание водорастворимого аммония NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Данные результатов исследований представлены в таблице 2.39.

Таблица 2.39 – Характеристика состава водной вытяжки образцов гидролизного лигнина

Шифр образца	Содержание водорастворимых катионов, мг-экв/л					
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	PAR, (ммоль) <sup>1/2</sup>
ЛКР-1	0,25 ± 0,02	0,18 ± 0,05	6,62 ± 0,86	0,12 ± 0,07	0,32 ± 0,03	0,096
ЛНР-2	0,18 ± 0,01	0,26 ± 0,11	11,21 ± 0,54	0,32 ± 0,04	0,46 ± 0,04	0,053
ЛСР-3	0,13 ± 0,01	0,37 ± 0,12	9,32 ± 0,80	0,15 ± 0,02	0,56 ± 0,07	0,043
ЛКБ-1	0,10 ± 0,01	3,41 ± 1,2	7,97 ± 0,48	0,26 ± 0,05	0,40 ± 0,05	0,035
ЛНБ-2	0,09 ± 0,02	6,96 ± 2,1	12,22 ± 0,61	0,65 ± 0,12	0,49 ± 0,06	0,025



Как видно из данных таблицы 2.39, в исследуемых образцах ГЛ содержатся основные водорастворимые катионы (кальций, калий, магний, натрий и аммоний).

Содержание водорастворимого калия в исследуемых образцах ГЛ характеризуется незначительными колебаниями и составляет от 0,09 мг-экв/л (для образца ЛНБ-2) и до 0,25 мг-экв/л (для образца ЛКР-1). Содержание натрия в образцах ГЛ подвержено значительным колебаниям, его максимальное количество наблюдается в образце ЛНБ-2 (6,96 мг-экв/л). Наиболее высокое содержание водорастворимого кальция наблюдается в образцах нейтрализованного лигнина и составляет 11,21 мг-экв/л (для образца ЛНР-2) и 12,22 мг-экв/л (для образца ЛНБ-2). Данная тенденция наблюдается и в отношении содержания в образцах нейтрализованного лигнина водорастворимого магния. Так содержание магния в образце ЛНР-2 составляет 0,32 мг-экв/л, а в образце ЛНБ-2 – 0,65 мг-экв/л. Содержание водорастворимого аммония в образцах ГЛ не подвержено резким колебаниям и составляет от 0,32 мг-экв/л (для образца ЛКР-1) и до 0,56 мг-экв/л (для образца ЛСР-3).

Для определения содержания в образцах гидролизного лигнина основных обменных катионов их подвергали экстракции в течение 24 ч 1М раствором ацетата аммония при следующем соотношении (ГЛ : раствор = 1 : 25). В вытяжках измеряли содержание обменных ионов методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Определение выполнялось в 2-кратной повторности.

Результаты определения содержания обменных катионов в образцах ГЛ представлены в таблице 2.40.

Таблица 2.40 – Содержание обменных катионов в образцах гидролизного лигнина, мг-экв/кг (на абсолютно сухой вес)

Шифр образца	Содержание обменных катионов, мг-экв/кг			
	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>
ЛКР-1	2,22 ± 0,15	1,81 ± 0,32	90 ± 16	2,22 ± 0,22
ЛНР-2	1,69 ± 0,12	0,42 ± 0,11	960 ± 47	2,61 ± 0,18
ЛСР-3	1,19 ± 0,10	0,85 ± 0,21	320 ± 12	1,21 ± 0,11
ЛКБ-1	0,91 ± 0,09	28,71 ± 0,41	240 ± 18	4,91 ± 0,37
ЛНБ-2	0,74 ± 0,11	42,12 ± 2,71	1400 ± 120	6,12 ± 0,30

Анализ результатов выполненных исследований (таблица 2.39 и 2.40) показывает, что содержание водорастворимого калия в исследуемых образцах ГЛ низкое (0,09–0,25 мг-экв/л) и не зависит от вида ГЛ. Что касается обменного калия, то его содержание в образцах ГЛ Речицкого завода примерно в 2,2 раза выше по сравнению с образцами ГЛ Бобруйского завода.

Кальций, как известно, является важным компонентом почвенной системы, активно участвует в ряде процессов, связанных с гумусообразованием, которым, во многом, определяется плодородие почвы. Как видно из данных, приведенных в таблице 2.39 для всех исследуемых образцов лигнина характерно значительное содержание обменного кальция, которое возрастает от кислого к нейтрализованному. По содержанию катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Na}^+$  образцы гидролизного лигнина Бобруйского завода превосходят образцы ГЛ Речицкого завода. Наиболее высокое содержание катионов  $\text{Ca}^{2+}$  как в водорастворимой, так и в обменной форме содержится в образце ЛНБ-2. Содержание водорастворимого  $\text{Ca}^{2+}$  в данном образце составляет 12,2 мг-экв/л, а обменного  $\text{Ca}^{2+}$  достигает 1400 мг-экв/л. Следует отметить высокое содержание натрия в образцах гидролизного лигнина Бобруйского завода, который является нежелательным катионом с агрохимической точки зрения, так как может вызывать ухудшение условий роста и развития растений.

### **2.3.3.2 Исследование сорбционных свойств гидролизного лигнина в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ .**

Для оценки технологических свойств сорбционного материала необходимым критерием, кроме коэффициента распределения, является скорость сорбционного процесса, позволяющая определить эффективное время сорбции для обеспечения достаточной степени извлечения радионуклидов. Определение кинетических характеристик процесса сорбции микроколичеств стронция и цезия на различных образцах ГЛ проводили путем обработки экспериментальной зависимости степени достижения равновесия ( $F$ ) от времени сорбции ( $t$ ). Эксперименты проводили с использованием метода ограниченного объема (твердая фаза : жидкость = 1 : 25) и при температуре ( $18 \pm 1^\circ\text{C}$ ).

**Кинетика сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах гидролизного лигнина.** Проведенные лабораторные исследования показали, что степень достижения равновесия ( $F$ ) от ( $t$ ) при  $F < 0,8$  на всех исследуемых образцах ГЛ хорошо аппроксимируется прямолинейной зависимостью в координатах  $-\ln(1-F)-t$ , что свидетельствует о внешнедиффузионной кинетике процесса, где  $F = S_t / S_p$  – степень достижения сорбционного равновесия, а  $S_t$  и  $S_p$  – степени сорбции соответственно в момент времени ( $t$ ) и в равновесных условиях.

Поскольку лимитирующей стадией, согласно экспериментальным данным при  $F < 0,8$ , является поверхностная (пленочная) диффузия  $^{90}\text{Sr}$  из раствора к зернам ГЛ, то кинетику данного процесса можно описать с помощью выражения (2.10).

Изучение кинетики сорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцами ГЛ позволило установить, что время достижения сорбционного равновесия в системе ГЛ – раствор для слабокислых образцов ГЛ (ЛКР-1, ЛКБ-1, ЛСР-3) составляет около 27 сут, а для слабощелочных образцов ГЛ (ЛНР-2, ЛНБ-2) около 15 сут.

Экспериментальные данные по кинетике сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на образцах ГЛ были обработаны по методу наименьших квадратов. Кинетические характеристики получены из кинетических кривых и приведены в таблице 2.41.

Таблица 2.41 – Кинетические параметры сорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцами гидролизного лигнина

Шифр образца	Размер фракции, мм	Константа скорости сорбции, $k$ , сут $^{-1}$	$\text{pH}_{\text{водн}}$	Степень сорбции $S_p$ , %	Степень дост. сорб. равновесия $F$
ЛКР-1	< 0,63	$0,135 \pm 0,012$	$3,4 \pm 0,1$	$30,8 \pm 1,9$	< 0,8
ЛНР-2	< 0,63	$1,589 \pm 0,152$	$7,2 \pm 0,1$	$83,1 \pm 2,1$	< 0,8
ЛСР-3	< 0,63	$0,593 \pm 0,093$	$4,5 \pm 0,1$	$51,0 \pm 1,4$	< 0,8
ЛКБ-1	< 0,63	$0,368 \pm 0,087$	$4,2 \pm 0,1$	$45,7 \pm 2,1$	< 0,8
ЛНБ-2	< 0,63	$2,018 \pm 0,182$	$7,8 \pm 0,1$	$90,7 \pm 2,7$	< 0,8

Анализ экспериментальных данных (таблица 2.41) показывает, что в ряду образцов ГЛ (слабокислые – слабощелочные) константа скорости сорбции  $^{90}\text{Sr}$  возрастает на порядок.

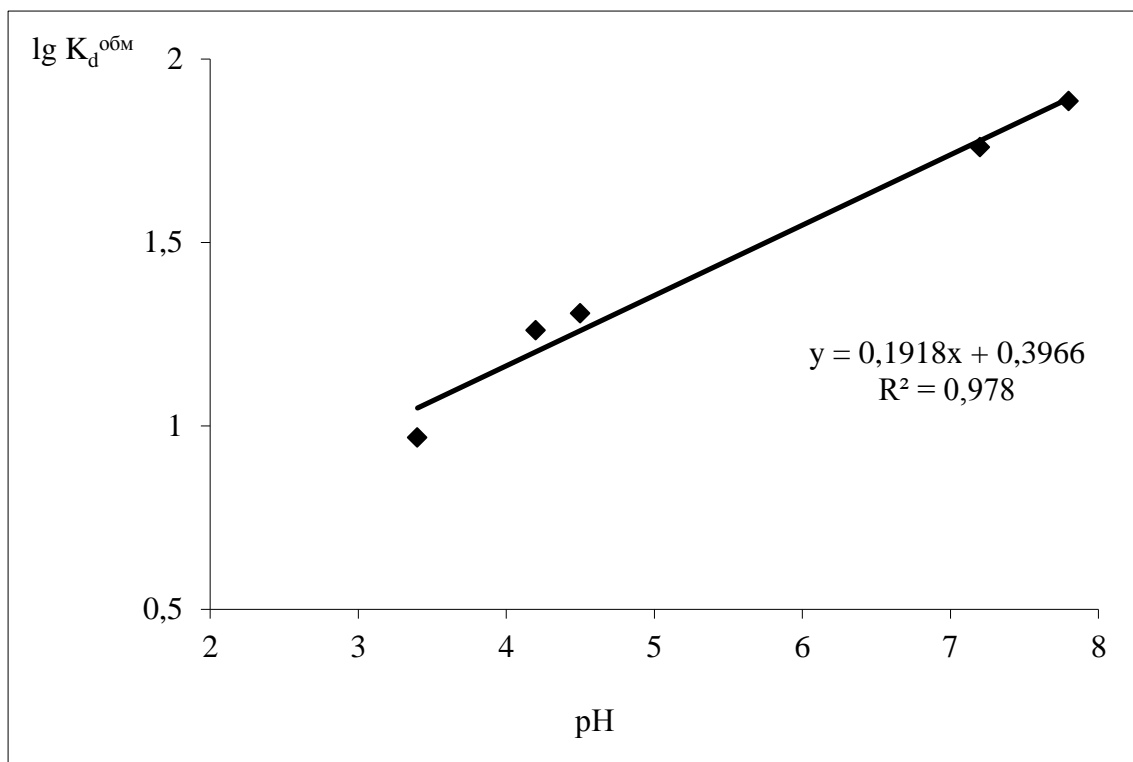
**Влияние величины  $\text{pH}$ .** При получении органоминеральных сорбентов из различных компонентов необходимо учитывать специфические особенности исследуемых материалов. На протекание сорбционных процессов существенное влияние оказывают следующие факторы: химический состав и кислотность. Известно, что лигнин является полифункциональным материалом, ионообменные свойства которого зависят от  $\text{pH}$  раствора и обусловлены в основном присутствующими в их структуре карбоксильными и фенольными группами [252].

Зависимость обменного коэффициента ( $K_d^{\text{ex}}$ ) от  $\text{pH}$  растворов для радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  в системе ГЛ – раствор показана на рисунке 2.20.

Как видно из рисунка 2.15, значения  $K_d^{\text{обм}}$  повышаются с увеличением  $\text{pH}$  растворов. Эту зависимость в интервале  $\text{pH}=3,4-7,8$  можно представить в виде уравнения следующего вида:

$$\lg K_d^{\text{обм}} = a + b \cdot \text{pH} . \quad (2.20)$$

Совпадение теоретических и опытных показателей зависимости хорошее при следующих значениях:  $a = 0,3966$  и  $b = 0,1918$ ,  $R^2 = 0,978$ .



**Рисунок 2.20 – Зависимость обменного коэффициента распределения ( $K_d^{ex}$ ) для  $^{90}\text{Sr}$  в зависимости от pH раствора**

Систематические исследования сорбционно-селективных характеристик образцов ГЛ проводили путем определения значений коэффициентов распределения ( $K_d^{обм}$ ) радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Следует отметить, что  $K_d^{обм}$  зависит от природы материала, размера его зерен (дисперсности), состава раствора, состояния радионуклида и его концентрации в растворе [133].

Использование обменного коэффициента распределения в качестве характеристики сорбционных свойств образцов ГЛ связано с тем, что некоторая часть радионуклида фиксируется на образцах ГЛ и ее не представляется возможным учесть на основе свойств исследуемой среды. В то же время  $K_d^{обм}(^{90}\text{Sr})$  является характеристикой среды (сорбционных свойств ГЛ и концентрации конкурентных ионов в растворе) и может прогнозироваться на их основе, что очень важно при моделировании перераспределения  $^{90}\text{Sr}$  в почве при внесении органоминеральных сорбентов.

Поскольку  $^{90}\text{Sr}$  находится в растворе главным образом в виде катиона, его сорбция происходит по механизму катионного обмена. Для подтверждения данного факта был проведен эксперимент по десорбции  $^{90}\text{Sr}$  из образцов ГЛ различными реагентами: дистиллированной водой (десорбируется за счет физической сорбции), 0,5 моль/л  $\text{CaCl}_2$  (извлекаются только формы, сорбирующиеся по механизму ионного обмена).

Экспериментальные данные по десорбции  $^{90}\text{Sr}$  с образцов ГЛ различными реагентами приведены в таблице 2.42.

Таблица 2.42 – Содержание форм  $^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе образцов гидролизного лигнина

Шифр образца	Степень сорбции $S_p$ , %	Содержание форм $^{90}\text{Sr}$ в твердой фазе, %		
		водорастворимая	обменная	фиксированная
ЛКР-1	$30,8 \pm 1,9$	$3,1 \pm 0,8$	$27,1 \pm 1,5$	$0,6 \pm 0,2$
ЛНР-2	$83,1 \pm 2,1$	$11,8 \pm 0,7$	$52,3 \pm 1,9$	$19,0 \pm 1,3$
ЛСР-3	$51,0 \pm 1,4$	$3,7 \pm 0,9$	$39,2 \pm 2,1$	$8,1 \pm 1,2$
ЛКБ-1	$45,7 \pm 2,1$	$3,6 \pm 1,0$	$39,5 \pm 1,8$	$2,6 \pm 0,4$
ЛНБ-2	$90,7 \pm 2,7$	$15,2 \pm 0,7$	$40,0 \pm 2,2$	$35,5 \pm 1,7$

Как видно из данных таблицы 2.42 наиболее высокую степень сорбции имеет образец ЛНБ-2, которая составляет 90,7%, а низкую – образец ЛКР-1 (30,8%). В этой связи, для образца ЛНБ-2 характерно высокое содержание фиксированных форм, а для образца ЛКР-1 наиболее низкое содержание фиксированных форм  $^{90}\text{Sr}$ . Следовательно, образец ЛНБ-2 является наиболее перспективным материалом для дальнейшего использования в качестве сорбента радиостронция.

В случае  $^{90}\text{Sr}$  определяющим обменным катионом в образцах ГЛ по данным определения их физико-химических свойств, является кальций. Полученные данные приведены в таблице 2.43.

Таблица 2.43 – Сорбционно-селективные характеристики образцов гидролизного лигнина по отношению к  $^{90}\text{Sr}$

Шифр образца	$K_d^{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})$ в растворе, см <sup>3</sup> /г	$K_d^{\text{обм}}(\text{Ca}^{2+})$ в растворе, см <sup>3</sup> /г	$K_c(\text{Sr}/\text{Ca})$
ЛКР-1	9,3	13,6	0,68
ЛНР-2	77,3	85,6	0,90
ЛСР-3	20,3	34,4	0,59
ЛКБ-1	18,2	30,4	0,60
ЛНБ-2	107,5	114,8	0,94

Из данных таблицы 2.43 следует, что  $^{90}\text{Sr}$  сорбируется образцами ГЛ не-селективно. Средний коэффициент селективности обмена катионов стронция и кальция  $K_c(\text{Sr}/\text{Ca})$  для образцов ГЛ составляет  $0,74 \pm 0,2$ , что близко к среднему коэффициенту для гуминовых кислот – 0,69 [214].

Обменный коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  в системе ГЛ – раствор может прогнозироваться на основании свойств исследуемой среды с использованием соотношения

$$K_d^{\text{обм}}(^{90}\text{Sr}) = 0,74K_d^{\text{обм}}(\text{Ca}^{2+}). \quad (2.21)$$

**Кинетика сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образцах гидролизного лигнина.** Способность образцов ГЛ селективно сорбировать радиоцезий оценивали по модифицированной методике, предложенной в работе [259]. Методика заключается в блокировании обычных сорбционных мест в образцах ГЛ катионами кальция.

Проведенные эксперименты показали, что зависимость достижения сорбционного равновесия ( $F$ ) от ( $t$ ) при  $F > 0,1$  на всех исследуемых образцах ГЛ хорошо аппроксимируется прямолинейной зависимостью в координатах  $-\ln(1-F)-t$ , что свидетельствует о внутридиффузионной кинетике процесса, где  $F = S_t / S_p$  – степень достижения сорбционного равновесия,  $S_t$  и  $S_p$  – степени сорбции соответственно в момент времени  $t$  и в равновесных условиях.

Согласно экспериментальным данным, при  $F > 0,1$  лимитирующей стадией сорбции является диффузия  $^{137}\text{Cs}$  внутрь зерен ГЛ, следовательно, кинетику данного процесса можно описать с помощью выражения (2.11).

Кинетические характеристики, полученные на основе графической интерпретации данных, приведены в таблице 2.44.

Таблица 2.44 – Кинетические характеристики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцами гидролизного лигнина

Шифр образца	Фракция ГЛ, мм	Константа скорости сорбции $k$ , сут <sup>-1</sup> при $F > 0,1$	pH <sub>водн</sub>	Степень сорбции $S_p$ , %
ЛКР-1	<0,63	0,12 ± 0,02	3,4 ± 0,1	48,9 ± 1,3
ЛНР-2	<0,63	0,18 ± 0,03	7,2 ± 0,1	58,9 ± 1,4
ЛСР-3	<0,63	0,15 ± 0,04	4,5 ± 0,1	56,2 ± 1,6
ЛКБ-1	<0,63	0,11 ± 0,02	4,2 ± 0,1	47,8 ± 1,2
ЛНБ-2	<0,63	0,17 ± 0,03	7,8 ± 0,1	58,4 ± 1,6

Изучение кинетики сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцами ГЛ после блокирования катионами кальция обычных сорбционных мест (RES) показало, что время достижения сорбционного равновесия (квазиравновесия) не зависит от вида ГЛ и составляет около 40 сут.

Согласно экспериментальным данным (таблица 2.42) преобладающим механизмом сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образцах гидролизного лигнина является катион-

ный обмен. В случае  $^{137}\text{Cs}$  доминирующими обменными катионами на образцах ГЛ являются  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ .

Характеристика форм нахождения  $^{137}\text{Cs}$  в образцах ГЛ приведена в таблице 2.45.

Таблица 2.45 – Содержание форм  $^{137}\text{Cs}$  в твердой фазе образцов гидролизного лигнина

Шифр образца	Степень сорбции $S_p$ , %	Формы $^{137}\text{Cs}$ в твердой фазе ГЛ, %		
		водорастворимая	обменная	фиксированная
ЛКР-1	$48,9 \pm 1,3$	$4,1 \pm 1,3$	$27,0 \pm 1,2$	$17,8 \pm 1,5$
ЛНР-2	$58,9 \pm 1,4$	$3,7 \pm 1,5$	$31,5 \pm 2,4$	$23,7 \pm 1,2$
ЛСР-3	$56,2 \pm 1,6$	$2,8 \pm 1,2$	$31,9 \pm 3,2$	$21,5 \pm 2,0$
ЛКБ-1	$47,8 \pm 1,2$	$4,6 \pm 1,1$	$27,3 \pm 1,8$	$15,9 \pm 2,2$
ЛНБ-2	$58,4 \pm 1,6$	$3,1 \pm 1,3$	$32,5 \pm 1,2$	$22,8 \pm 1,7$

Среди характеристик селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  наибольшую практическую значимость имеет потенциал селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$ , определяемый согласно выражению

$$K_d^{\text{обм}}(\text{Cs}) \cdot m_M = K_c(\text{Cs/M}) \cdot [\text{FES}] = \text{RIP}^{\text{обм}}(\text{M}), \quad (2.22)$$

где FES – селективная емкость материала, мг-экв/кг;

$m_M$  – концентрация конкурирующего катиона в растворе, мг-экв/л;

$K_c(\text{Cs/M})$  – коэффициент селективности цезия по отношению к конкурирующему катиону.

Потенциал селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  является постоянной величиной для данного материала и характеризует его способность селективно и обратимо сорбировать цезий. Знание этого параметра позволяет прогнозировать распределение  $^{137}\text{Cs}$  между твердой фазой материала и раствором на основании следующего выражения [60, 61, 203, 215]:

$$K_d^{\text{обм}} = \frac{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}}{m_K + K_c(\text{NH}_4^+/\text{K}^+) \cdot m_{\text{NH}_4}}, \quad (2.23)$$

где  $m_K$  и  $m_{\text{NH}_4}$  – концентрация конкурирующих катионов в растворе ( $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ ), мг-экв/л.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 2.46.

Таблица 2.46 – Сорбционно-селективные характеристики образцов гидролизного лигнина по отношению к  $^{137}\text{Cs}$

Шифр образца	$K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})$ в растворе, $\text{см}^3/\text{г}$	$K_d^{\text{обм}} \text{K}^+$ в растворе, $\text{см}^3/\text{г}$	$K_c(\text{Cs}/\text{K})$	$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$	$K_c(\text{NH}_4/\text{K})$	$\frac{K_d^{\text{обм}}(\text{Cs})_{\text{расч}}}{K_d^{\text{обм}}(\text{Cs})_{\text{эксп}}}$
ЛКР-1	$17,8 \pm 2,1$	$8,9 \pm 0,3$	2,0	$11,8 \pm 1,2$	1,45	0,93
ЛНР-2	$20,7 \pm 1,8$	$9,4 \pm 0,6$	2,2	$17,8 \pm 2,1$	1,35	1,08
ЛСР-3	$19,3 \pm 2,8$	$9,2 \pm 0,4$	2,1	$17,3 \pm 1,6$	1,32	1,03
ЛКБ-1	$17,3 \pm 1,5$	$9,7 \pm 0,3$	1,9	$10,6 \pm 0,9$	1,42	0,91
ЛНБ-2	$18,9 \pm 3,1$	$8,2 \pm 0,5$	2,3	$12,7 \pm 1,4$	1,62	0,87

Анализ экспериментальных данных, приведенных в таблице 2.46, показывает, что обменный коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  в системе ГЛ – раствор можно прогнозировать по основным свойствам среды с использованием соотношения

$$K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs}) = \frac{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}}{m_{\text{K}} + 1,41m_{\text{NH}_4}}. \quad (2.24)$$

Как видно из данных таблицы 2.46,  $^{137}\text{Cs}$  сорбируется образцами ГЛ селективно. Средний коэффициент селективности обмена катионов цезия и калия на образцах ГЛ составляет  $2,1 \pm 0,2$ . Низкие значения  $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  для образцов ГЛ, которые колеблются в пределах 10,6–17,8 мг-экв/кг свидетельствуют о наличии в образцах ГЛ незначительного количества селективных центров. Например, таковыми могут быть фенольные группы, которые согласно данным работы [217], избирательно извлекают его из водных растворов.

Таким образом, проведенные исследования сорбционной способности различных образцов гидролизного лигнина по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  показали, что сорбционные свойства ГЛ зависят в основном от двух факторов: стерического, связанного с размерами и геометрией их пористого пространства, и физико-химического, обусловленного количеством активных функциональных групп (в основном карбоксильных и фенольных). Изменяя вышеперечисленные факторы, можно существенно повысить сорбционно-селективные свойства ГЛ по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , что делает его перспективным материалом для применения в качестве компонента органо-минеральных сорбентов [127, 131, 133, 149].

Как следует из результатов исследований химического состава, физико-химических и сорбционных свойств гидролизного лигнина свидетельствуют о целесообразности использования данных промышленных отходов в качестве



компонента органоминеральных сорбентов, предназначенных для проведения реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами.

**Выводы.** Следует заключить, что результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств сапропелей различного типологического состава, глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин) свидетельствуют о целесообразности использования данных материалов в качестве сорбентов радионуклидов и компонентов органоминеральных сорбентов, предназначенных для проведения реабилитации дерново-подзолистых почв Республики Беларусь, загрязненных радионуклидами.

## ГЛАВА 3

### РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

В настоящее время в связи с ухудшением радиоэкологической ситуации в Беларуси и ряде стран бывшего СССР в результате техногенной аварии на ЧАЭС весьма актуальной задачей является разработка способов и технологий получения большого количества дешевых и эффективных сорбирующих материалов и веществ, производство которых возможно в больших объемах и на основе местного органоминерального сырья и вторичных материальных ресурсов.

Особое значение данная задача имеет для Беларуси, Украины и России в связи с необходимостью проведения мероприятий по реабилитации загрязненных радионуклидами почв и территорий. В результате аварии на ЧАЭС в Беларуси оказались загрязненными радионуклидами значительные площади сельскохозяйственных и лесных почв Гомельской, Брестской и Могилевской областей [18, 20, 21, 23], которые, в основном представлены дерново-подзолистыми песчаными и супесчаными почвами [24].

В многочисленных работах [13, 104, 213, 260–266] установлено влияние органического вещества почвы на сорбцию радионуклидов и их иммобилизацию. В ряде научных работ [141, 220, 267–270] показано, что дерново-подзолистые почвы, отличающиеся содержанием органического вещества, имеют также и различную сорбционную способность по отношению к радиоцезию.

Гранулометрический и минералогический состав являются наиболее важными характеристиками почв, которые определяют значения коэффициентов перехода радионуклидов в растения. Известно [53, 263, 271, 272], что гранулометрический состав почв в значительной степени определяет их сорбционную способность, которая находится в прямой зависимости от степени дисперсности почвенных частиц. С увеличением дисперсности почвенных частиц поступление радионуклидов в растения снижается. В почвах тяжелого гранулометрического состава содержится гораздо большее количество мелкодисперсных фракций с высокой удельной поверхностью, которые представлены частицами монтмориллонита и гидрослюд, чем в дерново-подзолистых песчаных почвах легкого гранулометрического состава. Данные почвы имеют и более высокое содержание органического вещества, обменных катионов, характеризуются более высокими значениями емкости катионного обмена и, как следствие, более низкими коэффициентами перехода радионуклидов в растения.

В данной главе приведены результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств бинарных смесей различного состава, полученных на основе сапропелей и отходов химических производств, с целью установления оптимальных соотношений компонентов для изготовления органоминеральных сорбентов и оценки их свойств в качестве сорбентов радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

### **3.1 Органоминеральные сорбенты на основе местного минерального сырья и твердых отходов ОАО «Беларуськалий»**

Процессы и реакции, происходящие в почвенно-поглощающем комплексе и имеющие в своей основе физико-химическую природу, во многом определяют подвижность радионуклидов и их потенциальную доступность для поглощения корнями растений. Механизм и процессы миграции радионуклидов в почве заключаются в их поглощении почвенно-обменным комплексом и последующим переходом в растения, который в значительной степени определяется биологическими особенностями растений.

В связи с этим процесс поглощения радионуклидов растениями можно разделить на две стадии:

- 1) распределение радионуклидов между твердой и жидкой (почвенный раствор) фазой почвы;
- 2) поглощение радионуклидов корнями растений из почвенного раствора.

При этом вычленяются соответственно и два уровня регулирования переноса в данной системе: почвенный, количественно, характеризуемый коэффициентом распределения  $K_d$ , и биологический (или физиологический), оцениваемый концентрационным фактором.

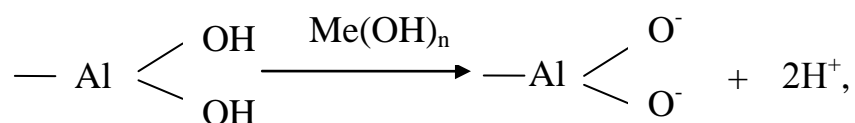
Профессор Э. Смолдерс (Бельгия) с соавторами [273] выявили важную роль корневого обменного комплекса в процессе ионного поглощения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . В работе показано, что поступление радионуклидов в растения имеет высокую корреляцию с долей радионуклида, которую занимает данный радионуклид в корневом обменном комплексе.

Анализ литературных данных [270, 274, 275] показал, что к основным факторам, определяющим поведение радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – растение в первую очередь можно отнести обеспеченность почв калием и уровень кислотности (рН) почвенного раствора.

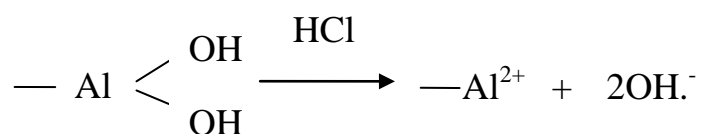
Существенные различия в поведении радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и их миграции в почве создают определенные трудности для иммобилизации выщепяемых радионуклидов различными сорбентами при их внесении в почву. Так сорбция и фиксация  $^{137}\text{Cs}$  лучше происходят на минеральной составляющей

почвы (вторичные глинистые минералы). В то время как радионуклид  $^{90}\text{Sr}$  лучше сорбируется на органической составляющей почвы, а фиксируется на ее минеральной части.

Известно, что наиболее активными гидроксилами в глинистых минералах почв являются ненасыщенные парные ОН-группы, связанные с атомами алюминия на границе октаэдрического слоя, а также ОН-группы, связанные с кремнием на границе тетраэдрического слоя. При этом ОН-группы первой структурной единицы проявляют амфотерные свойства, то есть в щелочной среде диссоциируют по кислотному типу:



а в кислой среде – по щелочному типу:



Поэтому можно предположить, что поглощение ионов  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  в щелочной среде связано с увеличением емкости обмена почв за счет замещения  $\text{H}^+$  ионов  $\text{Me}^{n+}$  из ОН-группы.

В этой связи ряд исследователей указывают на перспективность использования различных природных материалов и веществ [52, 56–58, 106, 107, 109–111, 180, 181, 220, 276–278], а также отходов различных химических производств [102, 104, 150, 279, 280], включая отходы переработки древесины, в качестве потенциального материала для проведения реабилитации почв, загрязненных радионуклидами [149, 236, 237].

Автором данной работы предлагается для получения органоминеральных сорбентов, которые будут одновременно сорбировать и фиксировать как  $^{137}\text{Cs}$ , так и  $^{90}\text{Sr}$  при их внесении в почву, использовать местное природное сырье (сапропели) [269, 270, 278, 279] и отходы химических производств (гидролизный лигнин и глинисто-солевые шламы) [124, 125, 127, 133, 152, 279–282].

### 3.1.1 Объекты и методы исследований

Объектами исследований являются образцы бинарных смесей (БС), изготовленные на основе кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч), гидролизного лигнина кислого (образец ЛКР-1) и нейтрализованного (образец ЛНР-2), глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2). Исследованы также образцы органоминеральных сорбентов (ОМС), изготовленные на основе кремнеземистого сапропеля (образец 4Ч), лигнина нейтрализованного (образец ЛНР-2) и глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-1 и ГСШ-2).

**Характеристика состава бинарных смесей.** Для определения оптимального соотношения различных компонентов (кремнеземистый сапропель (образец 4Ч), лигнин кислый (образец ЛКР-1) и нейтрализованный (образец ЛНР-2), глинисто-солевой шлам (образец ГСШ-2) в ОМС изучены физико-химические и сорбционные свойства образцов бинарных смесей, характеристика которых приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Характеристика компонентного состава бинарных смесей

Шифр образца	Наименование и содержание компонентов, мас. %			
	Сапропель кремнеземистый (образец 4Ч)	Лигнин кислый (образец ЛКР-1)	Лигнин нейтрализованный (образец ЛНР-2)	ГСШ-2
БС 1	+	–	–	+
БС 1-1	95	–	–	5
БС 1-2	90	–	–	10
БС 1-3	85	–	–	15
БС 1-4	80	–	–	20
БС 1-5	70	–	–	30
БС 2	–	–	+	+
БС 2-1	–	–	95	5
БС 2-2	–	–	90	10
БС 2-3	–	–	85	15
БС 2-4	–	–	80	20
БС 2-5	–	–	70	30
БС 3	–	+	–	+
БС 3-1	–	95	–	5
БС 3-2	–	90	–	10
БС 3-3	–	85	–	15
БС 3-4	–	80	–	20
БС 3-5	–	70	–	30

Как видно из данных таблицы 3.1, изготовлены 3 типа бинарных смесей (БС 1, БС 2 и БС 3) на основе сапропеля кремнеземистого (образец 4Ч), кислого гидролизного лигнина (образец ЛКР-1) и нейтрализованного лигнина (образец ЛНР-2) с увеличением содержания в них (от 5 до 30%) глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2).

**Методы исследований.** Для определения физико-химических свойств бинарных смесей, органоминеральных сорбентов (ОМС) использованы стандартизированные методики, которые приведены в главе 2 (подраздел 2.1.3.1).

**Метод изготовления бинарных смесей и органоминеральных сорбентов.** Метод изготовления бинарных смесей и органоминеральных сорбентов включал следующие технологические операции: подготовку образцов (кремнеземистый сапропель, кислый и нейтрализованный гидролизный лигнин, глинисто-солевой шлам), их сушку до воздушно-сухого состояния, перемешивание до получения однородной массы и отбор фракции размером менее 0,63 мм.

Подготовка образцов заключалась в выполнении следующих операций: очистке от древесных и других включений, отборе фракции размером менее 2 мм, размещении отобранной фракции на металлических поддонах тонким слоем не более 5 мм. Сушку образцов до воздушно-сухого состояния выполняли при температуре  $18 \pm 2^\circ\text{C}$  в течение месяца.

Перемешивание образцов для получения БС различного состава, а также ОМС проводили в фарфоровых сосудах, для чего на электронных весах марки «ОНАУС» AR 5120 взвешивали нужное количество кремнеземистого сапропеля, гидролизного лигнина (кислый и нейтрализованный), глинисто-солевого шлама, а затем проводили их перемешивание в определенных массовых количествах. Навеску глинисто-солевого шлама перемешивали в фарфоровом сосуде с 1/2 частью гидролизного лигнина или кремнеземистого сапропеля, а затем с остальной частью.

Для обеспечения полноты протекания обменных процессов между глинисто-солевым шламом и гидролизным лигнином (или кремнеземистым сапропелем) к образцам бинарных смесей приливали дистиллированную воду в соотношении жидкость : БС равном (2 : 1) и после тщательного перемешивания оставляли в герметично закрытом сосуде на 2 недели. Затем образцы БС высушивали до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре  $30^\circ\text{C}$ , растирали и снова перемешивали до получения однородной массы. Далее проводили отбор фракции размером менее 0,63 мм.

Отличие при изготовлении органоминеральных сорбентов от бинарных смесей состояло лишь в последовательности перемешивания. Поскольку образцы, входящие в состав ОМС, имеют различную кислотность, то сначала перемешивали глинисто-солевой шлам и кремнеземистый сапропель, а затем добавляли нейтрализованный лигнин.

### **Методы исследований сорбционных свойств бинарных смесей и ОМС.**

Изучение сорбционных свойств образцов бинарных смесей и ОМС проводили по методикам, которые были использованы при исследовании образцов сапропелей, гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов и описаны в главе 2 (подраздел 2.1.3.1). Сорбционная способность определялась по изменению концентрации  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в жидкой фазе от времени методом ограниченного объема [202, 203] в статических условиях при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Подготовка образцов БС и ОМС для проведения исследований осуществлялась по методике, описанной в работах [60, 117, 212, 251].

В эксперименте использовали воздушно-сухие образцы фракции размером меньше 0,63 мм. Активность исходных растворов, приготовленных на дистиллированной воде, для проведения сорбционных экспериментов по  $^{90}\text{Sr}$  составляла  $100 \pm 10$  Бк/мл, по  $^{137}\text{Cs}$  –  $150 \pm 15$  Бк/мл. Соотношение БС : раствор составляло 1 : 10 для  $^{90}\text{Sr}$  и 1 : 50 для  $^{137}\text{Cs}$ . Через определенные промежутки времени образцы центрифугировались (при 5000 об/мин), отбиралась жидкая фаза, которая затем пропускалась через фильтр с размером пор 0,2 мкм.

В полученных растворах активность  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  измерялась с помощью гамма-бета-спектрометра марки РУС-91М. В случае  $^{90}\text{Sr}$  надосадочная жидкость после проведения фильтрования выдерживалась в течение 14 сут. Минимально детектируемая активность  $^{90}\text{Sr}$  в геометрии прямого измерения жидкой пробы составляла 7 Бк/л. Определение активности водной фазы проводили до момента, после которого ее изменение становилось меньше ошибки определения. Повторность опытов – трехкратная. При обработке экспериментальных данных использовали среднее значение из трех полученных значений.

На основании экспериментальных данных рассчитывали кинетические параметры сорбции  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  исследуемыми образцами. Расчет параметров проводился по формуле

$$S_t = \left( 1 - \frac{a_t}{a_0} \right) \cdot 100\% \quad (3.1)$$

где  $S_t$  – степень сорбции  $^{90}\text{Sr}$  или  $^{137}\text{Cs}$  почвой в момент времени  $t$ , %;

$a_0$  и  $a_t$  – концентрация  $^{90}\text{Sr}$  или  $^{137}\text{Cs}$  в растворе соответственно: исходная и в момент времени  $t$ , Бк/мл.

Время достижения сорбционного равновесия определялось по факту прекращения изменения концентрации  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва – раствор. Равновесную степень сорбции ( $S_p$ ) рассчитывали по формуле (3.1) для момента времени, после которого изменение концентрации  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в водной фазе прекращалось.

Суммарный коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  между почвой и раствором определяли по формуле

$$K_d^{\text{tot}} = \frac{S_p}{1 - S_p} \cdot \frac{V}{m}, \quad (3.2)$$

где  $S_p$  – равновесная степень сорбции  $^{90}\text{Sr}$  или  $^{137}\text{Cs}$  почвой, %;

$V$  – объем раствора, л;

$m$  – масса почвы, кг.

Фиксирующая способность БС и ОМС определялась методом последовательного селективного выщелачивания. В качестве экстрагентов радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в водорастворимой и обменной форме использовалась дистиллированная вода и 0,5М раствор  $\text{CaCl}_2$  (для  $^{90}\text{Sr}$ ) и 0,5М  $\text{KCl}$  (для  $^{137}\text{Cs}$ ). Обработку образцов БС и ОМС растворами 0,5М  $\text{CaCl}_2$ , и 0,5М  $\text{KCl}$  проводили в течение суток. Полученные вытяжки пропускали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,2 мкм. В растворах измерялась активность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

Параметр фиксации  $^{90}\text{Sr}$  рассчитывался с использованием диффузионной модели фиксации, поскольку переход радионуклида из обменной формы в фиксированную происходит в результате диффузии катионов радионуклида в объем частицы почвы [42, 228, 283, 284].

### **3.2 Исследование физико-химических и сорбционных свойств бинарных смесей**

Для получения эффективных ОМС оптимального компонентного состава изучены физико-химические и сорбционные свойства изготовленных бинарных смесей.

Физико-химические и сорбционные свойства изучены в отношении трех типов бинарных смесей (БС 1, БС 2 и БС 3). Вышеперечисленные образцы бинарных смесей характеризуются наличием в их составе того или иного компонента и содержат в качестве основных следующие: сапропель кремнеземистый (образец 4Ч), глинисто-солевой шлам (образец ГСШ-2) и гидролизный лигнин (образец ЛКР-1 или ЛНР-2). Образец БС 1 содержит сапропель кремнеземистый (образец 4Ч) и глинисто-солевой шлам (образец ГСШ-2). Отличительной особенностью бинарных смесей БС 2 и БС 3 является содержание в различном соотношении определенного типа гидролизного лигнина: кислого (образец ЛКР-1) или нейтрализованного (образец ЛНР-2). Полученные результаты исследований позволят определить оптимальный состав ОМС и, следовательно,



разработать эффективные ОМС радионуклидов.

### 3.2.1 Физико-химические свойства бинарных смесей

Изучены физико-химические свойства изготовленных бинарных смесей (БС 1, БС 2, БС 3). В таблице 3.2 приведены результаты исследований физико-химических свойств и катионного состава бинарных смесей БС 1, БС 2, БС 3.

Как видно из данных таблицы 3.2, наблюдается незначительное повышение кислотности (рН) для образцов бинарных смесей БС 1 и БС 2. Так для образцов БС 1 она составляет от 6,4 до 6,9, а для образцов БС 2 – 6,9–7,0. Значения кислотности (рН) для образцов БС 3 составляют от 3,9 до 6,2 и снижение кислотности данной смеси имеет место при увеличении количества ГСШ-2, так как данный образец имеет высокое содержание кислого гидролизного лигнина (образец ЛКР-1), который характеризуется повышенной кислотностью.

В случае с ЕКО для образцов БС наблюдается противоположная ситуация. При увеличении содержания в составе БС образца ГСШ-2 происходит снижение ЕКО для образцов БС 1 и БС 2, а в образцах смеси БС 3 наоборот происходит увеличение значений ЕКО, которое можно объяснить нейтрализацией содержащихся в данном образце функциональных групп ОН.

Данные таблицы 3.2 свидетельствуют, что наиболее высоким содержанием водорастворимых катионов кальция и магния характеризуется образец БС 1: от 42,1 до 52,8 мг-экв/л для кальция и 5,1–7,0 мг-экв/л для магния. Образцы БС 2 и БС 3 имеют незначительное различие в содержании этих катионов. Так содержание в образцах БС 2 водорастворимого кальция составляет от 12,9 до 28,2 мг-экв/л и от 10,6 до 20,2 для образца БС 3. Содержание водорастворимого магния в образцах БС 2 и БС 3 является почти одинаковым и составляет от 1,1 до 3,9 мг-экв/л (для образца БС 2) и 1,0–3,8 мг-экв/л (для образца БС 3).

Таким образом, при увеличении содержания (от 5 до 30%) в составе БС 2 и БС 3 образца ГСШ-2 наблюдается увеличение содержания кальция более чем в 2 раза, а катионов магния почти в 4 раза.

Таблица 3.2 – Физико-химическая характеристика образцов бинарных смесей

Шифр образца	pH <sub>водн</sub>	ЕКО, мг-экв/кг	Содержание водорастворимых катионов, мг-экв/л				Содержание обменных катионов, мг-экв/кг			
			Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>
<i>БС 1 (образец 4Ч+ГСШ-2)</i>										
БС 1-1	6,4	673	42,1	5,1	1,3	9,4	601,3	48,0	20,4	4,1
БС 1-2	6,6	640	44,9	5,5	2,3	18,7	570,2	43,9	21,2	4,0
БС 1-3	6,7	610	48,0	6,1	3,9	25,9	540,1	41,2	23,7	4,1
БС 1-4	6,8	575	49,3	6,5	5,8	33,1	510,2	36,3	24,2	4,2
БС 1-5	6,9	545	52,8	7,0	7,1	38,0	485,0	30,0	26,0	4,4
<i>БС 2 (образец ЛНР-2+ГСШ-2)</i>										
БС 2-1	6,9	910	12,9	1,1	1,2	9,5	880,3	10,2	8,1	12,1
БС 2-2	6,9	868	15,8	1,8	2,5	19,9	825,1	12,9	13,1	16,8
БС 2-3	6,9	810	20,2	2,7	3,8	31,5	761,0	13,5	16,1	18,9
БС 2-4	6,9	774	24,7	3,5	5,1	42,3	715,0	15,0	21,0	24,1
БС 2-5	7,0	718	28,2	3,9	7,3	51,8	643,8	15,1	28,1	29,1
<i>БС 3 (образец ЛКР-1+ГСШ-2)</i>										
БС 3-1	3,9	280	10,6	1,0	1,9	9,2	248,1	20,2	5,3	12,0
БС 3-2	4,4	450	12,3	1,6	3,1	17,8	385,3	39,7	12,2	20,2
БС 3-3	4,9	506	14,8	2,4	4,4	29,1	421,3	41,5	15,8	24,1
БС 3-4	5,4	607	17,3	3,0	6,4	38,9	516,1	42,0	19,5	25,0
БС 3-5	6,2	780	20,2	3,8	8,1	47,2	660,3	59,4	28,0	32,1

Содержание водорастворимых катионов калия в исследуемых образцах бинарных смесей (БС 1, БС 2, БС 3) имеет незначительные различия и составляет 1,3–7,1 мг-экв/л (образец БС 1), 1,2–7,3 мг-экв/л (образец БС 2) и 1,9–8,1 мг-экв/л (образец БС 3). Содержание водорастворимых катионов натрия в исследуемых образцах бинарных смесей составляет: 9,4–38,0 мг-экв/л (для образца БС 1), 9,5–51,8 мг-экв/л (для образца БС 2) и 9,2–47,2 мг-экв/л (для образца БС 3).

С увеличением содержания ГСШ-2 (от 5 до 30%) для образцов БС 1 и БС 2 характерно уменьшение содержания обменных катионов кальция от 601,3 до 485,0 мг-экв/л (для образца БС 1) и от 880,3 до 643,8 мг-экв/л (в образце БС 2), а для образца БС 3 имеет место повышение содержания обменного кальция с 248,1 до 660,3 мг-экв/л. Снижение содержания обменного магния характерно для образца БС 1 (с 48,0 до 30,0 мг-экв/кг), а образцы БС 2 и БС 3 характеризуются увеличением содержания обменного магния с 10,2 до 15,1 мг-экв/кг и с 20,2 до 59,4 мг-экв/кг соответственно.

Следует отметить, что для всех исследуемых образцов характерно увеличение содержания обменных катионов калия и натрия. Так, содержание обменного калия для образца БС 1 имеет небольшое увеличение и составляет 20,4–26,0 мг-экв/кг, для образца БС 2 данные значения изменяются от 12,1 до 29,1 мг-экв/кг и для образца БС 3 – 12,0–32,1 мг-экв/кг. Содержание обменного натрия в исследуемых образцах также характеризуется некоторым увеличением и составляет 4,1–4,4 мг-экв/кг (для образца БС 1), 12,1–29,1 мг-экв/кг (для образца БС 2) и 12,0–32,1 мг-экв/кг (для образца БС 3).

Наличие водорастворимых и обменных катионов в бинарных смесях и ОМС характеризует их физико-химические свойства, а также оказывает непосредственное влияние на переход и накопление радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  растениями.

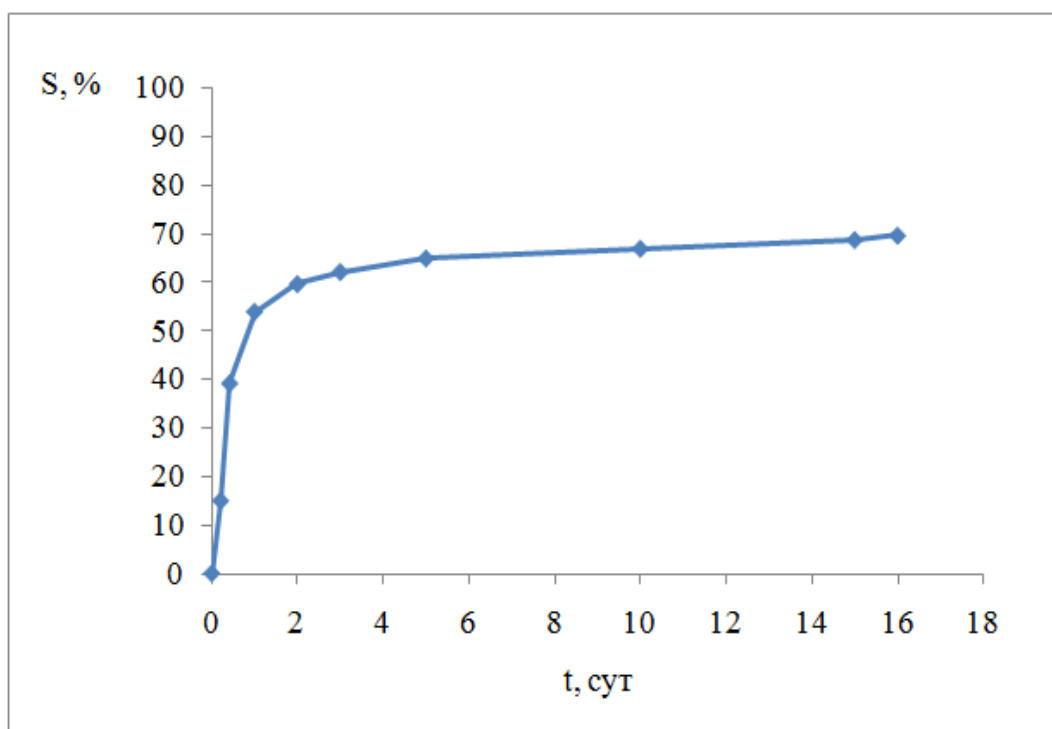
### **3.2.2 Исследование сорбционных свойств бинарных смесей по отношению к $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$**

Анализ результатов исследований сорбционных свойств, кинетических параметров и закономерностей сорбции-десорбции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  образцами глинисто-солевых шламов (образец ГСШ-1 и ГСШ-2), кислого и нейтрализованного лигнина (образец ЛКР-1 и ЛНР-2) и сапропелей различного типологического состава (органический - образец 2Л и 9Чр), кремнеземистый (образец 4Ч) и карбонатный (образец 3Д), приведенных в главе 2, свидетельствует, что вышеперечисленные материалы значительно различаются по своим физико-химическим и сорбционным свойствам по данным радионуклидам и,

следовательно, могут дополнять друг друга в составе органоминеральных сорбентов. Поэтому, для определения оптимального состава исходных материалов (компонентов) при разработке эффективных и экологически безопасных ОМС проведены исследования по сорбции-десорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  на образцах бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3.

Такой подход в исследовании сорбции-десорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  при различных соотношениях исходных материалов (компонентов) в бинарных смесях позволит определить их оптимальные соотношения в органоминеральном сорбенте с точки зрения сорбционных свойств.

**Сорбция-десорбция  $^{90}\text{Sr}$  бинарными смесями.** Полученные экспериментальные данные о кинетике сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на бинарных смесях (БС 1, БС 2 и БС 3) свидетельствуют о том, что наиболее быстро сорбция протекает в начальный период времени. Форма кинетических кривых показывает, что степень сорбции  $^{90}\text{Sr}$  бинарными смесями за первые 10 ч процесса значительно возрастает. Затем уровень сорбции резко снижается, и кривые выходят на уровень максимальной сорбции. В качестве иллюстрации на рисунке 3.1 показана кинетика сорбции  $^{90}\text{Sr}$  из водного раствора на бинарной смеси БС 1-1.



**Рисунок 3.1 – Кинетика сорбции  $^{90}\text{Sr}$  из водного раствора на бинарной смеси БС 1-1**

Анализ экспериментальных данных по кинетике сорбции  $^{90}\text{Sr}$  из раствора на бинарных смесях (БС 1, БС 2 и БС 3) показывает, что процесс сорбции  $^{90}\text{Sr}$  бинарными смесями можно охарактеризовать тремя областями с различными

характерными временами. Первая область с характерным временем менее 10 ч обусловлена, по-видимому, поверхностной сорбцией. Методом прерывания контакта фаз (БС – раствор) [285] установлено, что при продолжительности контакта бинарных смесей с раствором менее 10 ч преобладает поверхностная сорбция. Вторая область медленнее первой, ее характерное время составляет порядка нескольких дней. Третья область сорбции самая медленная и связана, очевидно, с диффузией  $^{90}\text{Sr}$  в объем зерен компонентов, входящих в состав бинарных смесей.

Равновесие (квазиравновесие) в системе бинарная смесь – раствор для всех без исключения типов бинарных смесей (БС 1, БС 2 и БС 3) устанавливается в течение 15 сут. При этом кинетику сорбции  $^{90}\text{Sr}$  на бинарных смесях (БС 1, БС 2 и БС 3) нельзя рассматривать как очень медленную, поскольку значение времени полуобмена ( $t_{0,5}$ ) на них составляет менее 10 ч. В таблице 3.3 представлены показатели сорбции  $^{90}\text{Sr}$  образцами бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3.

Таблица 3.3 – Показатели сорбции радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  на образцах бинарной смеси БС 1, БС 2 и БС 3

Шифр образца	Показатели		
	Степень сорбции $S_p$ , %	$K_d^{\text{обм}}$ , л/кг	Фиксированная форма $^{90}\text{Sr}$ $\alpha_{\text{fix}}$ , %
БС 1			
БС 1-1	68,8	35,1	25,0
БС 1-2	64,7	27,5	25,8
БС 1-3	62,1	22,6	27,8
БС 1-4	58,9	18,6	28,3
БС 1-5	57,8	16,5	30,0
БС 2			
БС 2-1	81,1	71,3	19,0
БС 2-2	76,5	53,6	22,1
БС 2-3	74,2	45,8	23,3
БС 2-4	71,1	38,3	24,1
БС 2-5	69,7	34,4	25,3
БС 3			
БС 3-1	38,8	14,6	3,0
БС 3-2	48,7	20,7	6,3
БС 3-3	53,9	24,6	8,6
БС 3-4	60,5	31,6	10,5
БС 3-5	63,9	32,1	15,0

Согласно данным таблицы 3.3, исследованные бинарные смеси в порядке уменьшения сорбционной способности по отношению к радионуклиду  $^{90}\text{Sr}$  можно расположить в следующий ряд: БС 2 > БС 1 > БС 3. Фиксирующая способность исследованных бинарных смесей по отношению к радионуклиду  $^{90}\text{Sr}$  убывает в порядке БС 1 > БС 2 > БС 3.

Для определения оптимальных соотношений компонентов в бинарных смесях в качестве количественных параметров использовали долю обменной формы  $^{90}\text{Sr}$  в бинарных смесях и их емкость катионного обмена, так как именно от соотношения этих величин зависит переход  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения [284, 286]. В таблице 3.4 представлены физико-химические и сорбционные свойства бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3.

Таблица 3.4 – Физико-химические и сорбционные свойства бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3 по отношению к  $^{90}\text{Sr}$

Шифр образца	Показатели		
	ЕКО, мг-экв/кг	Обменная форма $^{90}\text{Sr}$ $\alpha_{\text{обм}}, \%$	$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{\text{ЕКО} \cdot 10^{-4}}, \text{ кг/мг-экв}$
БС 1			
БС 1-1	673	43,8	6,51
БС 1-2	640	38,9	6,08
БС 1-3	610	34,3	5,62
БС 1-4	575	30,6	5,32
БС 1-5	545	27,8	5,10
БС 2			
БС 2-1	910	53,9	5,92
БС 2-2	868	50,4	5,81
БС 2-3	810	47,0	5,80
БС 2-4	774	44,2	5,71
БС 2-5	718	41,0	5,71
БС 3			
БС 3-1	280	35,8	12,79
БС 3-2	450	42,4	9,42
БС 3-3	506	45,3	8,95
БС 3-4	607	50,0	8,24
БС 3-5	780	48,9	6,27

Анализ результатов исследований по сорбции-десорбции  $^{90}\text{Sr}$  на исследуемых образцах бинарных смесей (БС 1, БС 2 и БС 3) показывает (таблица 3.4),

что для получения органоминеральных сорбентов для снижения подвижности  $^{90}\text{Sr}$  в почвах предпочтительно использовать в качестве базового состава бинарные смеси БС 1 и БС 2 с содержанием в них 10–20 мас. % глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2).

**Сорбция-десорбция  $^{137}\text{Cs}$  на бинарных смесях.** Результаты исследований по определению селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  образцами бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3 представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Показатели селективной сорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  на образцах бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3 (нормированные на абсолютно-сухой вес)

Шифр образца	Показатели			
	RIP(K), МГ-ЭКВ/КГ	RIP(K) <sub>обм</sub> , МГ-ЭКВ/КГ	$\alpha_{\text{обм}}$ , %	$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{\text{RIP}(K)_{\text{обм}} \cdot 10^{-4}}$ , КГ/МГ-ЭКВ
БС 1				
БС 1-1	850 ± 15	201,0 ± 7,1	23,4 ± 0,6	11,6 ± 0,4
БС 1-2	1017 ± 17	233,0 ± 12,3	22,3 ± 0,4	9,6 ± 0,5
БС 1-3	1147 ± 22	242,0 ± 10,8	21,1 ± 0,5	8,7 ± 0,3
БС 1-4	1325 ± 31	253,1 ± 11,2	19,1 ± 0,5	7,5 ± 0,2
БС 1-5	1683 ± 59	312,7 ± 12,3	18,6 ± 0,4	6,0 ± 0,1
БС 2				
БС 2-1	243 ± 8	68,6 ± 3,9	28,2 ± 0,3	41,1 ± 2,3
БС 2-2	462 ± 11	119,0 ± 5,4	25,7 ± 0,4	21,6 ± 1,0
БС 2-3	753 ± 17	171,0 ± 4,8	22,8 ± 0,5	13,3 ± 0,4
БС 2-4	910 ± 20	275,0 ± 12,4	22,3 ± 0,4	8,1 ± 0,5
БС 2-5	1360 ± 110	308,1 ± 10,9	21,1 ± 0,8	6,9 ± 0,2
БС 3				
БС 3-1	121 ± 4	39,4 ± 3,9	32,6 ± 0,5	82,7 ± 8,2
БС 3-2	272 ± 6	87,6 ± 4,8	32,3 ± 0,4	36,9 ± 2,1
БС 3-3	457 ± 10	148,3 ± 5,9	32,4 ± 0,6	21,8 ± 0,9
БС 3-4	708 ± 15	233,0 ± 15,0	28,3 ± 0,6	12,2 ± 0,8
БС 3-5	1370 ± 60	288,0 ± 33,0	25,2 ± 0,3	10,8 ± 1,2

Как видно из приведенных в таблице 3.5 данных, содержание глинисто-солевого шлама (ГСШ-2) в бинарных смесях (БС), оказывает значительное влияние на их способность сорбировать и фиксировать  $^{137}\text{Cs}$ . Закрепление  $^{137}\text{Cs}$  на образцах БС обусловлено в основном двумя процессами: обменной селективной сорбцией и фиксацией. Согласно данным таблицы 3.5, исследованные об-

разцы бинарных смесей в порядке уменьшения их сорбционной и фиксирующей способности по отношению к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$  можно расположить в следующий ряд: БС 1 > БС 2 > БС 3.

В качестве сорбционных параметров для оценки оптимальных соотношений компонентов в бинарных смесях с точки зрения сорбционных свойств выбраны следующие: доля обменной формы  $^{137}\text{Cs}$  в бинарных смесях и обменный потенциал селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на них. Выбор данных параметров обусловлен следующими причинами. Во-первых, обменный потенциал селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  является постоянной величиной для образца бинарной смеси и характеризует его способность селективно и обратимо сорбировать цезий. Во-вторых, как показано в работах [214, 217, 283, 284, 286], именно соотношение данных параметров определяет уровень перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растения.

Анализ результатов выполненных исследований (таблица 3.5) показывает, что для получения органоминеральных сорбентов для снижения подвижности  $^{137}\text{Cs}$  в почвах предпочтительно использовать в качестве основы для изготовления ОМС бинарную смесь БС 1 с содержанием в ней 20–25 мас. % глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2).

### **3.3 Исследование физико-химических и сорбционных свойств органоминеральных сорбентов**

Существенные различия в поведении  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и миграции данных радионуклидов из почвы в растения создают определенные трудности для связывания этих радионуклидов различными сорбентами при их внесении в почву. Так сорбция и фиксация  $^{137}\text{Cs}$  лучше происходят на минеральной составляющей почвы (вторичные глинистые минералы). В то время как радионуклид  $^{90}\text{Sr}$  лучше сорбируется на органической составляющей почвы, а фиксируется на минеральной части почвы.

Анализ литературных данных [6, 7, 54, 57, 58, 95, 114, 267, 270] показал, что к основным факторам, определяющим поведение радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – растение, в первую очередь следует отнести обеспеченность почв калием и уровень кислотности (рН) почвенного раствора. Процессы и реакции, происходящие в почвенно-поглощающем комплексе и имеющие в своей основе физико-химическую природу, во многом определяют подвижность радионуклидов и их потенциальную доступность для поглощения корнями растений.

Для получения органоминеральных сорбентов, которые способны одновременно сорбировать и фиксировать как  $^{137}\text{Cs}$ , так и  $^{90}\text{Sr}$  при их внесении в почву предлагается использовать местное минеральное сырье – сапропели



кремнеземистого, органического или карбонатного типов [270, 276, 278], в качестве отходов горной и химической промышленности – глинисто-солевые шламы и гидролизный лигнин [124, 125, 127, 133, 269, 270, 279].

Выбор оптимальных соотношений компонентов сорбентов и их сочетаний основывается на физико-химических и сорбционных свойствах используемых материалов и сырья. С сорбционной точки зрения разрабатываемые сорбенты должны хорошо сорбировать и фиксировать как  $^{137}\text{Cs}$ , так и  $^{90}\text{Sr}$ , а также уменьшать соотношение  $^{137}\text{Cs} / \text{K}$  и  $^{90}\text{Sr} / \text{Ca}$  в поровом растворе после их внесения в почву. С физико-химической точки зрения сорбенты должны способствовать повышению водопроходной структуры почвы, от которой зависят ее водный, воздушный и биологический режимы, содержать определенное количество основных элементов питания растений, минимум вредных примесей, иметь кислотность не ниже 6,0 [53, 54, 104, 270, 279, 287].

В этой связи исследование физико-химических и сорбционных свойств является актуальной задачей при разработке органоминеральных сорбентов.

### 3.3.1 Характеристика органоминеральных сорбентов

На основании данных, полученных при исследовании бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3 установлено, что для получения органоминеральных сорбентов для снижения подвижности  $^{90}\text{Sr}$  в почвах предпочтительно использовать в качестве основы бинарную смесь БС 1 или БС 2 с содержанием в них 10–20 мас. % глинисто-солевого шлама, а для  $^{137}\text{Cs}$  – бинарную смесь с содержанием в ней 20–25 мас. % глинисто-солевого шлама.

Поэтому для конкретизации оптимальных соотношений используемых компонентов (сапрпель кремнеземистый (образец 4Ч), нейтрализованный гидролизный лигнин (образец ЛНР-2) и глинисто-солевой шлам (образцы ГСШ 1 и ГСШ-2) в органоминеральном сорбенте (с точки зрения их физико-химических и сорбционных свойств) в лабораторных условиях были изготовлены два типа органоминеральных сорбентов с заданными составами (таблица 3.6) и исследованы их агрохимические и физико-химические свойства.

Первый тип ОМС (3-компонентные) представляет собой смесь кремнеземистого сапрпеля (образец 4Ч), нейтрализованного гидролизного лигнина (образец ЛНР-2) и глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-1). Второй тип ОМС (3-компонентные) представляет собой смесь кремнеземистого сапрпеля (образец 4Ч), нейтрализованного гидролизного лигнина (образец ЛНР-2) и глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2). Характеристика компонентного состава двух

типов ОМС на основе образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ-1 и ГСШ-2) представлена в таблице 3.6.

Таблица 3.6 –Характеристика состава органоминеральных сорбентов

Шифр образца	Компоненты ОМС, мас. %		
	Сапропель кремнеземистый (образец 4Ч)	ЛНР-2	ГСШ
ОМС 1-1	70	20	10
ОМС 1-2	75	20	5
ОМС 1-3	60	20	20
ОМС 1-4	80	10	10
ОМС 2-1	70	20	10
ОМС 2-2	75	20	5

Примечание – В состав ОМС 1 входит образец ГСШ-1, в состав ОМС 2 – образец ГСШ-2.

Как видно из таблицы 3.6, содержание компонентов в изготовленных образцах ОМС колеблется в пределах 60–80 мас. % сапропеля кремнеземистого, 10–20% (ЛНР-2) и 5–20% ГСШ. Отличие первого типа ОМС от второго заключается в использовании для приготовления ОМС различных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ-1 или ГСШ-2). Образец ГСШ-1 был отобран непосредственно из шламохранилища ОАО «Беларуськалий», и использован для приготовления образца ОМС 1, а образец ГСШ-2 был использован в качестве компонента ОМС 2 и отобран после завершения технологического процесса получения хлористого калия из сильвинитовой руды.

### 3.3.2 Физико-химические свойства органоминеральных сорбентов

Для оценки физико-химических и агрохимических свойств изготовленных образцов органоминеральных сорбентов определяли такие характеристики, как содержание органического вещества, кислотность водной вытяжки, ЕКО,  $RIP(K)_{обм}$  и содержание водорастворимых и обменных катионов ( $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ). Определение вышеперечисленных свойств и характеристик сорбентов проводили по стандартизированным методикам, описанным в главе 2 (подраздел 2.1.3.1).

Характеристика физико-химических свойств образцов ОМС приведена в таблице 3.7.

Как видно из данных таблицы 3.7, изготовленные образцы ОМС характеризуются высоким содержанием ОВ: от 46,8 до 56,9 % (для образцов ОМС 1) и от 47,2 до 57,0% (для образцов ОМС 2). Показатели кислотности образцов ОМС составляют от 5,8 до 6,2 (для образцов ОМС 1) и 6,3–6,7 (для образцов ОМС 2). Значения ЕКО составляют от 664 до 754 мг-экв/кг (для образцов ОМС 1) и 660–762 мг-экв/кг (для образцов ОМС 2). Показатели  $RIP(K)_{обм}$  находятся в пределах 377–656 мг-экв/кг (для образцов ОМС 1) и 173–364 мг-экв/кг (для образцов ОМС 2).

Образцы ОМС имеют высокое содержание водорастворимых катионов кальция, содержание которых составляет от 26,7 до 32,4 мг-экв/л (для образцов ОМС 1) и от 29,1 до 34,9 мг-экв/л (для образцов ОМС 2). Содержание водорастворимых катионов магния в образцах ОМС 1 составляет от 3,3 до 5,1 мг-экв/л, а в образцах ОМС 2 от 5,1 до 6,3 мг-экв/л. Содержание в исследуемых образцах водорастворимого калия подвержено значительным колебаниям и составляет для образцов ОМС 1 от 2,3 до 8,5 мг-экв/л, а для образцов ОМС 2 от 6,9 до 13,9 мг-экв/л.

Содержание катионов водорастворимого натрия в образцах ОМС также подвержено значительным колебаниям и составляет для образца ОМС 1 от 7,9 до 35,1 мг-экв/л, а для образца ОМС 2 от 13,8 до 47,1 мг-экв/л.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют, что изготовленные образцы органоминеральных сорбентов характеризуются высоким содержанием органического вещества и в целом благоприятными физико-химическими свойствами и, следовательно, их внесение в загрязненные почвы будет иметь положительное влияние на плодородие загрязненных радионуклидами почв.

Таблица 3.7 – Физико-химические свойства органоминеральных сорбентов

Показатели	ОМС 1-1	ОМС 1-2	ОМС 1-3	ОМС 1-4	ОМС 2-1	ОМС 2-2
ОВ, %	50,8 ± 1,7	53,1 ± 1,2	46,8 ± 1,1	56,9 ± 2,3	52,0 ± 1,5	54,2 ± 2,0
pH <sub>водн</sub>	6,2	5,8	6,4	6,2	6,5	6,3
ЕКО, мг-экв/кг	718	754	664	685	708	762
RIP(K) <sub>обм</sub> , мг-экв/кг	502 ± 47	377 ± 27	656 ± 29	408 ± 16	179 ± 7	173 ± 4
Содержание водорастворимых катионов, мг-экв/л						
Ca <sup>2+</sup>	26,7	27,4	32,4	30,3	29,1	30,0
Mg <sup>2+</sup>	4,4	4,7	3,3	5,1	5,1	5,3
K <sup>+</sup>	4,2	2,3	8,5	3,9	13,9	7,1
Na <sup>+</sup>	16,3	7,9	35,1	15,9	25,0	13,8

### 3.3.3 Исследование сорбционных свойств органоминеральных сорбентов в отношении радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$

Анализ результатов исследований по сорбции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  бинарными смесями БС 1, БС 2 и БС 3 показал, что наиболее перспективной бинарной смесью для одновременного извлечения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из растворов является бинарная смесь БС 1 с содержанием в ней 10–20 мас. % глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2).

В связи с этим в качестве основы для изготовления в лабораторных условиях ОМС использована бинарная смесь БС 1. Для повышения ее емкости катионного обмена, от значений которой, как известно, зависит степень сорбции радионуклида  $^{90}\text{Sr}$ , в состав бинарной смеси БС 1 дополнительно введен нейтрализованный гидролизный лигнин (образец ЛНР-2, ЕКО = 960 мг-экв/кг).

**Сорбция-десорбция  $^{90}\text{Sr}$  органоминеральными сорбентами.** В качестве количественных показателей для конкретизации оптимальных соотношений компонентов в ОМС использовали, как и при исследовании бинарных смесей БС 1, БС 2 и БС 3, долю обменных форм  $^{90}\text{Sr}$ , содержащуюся в ОМС, и значения емкости катионного обмена.

Результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств ОМС различного состава приведены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 – Физико-химические и сорбционные свойства ОМС по отношению к  $^{90}\text{Sr}$

Шифр образца	Показатели		
	ЕКО, мг-экв/кг	Обменная форма $^{90}\text{Sr}$ ( $\alpha_{\text{обм}}$ ), %	$\alpha_{\text{обм}} / \text{ЕКО} \cdot 10^{-4}$ , кг/мг-экв
ОМС 1-1	718	38,9	5,4
ОМС 1-2	754	44,5	5,9
ОМС 1-3	664	34,3	5,2
ОМС 1-4	685	38,2	5,6
ОМС 2-1	708	39,1	5,5
ОМС 2-2	762	43,2	5,7

Сравнительный анализ экспериментальных данных, приведенных в таблице 3.6 и 3.8, показывает, что введение в бинарную смесь БС 1 нейтрализованного гидролизного лигнина в количестве 10–20 мас. % приводит к количественному изменению следующих величин: емкости катионного обмена и отношения  $\alpha_{\text{обм}} / \text{ЕКО}$ .

Так при переходе от бинарной смеси БС 1-2, содержащем в своем составе 90% сапропеля кремнеземистого (образец 4Ч) и 10 мас. % ГСШ-2, к органоминеральному сорбенту ОМС 2-1 (70 мас. %, образец 4Ч, 20 мас. %, образец ЛНР-2 и 10 мас. %, образец ГСШ-2) величина емкости катионного обмена и отношение  $\alpha_{обм} / \text{ЕКО}$  возрастают примерно на 10%. Эквивалентная замена 20 мас. % сапропеля кремнеземистого на 20 мас. % ЛНР-2 в бинарной смеси БС 1-4 (80 мас. %, образец 4Ч и 20 мас. %, образец ГСШ-2) вызывает увеличение емкости катионного обмена на 15%, а отношение  $\alpha_{обм} / \text{ЕКО}$  при такой замене не претерпевает изменений.

Анализ результатов по сорбции-десорбции  $^{90}\text{Sr}$  на исследуемых образцах ОМС показывает (таблица 3.8), что для извлечения  $^{90}\text{Sr}$  из растворов оптимальным соотношением компонентов в органоминеральном сорбенте является включение в его состав 70 мас. % сапропеля кремнеземистого (образец 4Ч), 20 мас. % нейтрализованного лигнина (образец ЛНР-2) и 10 мас. % глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2).

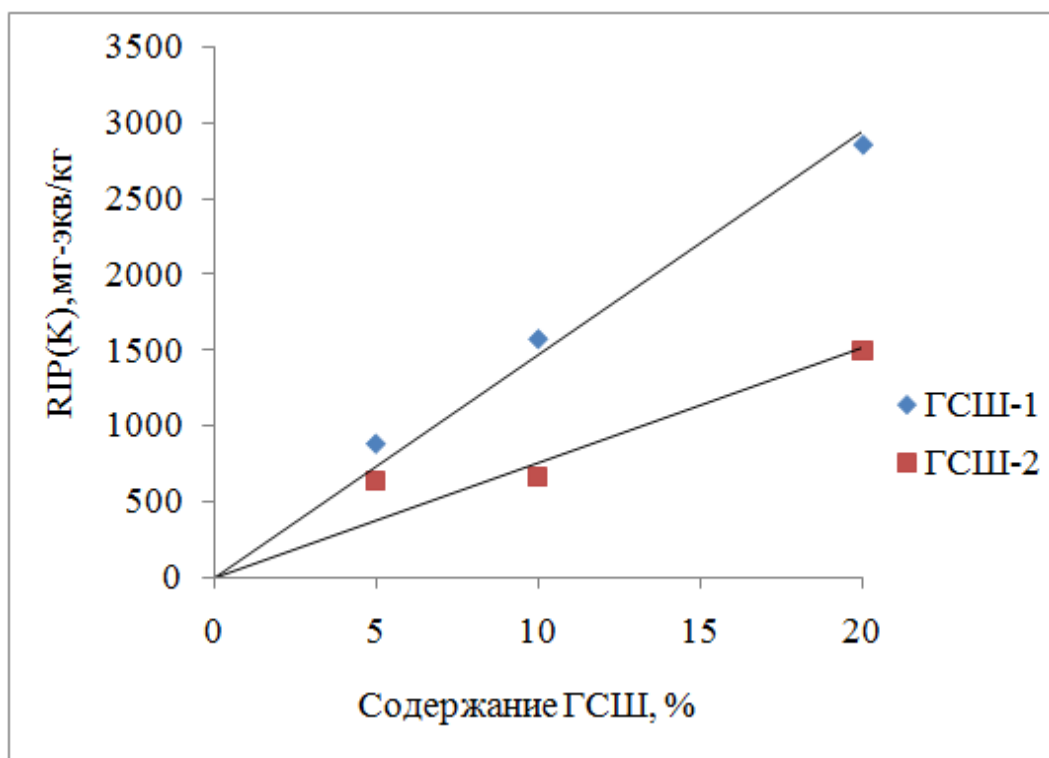
**Сорбция-десорбция  $^{137}\text{Cs}$  органоминеральными сорбентами.** Результаты исследований показателей селективной сорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  образцами ОМС различного состава приведены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Показатели селективной сорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  образцами ОМС 1 и ОМС 2 (нормированные на абсолютно сухой вес)

Шифр образца	Показатели			
	RIP(K), мг-экв/кг	RIP(K) <sub>обм</sub> , мг-экв/кг	$\alpha_{обм}$ , %	$\frac{\alpha_{обм} (^{137}\text{Cs})}{\text{RIP}(K)_{обм} \cdot 10^{-4}},$ кг/мг-экв
ОМС 1-1	1570 ± 120	502 ± 47	32,0 ± 1,8	6,4 ± 0,07
ОМС 1-2	880 ± 50	377 ± 27	42,8 ± 2,2	11,4 ± 1,1
ОМС 1-3	2850 ± 290	656 ± 29	23,0 ± 1,5	3,5 ± 0,03
ОМС 1-4	1570 ± 99	408 ± 16	26,0 ± 1,6	6,4 ± 0,06
ОМС 2-1	665 ± 26	179 ± 7	26,9 ± 1,7	15,0 ± 1,3
ОМС 2-2	642 ± 8	173 ± 4	28,1 ± 1,7	15,6 ± 1,4

Как видно из приведенных в таблице 3.9 данных, наличие в ОМС глинисто-солевого шлама, как и в случае с бинарными смесями, оказывает значительное влияние на их способность сорбировать и фиксировать  $^{137}\text{Cs}$ .

На рисунке 3.2 приведена зависимость потенциалов связывания радиоцезия образцами ОМС от содержания в них глинисто-солевых шламов.



**Рисунок 3.2 – Зависимость потенциалов связывания  $^{137}\text{Cs}$  ОМС от содержания в них ГСШ**

Как видно из рисунка 3.2, данная зависимость практически линейная, коэффициенты корреляции составляют:  $R^2 = 0,99$  (для образца ГСШ-1) и  $R^2 = 0,93$  (для образца ГСШ-2). Сравнительный анализ потенциалов связывания  $^{137}\text{Cs}$  органоминеральными сорбентами ОМС 1 и ОМС 2 (таблица 3.9) показывает, что для получения органоминерального сорбента, обладающего повышенной селективностью к извлечению ионов цезия из растворов, предпочтительно использовать в качестве минеральной добавки образец ГСШ-1.

В качестве сорбционных показателей для оценки оптимальных соотношений компонентов в ОМС, как и в случае бинарных смесей, с точки зрения сорбционных свойств были выбраны следующие: доля обменной формы  $^{137}\text{Cs}$  в ОМС и обменный потенциал селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  на них.

Сравнительный анализ данных, приведенных в таблице 3.7 и 3.9, показывает, что эквивалентная замена в бинарной смеси БС 1 сапропеля кремнеземистого (образец 4Ч) на нейтрализованный гидролизный лигнин (ЛНР-2) в количестве 10–20 мас. % ухудшает такие сорбционные показатели, как обменный потенциал связывания  $^{137}\text{Cs}$   $RIP(K)_{\text{обм}}$  и отношение  $\frac{\alpha_{\text{обм}}}{RIP(K)_{\text{обм}}}$ .

Так эквивалентная замена сапропеля кремнеземистого в количестве 20 мас. % в бинарной смеси БС 1 с содержанием 10 мас. % ГСШ-2 и ЛНР-2 уменьшает ее обменный потенциал связывания на 23,2% и увеличивает отно-

шение  $\frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}}$  на 56,3%. При содержании в бинарной смеси БС 1 20 мас. % ГСШ-2 такая эквивалентная замена вызывает снижение обменного потенциала связывания  $^{137}\text{Cs}$  на 5,9% и увеличение отношения  $\frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}}$  на 34,7%.

Анализ результатов проведенных исследований по сорбции-десорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образцах ОМС (таблица 3.9) показывает, что оптимальным соотношением компонентов в органоминеральном сорбенте для извлечения  $^{137}\text{Cs}$  из растворов является включение в его состав 60 мас. % сапропеля кремнеземистого (образец 4Ч), 20 мас. % нейтрализованного гидролизного лигнина (образец ЛНР-2) и 20 мас. % глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2).

### **3.3.4 Оценка физико-химических и сорбционных свойств и выбор перспективных органоминеральных сорбентов для иммобилизации радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$**

При выборе компонентов для получения органоминеральных сорбентов исходили из того, что органоминеральные сорбенты при их внесении в почву должны снижать переход радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения за счет их сорбции и фиксации, а также улучшать физико-химические свойства почвы, что будет способствовать повышению урожайности растений.

В работе [13] показано, что защитные меры именно в звене почва – растение оказываются одними из наиболее эффективных (как по радиоэкологическому критерию – кратности снижения концентрации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в растении), так и в связи с тем, что применяемые в системе почва – растение контрмеры направлены, как правило, на повышение урожайности сельскохозяйственных культур.

К числу таких наиболее эффективных защитных мер в системе почва – растение относятся следующие мероприятия: 1) механическая обработка почв, 2) внесение минеральных и органических удобрений, 3) известкование кислых почв, 4) внесение различных видов агроメリорантов.

**Кремнеземистый сапропель.** Сапропелевые удобрения оказывают благоприятное влияние на физико-химические и биохимические свойства почвы, а также на ее микробиологическую активность и трансформацию содержащихся веществ. При внесении сапропелевых удобрений в почву они ограничивают поступление нитратов в растения, улучшают качество сельскохозяйственной продукции.



В работе [287] показано, что наибольшее влияние на качество продукции и урожайность сельскохозяйственных культур имеет смешанный и кремнеземистый типы сапропелей.

**Нейтрализованный гидролизный лигнин.** В многочисленных работах, обобщенных в монографии [288], показана положительная роль нейтрализованного гидролизного лигнина в качестве органического удобрения и структурообразователя почв, а также влияние его комплексообразующих свойств на режим питания растений.

**Глинисто-солевые шламы.** Научными исследованиями, проведенными в БелНИИПА, показана принципиальная возможность использования ГСШ как заменителя калийных удобрений, а также мелиоранта, улучшающего структуру песчаных и торфяно-болотных почв. В отличие от калийных удобрений (КСI) в ГСШ содержатся микроэлементы (Мо, В, Си и др.), необходимые для нормального роста и развития растений. В работе [289] показано, что при условии оптимизации содержания в почве наиболее значимых микроэлементов (Мо, В, Си и др.), внесение калийных удобрений более эффективно в плане снижения поглощения растениями  $^{137}\text{Cs}$ .

Систематические исследования физико-химических и сорбционных свойств образцов сапропелей и отходов промышленного производства (гидролизный лигнин и глинисто-солевые шламы) позволили определить перспективные образцы материалов (сапропель кремнеземистый, ЛНР-2, ГСШ-1 и ГСШ-2) для получения на их основе сначала бинарных смесей, а затем органоминеральных сорбентов. Результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств бинарных смесей, полученных на основе различных природных материалов (сапропель кремнеземистый) и отходов химических производств (образцы ЛНР-2, ГСШ-1 и ГСШ-2) показали, что бинарная смесь БС-1 является наиболее перспективной для одновременной сорбции и фиксации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из растворов, которая состоит из сапропеля кремнеземистого (образец 4Ч) и глинисто-солевого шлама (образец ГСШ-2).

Для повышения сорбционных свойств бинарной смеси БС 1 по отношению к радионуклиду  $^{90}\text{Sr}$  в ней была произведена эквивалентная замена 10–20 мас. % сапропеля кремнеземистого на 10–20 мас. % ЛНР-2 и проведены исследования физико-химических и сорбционных свойств образцов органоминеральных сорбентов ОМС 1 и ОМС 2, что позволило конкретизировать соотношение перспективных материалов в образцах органоминеральных сорбентов.

Результаты экспериментальных исследований физико-химических и сорбционных свойств образцов ОМС приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Физико-химические и сорбционные свойства органоминеральных сорбентов

Показатели	ОМС 1-1	ОМС 1-2	ОМС 1-3	ОМС 1-4	ОМС 2-1	ОМС 2-2
ОВ, %	50,8 ± 1,7	53,1 ± 1,2	46,8 ± 1,1	56,9 ± 2,3	52,0 ± 1,5	54,2 ± 2,0
pH <sub>водн</sub>	6,2	5,8	6,4	6,2	6,5	6,3
ЕКО, МГ-ЭКВ/КГ	718	754	664	685	708	762
RIP(K) <sub>обм</sub> , МГ-ЭКВ/КГ	502±47	377±27	656±29	408±16	179±7	173±4
$\frac{\alpha_{обм} (^{90}\text{Sr})}{[\text{Ca}^{2+}]_{обм} \cdot 10^{-4}}$ , КГ/МГ-ЭКВ	5,4	5,9	5,2	5,6	5,5	5,7
$\frac{\alpha_{обм} (^{137}\text{Cs})}{\text{RIP}(K)_{обм} \cdot 10^{-4}}$ , КГ/МГ-ЭКВ	6,4	11,4	3,5	6,4	15,0	15,6
$K_d(^{90}\text{Sr})$ , л/кг	76,3	65,0	49,9	64,1	64,8	75,1
Содержание водорастворимых катионов, мг-экв/л						
Ca <sup>2+</sup>	26,7	27,4	32,4	30,3	29,1	30,0
Mg <sup>2+</sup>	4,4	4,7	3,3	5,1	5,1	5,3
K <sup>+</sup>	4,2	2,3	8,5	3,9	13,9	7,1
Na <sup>+</sup>	16,3	7,9	35,1	15,9	25,0	13,8

Как видно из таблицы 3.10 физико-химические и сорбционные свойства образцов органоминеральных сорбентов в зависимости от соотношения компонентов, входящих в их состав, изменяются по-разному.

Значения рН, содержание органического вещества и емкость катионного обмена в образцах ОМС 1 и ОМС 2 в зависимости от соотношения в них компонентов изменяются незначительно. Величина рН увеличивается в ряду ОМС 1-3 (ОМС 2-2) к ОМС 1-4 (ОМС 2-3) соответственно на 10,3 и 6,3%, а содержание органического вещества и емкость катионного обмена уменьшаются на 21,6 и 20,8; 13,6 и 15,5% соответственно. Наоборот, количественный состав водной вытяжки образцов ОМС 1 и ОМС 2 в зависимости от соотношения в них компонентов изменяется более значительно, особенно содержание таких катионов, как  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ . Так в ряду образцов ОМС 1-3 (и ОМС 2-2) и ОМС 1-4 (включая ОМС 2-3) содержание водорастворимого натрия и калия в водной вытяжке увеличивается в 4,4 и 3,7; 3,4 и 4,1 раза соответственно. Кислотность исследованных образцов ОМС изменяется в пределах 5,8–6,7 и является благоприятной для оптимизации физико-химических свойств дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами, при внесении их в почву.

Анализ экспериментальных результатов (таблица 3.10) по сорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  образцами ОМС показывает, что с ростом содержания ГСШ (ГСШ-1 и ГСШ-2) в образцах ОМС величина обменного потенциала связывания  $^{137}\text{Cs}$   $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  последовательно возрастает, а коэффициент распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  наоборот последовательно уменьшается.

Как видно из таблицы 3.10, изменение содержания количества ГСШ в ОМС 1 и ОМС 2 от 5 до 20 мас. % при неизменном содержании ЛНР-2 приводит к увеличению  $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  примерно в 1,9 раза и снижению ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  в 1,5 раза. Известно, что  $^{137}\text{Cs}$  сорбируется и фиксируется в почвах значительно лучше, чем  $^{90}\text{Sr}$  [216]. В связи с этим использование ГСШ в качестве одного из компонентов ОМС выше 10 мас. % нецелесообразно. Другим сдерживающим фактором для увеличения количества ГСШ в ОМС является значительное содержание водорастворимой соли хлористого натрия, которая может создать неблагоприятные условия для роста и развития растений.

Сравнительный анализ физико-химических и сорбционных свойств образцов ОМС 1 и ОМС 2 позволяет сделать заключение об оптимальном соотношении компонентов в составе подготовленных ОМС.

Согласно нормативно-правовому акту РФ «Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия», утвержденному Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ (30 ноября 1992 г.), в почве недопустимо увеличение содержания легкорастворимых солей более 0,1 г/100г почвы [290].

Для оценки выполнимости данного критерия были проведены эксперименты с внесением в дерново-подзолистую песчаную почву (образец ДПП-5 и ДПС-6) органоминерального сорбента ОМС 2-1. Доза внесения ОМС 2-1 составила 4% (экономически обоснованная максимально возможная доза внесения), определено содержание водорастворимого натрия и калия. Результаты исследований приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Содержание водорастворимых катионов в образцах почв до и после внесения ОМС 2-1 (на абсолютно сухой вес)

Шифр образца	Содержание водорастворимых катионов, мг-экв/кг	
	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>
ДПП-5	0,30 ± 0,11	0,05 ± 0,01
ДПП-5 + 4% ОМС 2-1	10,31 ± 0,12	4,51 ± 0,32
ДПС-6	0,35 ± 0,02	0,50 ± 0,04
ДПС-6 + 4% ОМС 2-1	11,01 ± 0,14	4,72 ± 0,21

Как видно из данных таблицы 3.11, при внесении в дерново-подзолистые почвы (образец ДПП-5 и ДПС-6) ОМС 2-1 в дозе 4% и содержании в сорбенте ГСШ-2 до 10 мас. % данный критерий выполняется.

**Выводы.** Таким образом, для получения ОМС с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами необходимо использовать в качестве компонентов следующие материалы: 70–75 мас. % сапропеля кремнеземистого (образец 4Ч), 20 мас. % нейтрализованного гидролизного лигнина (образец ЛНР-2) и 5–10 мас. % ГСШ. В качестве глинисто-солевого шлама для получения ОМС целесообразно использовать образец ГСШ-1 (а не образец ГСШ-2) по следующим причинам: потенциал связывания <sup>137</sup>Cs для образца ГСШ-1 в 2,4 раза выше, чем у образца ГСШ-2, а содержание водорастворимого натрия в 2 раза ниже.

На основании полученных результатов на составы ОМС радионуклидов разработаны технические условия (проект) ТУ ВУ 190341033.001-2013 Органоминеральные сорбенты, представленные в приложении А, и подготовлены рекомендации по созданию в республике промышленного производства органоминеральных сорбентов (приложение Б).

## ГЛАВА 4

### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ, СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ И АНАЛИЗ МОДЕЛЕЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ПОЧВЫ В РАСТЕНИЯ

В прикладном плане основной задачей реабилитации почв сельскохозяйственного назначения с повышенным содержанием радионуклидов является создание условий, при которых возможно ведение агропромышленного производства с получением продукции, отвечающей радиоэкологическим стандартам, а также условий, исключающих превышение нормативно допустимого облучения населения, проживающего на данной территории.

Миграция радионуклидов из почвы в растения является основным показателем при оценке поступления радионуклидов в организм человека и животных и разработке системы защитных мероприятий.

Анализ литературных данных [42, 43, 142, 217, 245, 261, 262, 272, 283, 284, 286, 291–296] показывает, что основные факторы, определяющие интенсивность перехода радионуклидов из почвы в растения, могут быть разделены на три группы:

- 1) соотношение различных химических форм радионуклидов в почве и почвенном растворе;
- 2) физико-химические свойства почвы и почвенного раствора: сорбционная емкость и фиксирующая способность почвы, концентрация основных катионов в почвенном растворе;
- 3) специфические физиологические особенности растений.

Известны различные способы и приемы снижения перехода радионуклидов из почвы в растения, основанные на изменении перечисленных выше факторов [17, 18, 22, 39, 47, 54, 57, 58, 95, 99, 102–104, 116, 297–301]:

- удаление радионуклидов из почвы (механическая дезактивация) или их перераспределение в корнеобитаемом слое почвы (фрезерование, дискование, вспашка плунжерным плугом на глубину 40–60 см);
- выщелачивание радионуклидов из корнеобитаемого слоя почвы;
- перевод радионуклидов в почве в более труднодоступное для усвоения растениями состояние;
- ограничение поступления радионуклидов в растения за счет внесения в почву различных реагентов (минеральные и органические удобрения, известь в кислые почвы и других мелиорантов).

В данной главе приведены результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств дерново-подзолистых почв (песчаные, супесчаные и суглинистые) и изложен критический анализ различных моделей перехода радионуклидов из почвы в растения.

#### **4.1 Физико-химические и сорбционные свойства дерново-подзолистых почв**

Твердая фаза почвы благодаря развитой поверхности, наличию функциональных групп представляет собой полифункциональный сорбент, способный сорбировать радионуклиды и, следовательно, снижать их миграцию из почвы в растения. В отличие от сорбции на синтетических ионитах сорбция радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  почвой не представляет собой полностью обратимый процесс. Для всех типов почв характерно наличие обменной и необменной формы радионуклидов. Причем соотношение данных форм сильно варьирует для различных типов почв и определяется в основном их физико-химическими свойствами и гранулометрическим составом.

##### **4.1.1 Обоснование выбора объектов исследований. Объекты и методы исследований**

В Республике Беларусь площадь сельскохозяйственных земель, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  с плотностью выше  $37 \text{ кБк/м}^2$ , составляет около 1,8 млн га, а загрязненных  $^{90}\text{Sr}$  с плотностью более  $6 \text{ кБк/м}^2$  – 2,1 млн га [23, 24]. Дерново-подзолистые песчаные почвы являются наиболее распространенными в Гомельской и Брестской областях и занимают 51,5 и 46,5% от общей площади сельскохозяйственных земель соответственно, в то время как супесчаные почвы занимают в данных областях 36,1 и 37,5%. Преобладающими типами почв в Наровлянском и Хойникском районах Гомельской области являются дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы, которые занимают 62,0 и 40,2% и 37,1 и 31,1% соответственно от общей площади земель сельскохозяйственного назначения [302].

В результате аварии на ЧАЭС наиболее загрязненными радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в Республике Беларусь являются сельскохозяйственные почвы Хойникского и Наровлянского районов Гомельской области, общая площадь которых составляет 202,8 и 158,9 тыс. га [23] и где в настоящее время проживает около 38 и 42 тыс. человек соответственно (по состоянию на 01.01.2011) [303].

Известно, что миграция радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в регионах распространения легких по гранулометрическому составу песчаных и супесчаных типов почв является исключительно высокой. Высокая кислотность (рН) данных почв, низкое содержание глинистых минералов, невысокая сорбционная способность твердой фазы почв определяют очень высокие коэффициенты перехода радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения, которые в 5–10 раз выше, чем на почвах суглинистого и глинистого типов [22, 24, 54, 117]. Перечисленные выше факторы и определили выбор объектов исследований.

**Объекты исследований.** Для проведения исследований были отобраны образцы дерново-подзолистых почв, которые характерны для ряда областей Республики Беларусь наиболее пострадавших от аварии на Чернобыльской АЭС. Краткая общая характеристика отобранных образцов дерново-подзолистых почв приведена в таблице 4.1.

Известно, что важным фактором, влияющим на миграцию и накопление радионуклидов в растениях, являются физико-химические свойства почвы [56–58]. В связи с этим для изучения физико-химических свойств почв и их особенностей все типы почв по гранулометрическому составу были разделены на группы в соответствии с радиоэкологической классификацией, используемой рядом международных организаций, в том числе и МАГАТЭ [56]. В рамках данной классификации почвы по способности фиксации радионуклида  $^{137}\text{Cs}$ , ведущей к изменению уровня его миграции (биологической доступности) растениям, разделены на четыре группы. Минеральные почвы в зависимости от их гранулометрического состава объединены в следующие группы: 1) песчаные (песчаные и супесчаные); 2) суглинистые (средне- и легкосуглинистые) и 3) глинистые (тяжелосуглинистые и глинистые почвы).

Как видно из таблицы 4.1, отобранные для проведения исследований образцы дерново-подзолистых почв представлены двумя основными группами: песчаными и суглинистыми, которые являются наиболее распространенными типами в Гомельской, Брестской и Могилевской областях Беларуси [23, 24].

**Методы исследований физико-химических и сорбционных свойств дерново-подзолистых почв.**

Для определения физико-химических свойств почв были использованы стандартизованные методики, которые описаны в главе 2 (подраздел 2.1.3.1) и 3 (подраздел 3.1.1). Изучение сорбционных свойств образцов почв проводили по методикам, которые были использованы при исследовании сорбционных свойств исходного сырья, бинарных смесей и ОМС и описаны в главе 3 (подраздел 3.1.1).

Таблица 4.1 – Характеристика образцов дерново-подзолистых почв

Шифр образца	Тип почвы	Назначение почв	Глубина отбора образца, см	Место отбора почвы
ДПП-1	Дерново-подзолистая песчаная	Земли сельхозпользования	5–10	д. Кливы, Хойникский район, Гомельская область
ДПП-2	Дерново-подзолистая песчаная	Земли сельхозпользования	5–10	д. Тешков, Наровлянский район, Гомельская область
ДПП-3	Дерново-подзолистая легкая песчаная	Земли сельхозпользования	5–10	д. Новоселки, Наровлянский район, Гомельская область
ДПП-4	Дерново-подзолистая легкая песчаная	Земли сельхозпользования	5–10	д. Новоселки, Наровлянский район, Гомельская область
ДПСГ-М	Дерново-подзолистая суглинистая	Район расположения исследовательского ядерного реактора	5–10	г. Моль, Бельгия
ДПП-5	Дерново-подзолистая песчаная, подстилаемая рыхлыми песками	Земли гослесфонда (сосняк мшистый)	5–10	д. Грабов, Петриковский район, Гомельская область
ДПС-6	Дерново-подзолистая супесчаная	Земли сельхозпользования	5–15	д. Тушемля, Свислочский район, Гродненская область
ДПСГ-7	Дерново-подзолистая легкосуглинистая	Земли сельхозпользования	5–15	д. Голубовка, Бельничский район, Могилевская область
ДПСГ-8	Дерново-подзолистая суглинистая	Земли сельхозпользования	5–15	д. Жуки, Слуцкий район, Минская область



#### 4.1.2 Физико-химические и сорбционные свойства дерново-подзолистых почв

Анализ литературных источников [41, 48, 78, 87, 268, 269, 305–311] свидетельствует, что сорбционная способность почв существенно возрастает с увеличением дисперсности почвенных частиц, что обусловлено как большой удельной поверхностью мелкодисперсных почвенных фракций, так и различиями их минералогического состава. Основная доля, содержащихся в почве радионуклидов обычно связывается мелкими фракциями, содержащими глинистые и илистые частицы, обогащенными вторичными минералами группы монтмориллонита, каолина и гидрослюды [268, 269, 312]. Заметное влияние на распределение радионуклидов между почвенными компонентами оказывают также количество и состав органического вещества. Хотя органическое вещество и незначительно представлено в составе минеральных почв, определяющим фактором является его высокая способность связывать радионуклиды за счет физической сорбции на поверхности частиц, реакций ионного обмена и комплексообразования, а также способность экранировать минеральные частицы тем самым предотвращая или замедляя процесс сорбции радионуклидов.

Результаты исследований физико-химических свойств и сорбционных характеристик почв по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Физико-химическая и сорбционная характеристика образцов почв

Шифр образца	ЕКО, экв/кг	pH <sub>KCl</sub>	RIP <sup>FES</sup> , экв/кг	$K_d^{Cs}$ , л/кг	$K_d^{Sr}$ , л/кг	Фиксированная форма $^{137}\text{Cs}$ $\alpha_{\text{фикс}}$ , %
ДПП-1	0,056	5,3	0,140	477	–	21
ДПП-2	0,061	5,1	0,230	738	–	25
ДПП-3	0,020	6,0	0,810	920	2,76	13
ДПП-4	0,024	6,1	0,710	899	3,20	13
ДПСГ-М	0,017	5,6	0,211	328	2,65	12

Как видно из данных таблицы 4.2 наибольшую емкость катионного обмена имеет образец ДПП-2, что свидетельствует о высокой сорбционной способности данной почвы в отношении  $^{90}\text{Sr}$ , а наименьшую – образец ДПСГ-М (дерново-подзолистая суглинистая почва, Моль, Бельгия). Из исследуемых образцов почв наиболее высоким значением RIP<sup>FES</sup> характеризуется образец ДПП-3, что позволяет считать данную почву как имеющую наиболее высокую сорбционную способность по отношению к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$ , что подтверждается

высоким значением коэффициента распределения ( $K_d^{Cs}$ ), который составляет 920 л/кг. Наибольшей фиксирующей способностью по отношению к  $^{137}Cs$  характеризуется образец ДПП-2 (25%), а наименьшей – образец ДПСГ-М (Моль, Бельгия).

Результаты исследований физико-химических свойств образцов дерново-подзолистых почв Беларуси приведены в таблице 4.3, гранулометрического состава образцов дерново-подзолистых почв – в таблице 4.4.

Данные таблицы 4.3 указывают на значительные колебания физико-химических свойств исследуемых образцов дерново-подзолистых почв. Известно [22, 30, 40, 294, 295], что на дерново-подзолистых почвах, имеющих повышенную кислотность, радионуклиды поступают в растения в значительно большем количестве, чем на почвах со слабокислой, нейтральной или слабощелочной реакцией почвенной среды.

Кислотность образцов дерново-подзолистых почв варьирует в пределах от 4,2 до 6,7, а крайние значения содержания органического вещества в образцах почв изменяются в диапазоне 0,3–1,67%. Количество обменного кальция в исследуемых образцах дерново-подзолистых почв (песчаные и супесчаные) изменяется от 6,5 до 173,0 мг-экв/кг и различается в 26,6 раза.

Поступление из почв в растения  $^{137}Cs$  в определенной степени зависит от содержания в почве его неизотопного носителя – обменного калия, особенно на почвах, бедных данным элементом питания [84, 291, 292, 294, 295]. По данному показателю исследуемые почвы различаются в 78,6 раза.

В ряде работ [269, 270, 312] показано, что одним из значимых факторов, влияющим на накопление радионуклидов  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  является гранулометрический состав почв. Гранулометрический состав определяет сорбционную способность почвы, которая зависит от дисперсности почвенных частиц. Высокая степень сорбции мелкодисперсных фракций почвы обусловлена не только большой удельной поверхностью глинистых частиц и их отрицательным зарядом, но особенностями их минералогического состава [269, 270, 312]. Выделяют три основные фракции почв: 1) мелкого песка и крупной пыли; 2) средней и мелкой пыли; 3) иллистая. Как показано в работах [48, 87], во второй и третьей фракциях, куда входят слюды, гидрослюды и минералы монтмориллонитовой и коалинитовой групп, наблюдается повышенное содержание таких элементов, как кальций, магний и калий.

С учетом определяющего значения гранулометрического состава почв в процессе сорбции радионуклидов  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  почвами [271, 272, 313] выполнены исследования по определению гранулометрического состава отобранных образцов дерново-подзолистых почв.

Таблица 4.3 – Физико-химические свойства дерново-подзолистых почв

Шифр образца	рН <sub>KCl</sub>	ОВ, %	Потери при сжигании, %	Содержание обменных катионов, мг-экв/кг					ЕКО, мг-экв/кг	Н <sub>г</sub> , мг-экв/кг
				Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	S		
ДПП-5	4,21 ± 0,02	0,30 ± 0,05	0,95 ± 0,01	6,51 ± 0,82	2,12 ± 0,31	0,22 ± 0,04	0,36 ± 0,05	9,2	59 ± 11	43,2 ± 2,9
ДПС-6	5,72 ± 0,02	0,70 ± 0,11	1,76 ± 0,01	111,21 ± 5,61	9,51 ± 0,82	3,71 ± 1,81	3,52 ± 1,05	127,9	153 ± 9	20,4 ± 2,5
ДПСГ-7	6,73 ± 0,03	1,42 ± 0,21	4,27 ± 0,01	142,32 ± 7,52	15,72 ± 2,4	2,82 ± 0,81	11,21 ± 2,72	172,1	185 ± 12	10,1 ± 1,9
ДПСГ-8	6,61 ± 0,03	1,67 ± 0,25	5,39 ± 0,07	173,00 ± 26,8	12,31 ± 0,33	3,90 ± 2,01	28,31 ± 6,89	217,5	223 ± 12	5,3 ± 0,8

Примечание – S – сумма обменных катионов; Н<sub>г</sub> – гидролитическая кислотность; ЕКО – емкость катионного обмена, определенная по методу Бобко – Аскинази.

203 | Таблица 4.4 – Гранулометрический состав образцов дерново-подзолистых почв

Шифр образца	Содержание (%) фракций, мм										
	> 1	1–0,5	0,5–0,25	0,25–0,10	0,10–0,05	0,05–0,01	0,01–0,005	0,005–0,001	< 0,001	>0,01	< 0,01
ДПП-5	0,38	4,64	34,83	43,51	9,31	0,98	0,67	0,75	4,93	93,65	6,35
ДПС-6	3,92	11,94	25,15	32,05	12,50	3,19	1,36	2,12	7,77	88,75	11,25
ДПСГ-7	0,39	0,88	2,80	2,38	29,12	38,43	8,43	7,57	10,00	74,00	26,00
ДПСГ-8	0,89	2,42	6,26	11,30	30,96	18,56	6,14	6,56	16,91	70,39	29,61

Как видно из таблицы 4.4, почвенные образцы, отобранные в различных областях Беларуси, представлены, главным образом фракцией пыли с частицами размером менее 0,05 мм и фракцией мелкого песка (размер частиц 0,05–0,25 мм). Для песчаных почв (ДПП-5, ДПП-6) фракция пыли с частицами размером менее 0,05 мм составляет для данных почв соответственно 7,33 и 14,4% от массы почвы, а фракция мелкого песка – 52,82 и 44,55%. Противоположная картина наблюдается для суглинистых почв (ДПСГ-7 и ДПСГ-8) у которых массовая доля фракций пыли ( $< 0,05$  мм) составляет соответственно 64,43 и 48,17%, а фракция мелкого песка – 31,50 и 42,26%.

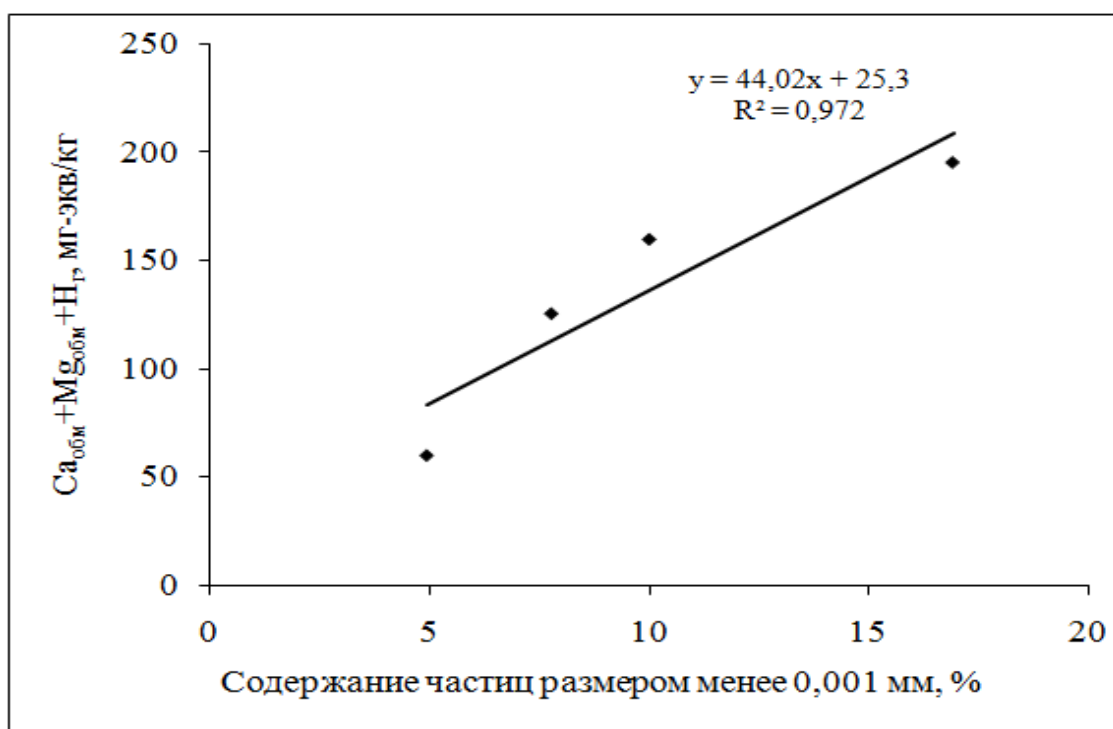
Использование метода седиментации для определения содержания илистой фракции с размерами частиц  $< 0,001$  мм показало, что массовая доля фракций в образцах дерново-подзолистых почв варьирует в пределах 4,93–16,91%.

Следует также отметить, что во всех исследованных образцах дерново-подзолистых почв во фракции физической глины (размер частиц  $< 0,01$  мм) наблюдается преобладание ила (размер частиц  $< 0,001$  мм) над пылью (размер частиц 0,01–0,001 мм, за исключением образца ДПСГ-7).

В работе [314] на основании исследований 22 образцов дерново-подзолистых почв Калининградской области (Россия) показано, что если существует линейная зависимость между суммой обменных катионов кальция, магния, гидrolитической кислотностью и содержанием в почве частиц размером менее 0,001 мм, то наличие такой связи свидетельствует об однородности происхождения материнских пород, о сходстве частиц, обладающих сорбционной и обменной способностью и об одинаковом распределении в них частиц по степени дисперсности.

На основании исследований, проведенных с отобранными в различных областях Беларуси образцами дерново-подзолистых почв, установлена зависимость (рисунок 4.1), которая позволяет утверждать о высокой степени однородности данных почв, что имеет существенное значение при проведении дальнейших исследований по оценке эффективности применения ОМС для реабилитации дерново-подзолистых песчаных, супесчаных и суглинистых почв.

Следовательно, согласно полученным результатам, можно говорить об однородности отобранных образцов дерново-подзолистых почв Беларуси, что имеет существенное значение при проведении дальнейших исследований по оценке эффективности применения ОМС для реабилитации загрязненных радионуклидами почв.



y – сумма обменных катионов Ca, Mg и гидролитической кислотности (мг-экв/кг);  
 x – содержание в почве частиц размером менее 0,001 мм (%).

**Рисунок 4.1 – Зависимость суммы обменных катионов (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) и гидролитической кислотности от содержания в образцах почв частиц с размером менее 0,001 мм**

**Катионный состав жидкой фазы дерново-подзолистых почв.** В почвенном растворе радионуклиды <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr находятся в равновесии с двумя ионообменниками – почвой и корневой поверхностью, и, следовательно, поведение данных радионуклидов в системе почва – растение будет определяться содержанием катионов в почвенном растворе, конкурирующих за места на почвенно-поглощающем комплексе и корневом обменном комплексе. Характер взаимодействия радионуклидов с ППК можно представить в виде схемы обменной реакции



где M – ионы элементов ППК;

РН – ионы радионуклидов.

Данная реакция обратима, то есть после сорбции радионуклида почвенно-поглощающим комплексом он может снова вытеснять почвенный раствор из ППК. Реакция обмена происходит до установления равновесия, которое может смещаться при изменении состава почвенного раствора. Изменение концентрации катионов в почвенном растворе может существенно повлиять на распреде-

ление радионуклидов между ППК и почвенным раствором, почвенным раствором и корневым обменным комплексом.

В отобранных образцах почв был изучен состав водной вытяжки основных макрокатионов (соотношение почва : раствор = 1 : 5). Результаты исследований содержания водорастворимых катионов в исследуемых образцах дерново-подзолистых почв представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Содержание водорастворимых катионов в образцах дерново-подзолистых почв, мг-экв/кг

Шифр образца	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	PAR, (ммоль/л) <sup>1/2</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /K <sup>+</sup>
ДПП-5	0,30 ± 0,04	0,07 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,03	1,50 ± 0,20
ДПС-6	0,50 ± 0,09	0,11 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,18	0,80 ± 0,16
ДПСГ-7	0,80 ± 0,11	0,12 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,15 ± 0,04	0,22	0,35 ± 0,07
ДПСГ-8	2,30 ± 0,21	0,43 ± 0,12	0,12 ± 0,04	0,35 ± 0,05	0,30	0,08 ± 0,03

Примечание – PAR – отношение водорастворимых форм  $\frac{K^+}{\sqrt{Ca^{2+} + Mg^{2+}}}$ .

Как видно из таблицы 4.5, для исследуемых образцов дерново-подзолистых почв различие максимальной и минимальной величины PAR составляет около 10 раз.

**Сорбция-десорбция <sup>90</sup>Sr дерново-подзолистыми почвами.** В радиэкологии подвижность радионуклидов в почве, как правило, характеризуется коэффициентом распределения ( $K_d$ ), равным отношению равновесной суммарной концентрации радионуклида в твердой фазе к его равновесной части в растворе.

Между водорастворимыми и обменно-сорбированными формами радионуклида в почвах устанавливается соотношение, определяемое уравнением ионообменного равновесия. Время установления ионообменного равновесия измеряется часами и сутками в отличие от времени обмена обменных и фиксированных форм, исчисляемого месяцами и годами. Согласно данным работ [42, 315], характерное время достижения сорбционного равновесия для радиоцезия в системе почва – вода составляет несколько месяцев, а для радиостронция – несколько недель.

Исследование сорбции <sup>85</sup>Sr на дерново-подзолистых почвах проводили в статических условиях при температуре 18 ± 1°С и соотношении почва : раствор равном 1 : 25. Максимальное время сорбции <sup>85</sup>Sr почвой составляло 30 сут. Десорбцию <sup>85</sup>Sr, сорбированного почвой, определяли с помощью двух видов вытяжек: водной и 1н раствор ацетата аммония (рН = 7). В водной вытяжке опре-

деляли концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  и  $^{85}\text{Sr}$ , в солевой вытяжке измеряли содержание обменных форм  $\text{Ca}^{2+}$  и  $^{85}\text{Sr}$  в твердой фазе почвы. Показатели эффективности сорбции рассчитывали по значениям активности исходных растворов и растворов после извлечения из них почвой радионуклида  $^{85}\text{Sr}$ .

В таблице 4.6 представлены результаты исследований показателей сорбции  $^{85}\text{Sr}$  дерново-подзолистыми почвами.

Таблица 4.6 – Показатели сорбции радионуклида  $^{85}\text{Sr}$  на образцах дерново-подзолистых почв

Шифр образца	Форма радионуклида, %		$K_d(^{85}\text{Sr})$ , л/кг	$K_d(^{85}\text{Sr})_{\text{обм}}$ , л/кг	$K_c(^{85}\text{Sr}/\text{Ca})$
	обменная $\alpha_{\text{обм}}$	фиксированная $\alpha_{\text{фикс}}$			
ДПП-5	$33,0 \pm 1,2$	$2,2 \pm 0,6$	$13,6 \pm 1,5$	$12,7 \pm 2,1$	$0,59 \pm 0,12$
ДПС-6	$76,5 \pm 1,9$	$14,7 \pm 2,1$	$259,1 \pm 15,17$	$217,3 \pm 3,1$	$0,98 \pm 0,17$
ДПСГ-7	$73,0 \pm 1,8$	$19,6 \pm 2,7$	$312,8 \pm 46,2$	$246,1 \pm 3,82$	$1,29 \pm 0,22$
ДПСГ-8	$64,4 \pm 1,3$	$18,0 \pm 2,1$	$117,0 \pm 18,4$	$91,5 \pm 18,8$	$1,04 \pm 0,11$

Согласно данным таблицы 4.6, исследованные образцы дерново-подзолистых почв в порядке уменьшения сорбционной способности по отношению к радионуклиду  $^{85}\text{Sr}$  можно расположить в следующий ряд: легкосуглинистая (ДПСГ-7) > супесчаная (ДПС-6) > суглинистая (ДПСГ-8) > песчаная (ДПП-5).

Для исследуемых почв (таблица 4.6) различие максимальных и минимальных значений коэффициента распределения ( $K_d$ ), обменной и фиксированной форм  $^{85}\text{Sr}$ , эффективного коэффициента селективности  $K_c(^{85}\text{Sr}/\text{Ca})$  составляет 23,0; 2,3; 8,9 и 2,2 раза соответственно. Эффективный коэффициент селективности  $K_c(^{85}\text{Sr}/\text{Ca})$  является интегральным показателем свойств почвы, учитывает распределение  $^{90}\text{Sr}$  как на селективных так и на поверхностных местах сорбции и зависит от концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  – основного неизотопного носителя  $^{90}\text{Sr}$  в почве. Как видно из таблицы 4.6, значение эффективного коэффициента селективности обмена  $^{90}\text{Sr}$  на кальций во всех исследованных образцах почв (за исключением почвы ДПП-5) очень близко к единице и в среднем составляет  $0,98 \pm 0,32$ .

**Сорбция-десорбция  $^{137}\text{Cs}$  дерново-подзолистыми почвами.** Сорбционные эксперименты по изучению сорбции-десорбции  $^{137}\text{Cs}$  на образцах дерново-подзолистых почв проводились в аналогичных условиях и с использованием тех же экстрагентов, что и в отношении радионуклида  $^{90}\text{Sr}$ . Результаты исследований по сорбции-десорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  образцами дерново-подзолистых почв представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Показатели сорбции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  на образцах дерново-подзолистых почв

Шифр образца	Форма радионуклида, %		$K_d(^{137}\text{Cs})$ , л/кг	$K_d(^{137}\text{Cs})_{\text{обм}}$ , л/кг	$K_c(^{137}\text{Cs}/\text{K})$	RIP(K) $_{\text{обм}}$ , мг-экв/кг
	обменная $\alpha_{\text{обм}}$	фиксированная $\alpha_{\text{fix}}$				
ДПП-5	47,0 ± 3,2	40,0 ± 2,2	167,3 ± 21,5	90,4 ± 11,2	5,0 ± 1,1	10,0 ± 1,2
ДПС-6	32,5 ± 1,9	64,8 ± 3,1	900,9 ± 71,8	300,9 ± 27,8	8,5 ± 1,3	100,0 ± 13,8
ДПСГ-7	29,6 ± 1,7	69,3 ± 1,9	2247,7 ± 172,8	672,7 ± 68,3	9,2 ± 2,1	205,6 ± 21,2
ДПСГ-8	28,9 ± 1,4	70,1 ± 2,1	2475,0 ± 210,5	722,5 ± 71,8	8,9 ± 1,8	320,8 ± 27,9

Согласно проведенным исследованиям (таблица 4.7), образцы дерново-подзолистых почв в порядке уменьшения сорбционной способности по отношению к радионуклиду  $^{137}\text{Cs}$  можно расположить в следующий ряд: суглинистая (ДПСГ-8) > легкосуглинистая (ДПСГ-7) > супесчаная (ДПС-6) > песчаная (ДПП-5).

Как видно из таблицы 4.7, для исследованных дерново-подзолистых почв различие максимальных и минимальных значений коэффициента распределения ( $K_d$ ), обменной и фиксированной формы  $^{90}\text{Sr}$ , эффективного коэффициента селективности  $K_c(\text{Cs}/\text{K})$  и RIP(K) $_{\text{обм}}$  составляет 14,8; 1,6; 1,8; 1,8 и 32,1 раза соответственно. Эффективный коэффициент селективности обмена  $^{137}\text{Cs}$  на калий в исследованных образцах дерново-подзолистых почв изменяется в диапазоне от 5,0 ± 1,1 (ДПП-5) до 9,2 ± 2,1 (ДПСГ-8), что хорошо согласуется с данными, полученными в работе [42], где на основании исследований ряда образцов минеральных почв было определено среднее значение  $K_c(\text{Cs}/\text{K})$ , которое составило 9,1 ± 3,8.

Таким образом, следует заключить, что дерново-подзолистые почвы, которые являются наиболее распространенными в ряде районов Беларуси, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС, характеризуются одинаковой типологической структурой и значительно различаются как по физико-химическим, так и по сорбционным свойствам. Установлено, что миграционные процессы в окружающей среде во многом определяются физико-химическими свойствами почвы (содержание органического вещества, гранулометрический и минералогический состав, катионный состав почвенного раствора и др.) и, следовательно, роль почвы в миграции радионуклидов по биологическим цепям является определяющей.



### 4.1.3 Анализ моделей миграции радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ из почвы в растения

Сложившаяся в результате аварии на Чернобыльской АЭС на загрязненных территориях Беларуси радиоэкологическая ситуация потребовала крупномасштабного применения защитных мероприятий и разработки методов, моделей и программных средств, позволяющих оптимизировать использование контрмер в сельском хозяйстве. В этих условиях, как показано в работе [316], особое значение приобретает установление базовых принципов и механизмов действия защитных мероприятий и разработка соответствующих моделей, позволяющих прогнозировать эффективность применения контрмер для снижения поступления радионуклидов в растения.

При этом следует отметить, что использование математических моделей для количественного описания такого сложного биологического процесса, как переход радионуклидов из почвы в растения, является очень перспективным, так как позволяет, во-первых, оценить данный переход через ограниченное число почвенных параметров, а во-вторых – в лабораторных условиях и без существенных финансовых затрат определить перспективные вещества и материалы для снижения перехода радионуклидов в растения.

Переход радионуклидов из почвы в растения является первым и наиболее значимым звеном их миграции по пищевым цепям. Интенсивность этого процесса определяется в первую очередь химическими свойствами и физико-химическим состоянием радионуклидов, влиянием параметров почвы, биологическими особенностями растений и агротехникой их выращивания. Доказано, что накопление  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  сельскохозяйственными растениями обратно пропорционально количеству их неизотопных носителей (микроэлементов-аналогов), находящихся в доступной для растений форме [317, 318]. Установлено также, что накопление  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  непосредственно связано с потребностью растения в элементах минерального питания (калии и кальция) соответственно [45, 319], то есть чем выше концентрация макроэлемента-аналога в растении, тем выше в нем и концентрация  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

В связи с этим можно полагать, что имеет место обратно пропорциональная зависимость накопления радионуклидов растениями от концентрации в почве макроэлемента-аналога и прямо пропорциональная от потребности растения в данном макроэлементе-аналоге, которые являются общими закономерностями поступления радионуклидов из почвы в растения.

В работах [286, 320] предложены математические модели разной сложности, описывающие миграцию радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения. В основе данных моделей лежит предположение, что радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в

почвенном растворе находятся в динамическом равновесии с двумя ионообменниками – твердой фазой почв и корневым обменным комплексом. В рамках данных моделей миграция радионуклидов из почвы в растения рассматривается как результат двух основных процессов:

1) почвенного, определяемого сорбционной и фиксирующей способностью почвы по отношению к радионуклиду и количественно характеризуемого коэффициентом распределения ( $K_d$ );

2) биологического, связанного с переходом радионуклида из почвенного раствора в корневую систему растения, который в значительной степени определяется концентрацией катионов в почвенном растворе.

Основные положения, характеризующие данные модели заключаются в следующем:

– радионуклиды поступают в растения из почвенного раствора, концентрация радионуклида в растении пропорциональна его доле в корневом обменном комплексе;

– доля радионуклида в корневом обменном комплексе определяется составом почвенного раствора;

– концентрация радионуклида в почвенном растворе обратно пропорциональна величине обменного коэффициента распределения между твердой и жидкой фазой почвы ( $K_d^{обм}$ );

– величина обменного коэффициента распределения для радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  определяется величиной обменного потенциала селективной сорбции ( $\text{RIP}(\text{K})_{обм}$ ), емкостью катионного обмена для радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  и катионным составом почвенного раствора;

– фиксированная форма радионуклида не участвует в обменной реакции с почвенным раствором.

Согласно модели [320] коэффициент накопления определяется выражением

$$\text{КН} = \frac{C_{p1}}{C_{n2}} = \frac{k_1 a_1 S p_1}{1 + a_2 p_2 C_{n2}}, \quad (4.2)$$

где  $C_{p1}$  и  $C_{n2}$  – концентрация радионуклида в растении и почве соответственно, Бк/кг;

$S$  – удельная сорбционная емкость корня по отношению к данному элементу, мг/см<sup>2</sup>;

$k_1$  – коэффициент, соответствующий доле элемента, транспортируемой с поверхности корня в клетку, 1/см<sup>2</sup>;

$\alpha$  – величина, равная соотношению кинетических коэффициентов, характеризующих скорость сорбции химического элемента на поверхность корня и его десорбции в почвенный раствор, см<sup>3</sup>/мг;

$p$  – безразмерная величина, равная обратному значению коэффициента распределения элемента между твердой и жидкой фазами почвы;

$C_{п2}$  – концентрация подвижного микроэлемента в почве, мг/кг.

Индексы 1 и 2 относятся к радионуклиду и макроэлементу соответственно.

При обработке экспериментальных данных используется функция

$$\frac{1}{\text{КН}} = \frac{1}{k_1 a_1 S p_1} + \frac{a_2 p_2 C_{п2}}{k_1 a_1 S p_1}. \quad (4.3)$$

Если ввести обозначения  $a_1 = k_1 a_1 S p_1$ ,  $b_2 = a_2 p_2$ , то функция (4.3) преобразуется к виду

$$\frac{1}{\text{КН}} = \frac{1}{a_1} + \frac{b_2}{a_1} C_{п2}. \quad (4.4)$$

В модели [286] при равновесных условиях, коэффициент накопления (КН) радионуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr в растении выражается следующими функциями:

$$\text{КН}({}^{137}\text{Cs}) = k \cdot \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}} \cdot \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}} + K_c (\text{NH}_4/\text{K}) \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (4.5)$$

$$\text{КН}({}^{90}\text{Sr}) = k \cdot \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{ЕКО}}, \quad (4.6)$$

где  $\alpha_{\text{обм}}$  – обменная доля радионуклида в почве (характеризует фиксирующую способность почв), %;

$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  – обменный потенциал связывания радиоцезия (характеризует способность почвы селективно и обратимо сорбировать <sup>137</sup>Cs), мг-экв/кг;

$\text{ЕКО}$  – емкость катионного обмена почвы, мг-экв/кг;

$[\text{K}^+]_{\text{в}}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$ ,  $[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$  – катионный состав почвенного раствора, ммоль/л;

$k$  – коэффициент пропорциональности между радионуклидами, поглощенными растением и его долей в корневом обменном комплексе, характеризую-

щий эффективность переноса радионуклида через мембрану растительной клетки.

Поскольку для большинства почв  $[K^+] \gg [NH_4^+]$  в почвенном растворе, то членом уравнения  $K_c(NH_4/K)[NH_4]$  можно пренебречь и выражение (4.5) существенно упрощается.

Расчеты, проведенные авторами в рамках описанной в работе [320] модели, показывают, что в пределах существующей градации почв по обеспеченности элементами питания от бедных песчаных до более плодородных (суглинистых) почв коэффициент накопления радионуклидов  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  в растениях может уменьшаться не более чем в 2–5 раз за счет неизотопного разбавления, что не противоречит экспериментальным данным работы [13].

Сравнительный анализ и оценка известных математических моделей [286, 320] миграции радионуклидов из почвы в растения, в основном по числу параметров, входящих в данные модели и возможности их лабораторного (экспериментального) определения, свидетельствуют, что модель, описанная в работе [286], более предпочтительна для прогноза перехода радионуклидов  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  из почвы в растения.

#### **4.1.4 Оценка возможности прогнозирования миграции радионуклидов из почвы в растения с помощью математических моделей**

Неотъемлемой частью любой предлагаемой математической модели прогнозирования того или иного природного процесса или явления должна быть количественная оценка достоверности результатов данного прогноза.

Модель перехода радионуклидов из почвы в растения, описанная в работе [286], объединяет процессы его миграции из почвы в почвенный раствор и из почвенного раствора в растение через корневой обменный комплекс. При этом предлагаемая модель перехода радионуклидов основана на предположении, что только обменная форма радионуклида (доступная для корневой системы растений) вовлечена в процесс поглощения радионуклида растением. Вместе с тем доля обменного радионуклида, определяемого методом последовательных вытяжек (одни сутки), характеризует положение динамического равновесия в почве между процессами фиксации и ремобилизации радионуклида. Поэтому стационарная доля обменного радионуклида может не всегда соответствовать доле биологически доступного для растений радионуклида. С другой стороны, известно, что наблюдаются существенные различия в поведении  $^{137}Cs$  в разных типах почв. Это связано, прежде всего, с тем, что в зависимости от почвенных условий могут преобладать те или другие из принципиально возможных механизмов миграции радионуклидов [321]. В связи с этим, для проверки примени-

мости модели [286] с целью прогнозирования перехода радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения имеет смысл сравнивать коэффициенты его накопления, полученные расчетным путем и определенные экспериментально для одного и того же типа почв и вида растений.

Пригодность модели для оценки прогнозирования коэффициента накопления радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в растении одного и того же типа при изменении физико-химических показателей почвы одного и того же вида проверяли, используя экспериментальные данные, полученные в работах [45, 87, 283, 296].

В таблице 4.8 и 4.9 представлены экспериментальные данные [45, 87, 283, 296] физико-химических показателей почв и коэффициентов накопления радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ ) в растениях, произрастающих на данных почвах.

Таблица 4.8 – Физико-химические показатели бурых лесных почв и коэффициенты накопления  $^{137}\text{Cs}$  в папоротнике [283, 296]

Шифр образца	$\alpha(^{137}\text{Cs})_{\text{обм}}, \%$	$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}, \text{мг-экв/кг}$	$\text{PNAP}, (\text{ммоль/л})^{1/2}$	КН	$A \cdot 10^{-2}, (\text{ммоль})^{1/2}, \text{кг/мг-экв}$
1	11,1	22	4,5	3,71	2,28
2	10,0	25	5,9	2,89	2,37
3	6,4	21	–	2,83	1,91
4	11,5	87	7,7	1,77	1,01
5	12,0	26	2,7	1,58	1,26
6	10,5	26	1,9	0,59	0,77
7	2,8	267	0,7	0,03	0,01
8	4,0	412	1,3	0,03	0,02
9	1,2	264	1,0	0,05	0,02
10	1,9	188	1,4	0,05	0,02

Таблица 4.9 – Физико-химические показатели дерново-подзолистых песчаных почв и коэффициенты накопления  $^{90}\text{Sr}$  в озимой ржи (солومه) [283, 296]

Шифр образца	$\alpha(^{90}\text{Sr})_{\text{обм}}, \%$	ЕКО, мг-экв/кг	КН	$A \cdot 10^{-2}, \text{кг/мг-экв}$
1	61,7	17	3,5	3,63
2	51,1	28	1,6	1,83
3	54,4	30	1,8	1,81
4	50,0	29	1,6	1,72
5	71,0	31	2,51	2,26
6	59,0	60	1,21	0,98
7	58,8	52	1,82	2,12

В соответствии с моделью [286] величины КН и  $A$  должны быть связаны между собой регрессионной линейной зависимостью вида:

$$\text{КН} = k \cdot A(i), \quad (4.7)$$

где  $0 < i < n$  – число экспериментальных величин (КН и  $A$ );

$k$  – коэффициент, определяемый биологическими особенностями растений;

$A$  – параметр биологической доступности радионуклида ( $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ ), зависящий от физико-химических свойств почвы.

Согласно работе [286], параметр биологической доступности радионуклида ( $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ ) определяется выражениями

$$A(^{137}\text{Cs}) = \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}} \cdot \text{PNAR}, \quad (4.8)$$

$$A(^{90}\text{Sr}) = \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{\text{ЕКО}} \cdot \text{PNAR}, \quad (4.9)$$

где  $\alpha_{\text{обм}}$  – равновесная доля обменной формы  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ , характеризующая фиксирующую способность почвы;

$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  – обменный потенциал селективной сорбции цезия, мэкв/кг;

$\text{PNAR}$  – калийно-аммонийное адсорбционное отношение, ммоль/л<sup>1/2</sup>;

$\text{ЕКО}$  – емкость катионного обмена почвы, мг-экв/кг.

Калийно-аммонийное адсорбционное отношение определяется по формуле

$$\text{PNAR} = \frac{([\text{K}^+]_{\text{в}} + K_c(\text{NH}_4^+/\text{K}^+) \cdot [\text{NH}_4^+]_{\text{в}})}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}} = \text{PAR} \left\{ 1 + K_c(\text{NH}_4^+/\text{K}^+) \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}} \right\}, \quad (4.10)$$

где  $K_c(\text{NH}_4^+/\text{K}^+)$  – коэффициент селективности  $\text{NH}_4^+$  по отношению к  $\text{K}^+$  при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES;

$[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$ ,  $[\text{K}^+]_{\text{в}}$  – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л;

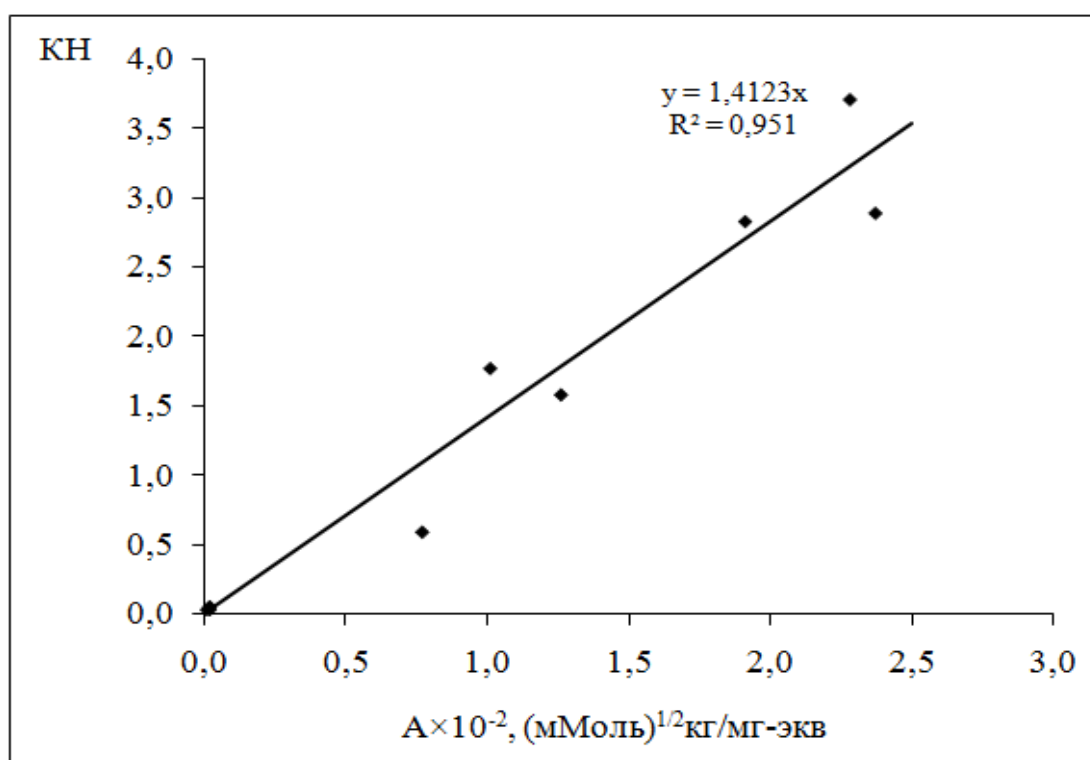
$\text{PAR}$  – калийное адсорбционное отношение (ммоль/л)<sup>1/2</sup>, определяемое по формуле

$$\text{PAR} = \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (4.11)$$

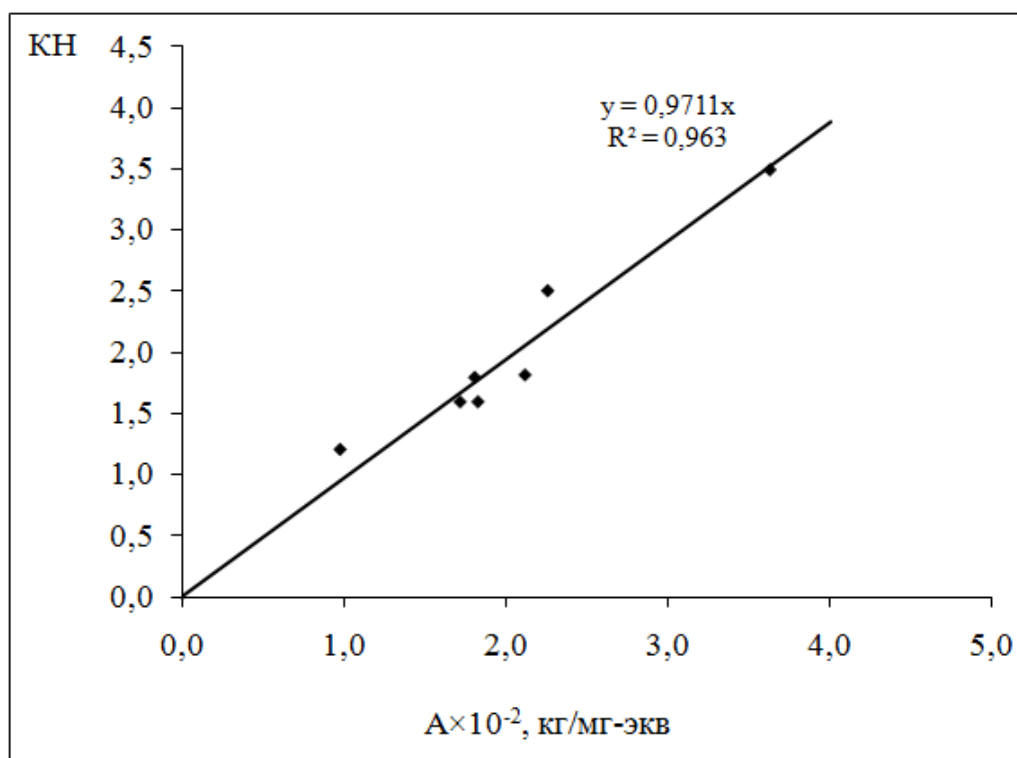
где  $[K^+]_в$ ,  $[Ca^{2+}]_в$ ,  $[Mg^{2+}]_в$  – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л.

На рисунке 4.2 и 4.3 представлены зависимости КН для папоротника и озимой ржи от параметра биологической доступности радионуклида  $^{137}Cs$  или  $^{90}Sr$ , рассчитанного по выражениям (4.8) и (4.9) соответственно.

Как следует из приведенных данных, с увеличением параметра биологической доступности ( $A$ ) наблюдается и рост коэффициента накопления, при этом значения коэффициентов корреляции для прямых, проходящих через начало координат, составляют для папоротника  $R^2 = 0,951$ , для озимой ржи  $R^2 = 0,963$ .



**Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициента накопления  $^{137}Cs$  в папоротнике от параметра биологической доступности ( $A$ )**



**Рисунок 4.3 – Зависимость коэффициента накопления  $^{90}\text{Sr}$  в озимой ржи (солومه) от параметра биологической доступности ( $A$ )**

Результаты выполненного регрессионного анализа приведены в таблице 4.10.

Таблица 4.10 – Результаты оценки линейной регрессионной модели (уравнение 4.9)

Результаты регрессионного анализа	Папоротник	Озимая рожь
Коэффициент корреляции, $R^2$	0,951	0,963
Значение F-критерия и уровень значимости	$F(2,5) = 6,42$ $p < 0,01$	$F(2,7) = 4,71$ $p < 0,01$

Величины, приведенные в таблице 4.10, позволяют судить о том, что построенные регрессии являются значимыми.

**Выводы.** Следует отметить, что интерпретация полученных результатов не может быть строгой из-за сложности самой системы почва – растение и отсутствия значительного набора необходимых экспериментальных данных для проверки данной модели. Тем не менее, что имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что модель перехода радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  или



$^{90}\text{Sr}$ ) из почвы в растение, предложенная в работе [286], является удовлетворительной для описания данных физико-химических процессов.

Достоинством данной модели является не только то, что она позволяет выполнить прогноз коэффициентов накопления радионуклида ( $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ ) в растениях на основе физико-химических характеристик почв, но и спрогнозировать эффективность различных сельскохозяйственных контрмер и мероприятий, направленных на снижение миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в растения.

Анализ известных закономерностей, теорий и моделей поведения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в различных типах почв, включая имеющие место процессы сорбции и фиксации радионуклидов почвами, а также механизма их трансформации свидетельствует, что данные процессы, в основном, определяются физико-химическими свойствами определенного типа почвы.

Как следует из вышеприведенного анализа, роль почвы в дальнейшей миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  по биологическим цепям является определяющей, а миграционные процессы в окружающей среде во многом зависят от следующих физико-химических свойств почвы: содержание органического вещества, гранулометрический и минералогический состав, катионный состав почвенного раствора и др.

## ГЛАВА 5

### ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РЕАБИЛИТАЦИИ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ

В результате аварии на Чернобыльской аварии в Беларуси радиоактивному загрязнению с плотностью выше  $37 \text{ кБк/м}^2$  по  $^{137}\text{Cs}$  подверглось около 2 млн га сельскохозяйственных угодий (19,75 % от общей площади, по состоянию на 01.01.2009). Из них 265,4 тыс. га с плотностью загрязнения  $^{137}\text{Cs}$  свыше  $1480 \text{ кБк/м}^2$ ,  $^{90}\text{Sr}$  –  $111 \text{ кБк/м}^2$  и  $^{239}\text{Pu}$  – более  $3,7 \text{ кБк/м}^2$ , в 1988 году были исключены из сельскохозяйственного производства [18, 22, 28, 29].

Сельскохозяйственная продукция, содержащая радионуклиды – источник внутреннего облучения населения, уровень которого в настоящее время в республике составляет около 70% [25]. В этой связи дальнейшее снижение содержания радионуклидов в выращиваемой на данных почвах сельскохозяйственной продукции является одной из основных задач при ведении сельскохозяйственного производства на загрязненных радионуклидами почвах.

Согласно данным, приведенным в главе 1 (таблица 1.1 и 1.2), основные площади загрязненных радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  сельскохозяйственных почв находятся в Гомельской (781,6 и 512,2 тыс. га) и Могилевской области (360,6 и 33,4 тыс. га) соответственно. При этом большую часть загрязненных радионуклидами почв составляют дерново-подзолистые песчаные и супесчаные почвы [18, 22–24, 26, 302].

Производство нормативно чистой сельскохозяйственной продукции на данных типах почв [18, 22, 25, 28, 29, 35, 36, 57, 58] и по настоящее время является серьезной проблемой в сельскохозяйственном секторе Беларуси и особенно острой – в частном секторе ряда районов республики, загрязненных радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [28, 29, 33].

Следует отметить, что исключительно высокая миграционная подвижность радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва – растение имеет место в почвенно-гидрологических условиях белорусского Полесья, где наблюдается преобладание легких по гранулометрическому составу дерново-подзолистых почв [23, 24, 302]. Согласно данным ряда исследований [322–325] повышенная миграция радионуклидов в почвах Полесской низменности связана со специфическими геологическими и геоморфологическими особенностями данной территории и особенностями физико-химических свойств почв региона: низким содержанием гумуса, кислой реакцией среды, низкой сорбционной емкостью почв и т. д.

К числу эффективных способов, позволяющих в значительной степени

снизить поступление радионуклидов из почвы в растения, относятся следующие мероприятия: внесение органических и минеральных веществ и различных видов природных сорбентов [18, 21, 22, 49–54, 56–58, 78, 84, 95–100, 102–104, 108–112, 117, 237, 300].

Основными сдерживающими факторами широкого применения сорбентов на загрязненных радионуклидами почвах являются их высокая стоимость и отсутствие научной методологии оценки эффективности применения без проведения длительных во времени и дорогостоящих полевых экспериментов.

Как свидетельствуют результаты исследований, выполненные в последнее время [326–328], возможность дальнейшего снижения миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения за счет известкования и внесения повышенных доз  $\text{KCl}$  в республике в целом исчерпана. На загрязненных почвах, где достигнут оптимальный уровень кислотности, дальнейшее известкование почв (внесение доломитовой муки и др.) и применение повышенных доз калийных удобрений ( $\text{KCl}$ ) уже не дают положительных результатов. Поэтому следует использовать органоминеральное сырье – сапропели [117, 119–121, 128, 132, 133, 182] и различные типы органоминеральных сорбентов (ОМС) на основе глинисто-солевых шламов, минерального сырья (сапропелей) и отходов химических производств [121–123, 126–133, 149, 152–154, 329–333].

В данной главе приведены модели миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – почвенный раствор – растение, физико-химическое обоснование целесообразности использования различных сорбентов, в том числе сапропелей и ОМС для реабилитации песчаных и супесчаных почв республики, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , результаты исследований по влиянию внесения различных доз сорбентов (сапропели, ОМС) на физико-химические свойства загрязненных почв, оценка радиозэкологической эффективности их применения для снижения миграции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – растение и расчет экономической эффективности их использования для реабилитации дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почв Беларуси.

## **5.1 Анализ физико-химических процессов, определяющих поведение радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе почва – почвенный раствор**

После аварии на Чернобыльской АЭС в 1986 году остро встала проблема оценки и прогнозирования миграции радионуклидов в природных средах с целью подготовки и принятия решений по проведению реабилитационных мероприятий, направленных на снижение радиационного риска для населения. Такое прогнозирование может быть осуществлено только на основании данных и

знаний о механизмах основных процессов миграции и трансформации различных химических форм радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Как показано в работе [286], поведение и биологическая доступность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  аварийного происхождения определяются начальным соотношением их химических форм в выпадениях, скоростью процессов трансформации в природных средах и физико-химическими показателями почв, влияющими на переход и распределение  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  между почвой и почвенным раствором. Присутствие  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвах в ультрамалых количествах обуславливает специфические особенности их поведения. Первичным процессом, ответственным за распределение радионуклидов и макроэлементов между жидкой и твердой фазами почвы, является сорбция. Классические схемы сорбции ионов, присутствующих в почвах в микроколичествах, исходят из наличия конечной сорбционной емкости почвенно-поглощающего комплекса (ППК), который последовательно заполняется вытесняющимися ионами и которые конкурируют между собой за места сорбции. В. М. Ключевским показано [84], что в отличие от классических схем сорбции макроионов почвами при взаимодействии радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  с ППК они не конкурируют между собой за места сорбции, так как по отношению к этим ионам радионуклидов насыщенность ППК остается предельно низкой при любых условиях [13]. В этой связи процессы сорбции и фиксации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  определяют уровень их миграции в почве. Показателем распределения радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) между твердой и жидкой фазой почвы является коэффициент распределения ( $K_d$ ), представляющий собой отношение равновесной концентрации радионуклида в твердой фазе к его концентрации в растворе.

В работах [214, 286] введено понятие обменного коэффициента распределения ( $K_d^{\text{обм}}$ ), который равен отношению концентрации обменной формы радионуклида к его концентрации в растворе. Необходимость введения данного понятия связана с тем, что часть радионуклида в твердой фазе фиксирована и не участвует в процессе десорбции радионуклида в почвенный раствор. Доля обменного радионуклида определяется начальными формами выпадений и фиксирующей способностью почв и не поддается оценке на основе их физико-химических свойств. Величина суммарного  $K_d^{\text{обм}}$  существенно зависит от формы обменного радионуклида. В то же время величина  $K_d^{\text{обм}}$  является функцией показателей системы почва – почвенный раствор (сорбционные свойства твердой фазы и концентрации конкурентных ионов в растворе) и может прогнозироваться на их основе. Радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  находятся в почвенном растворе, главным образом в виде катионов, поэтому их  $K_d^{\text{обм}}$ , исходя из ионообменного равновесия, может быть рассчитан в соответствии с выражением

$$K_d^{\text{обм}}(R) = K_c(R/M) \cdot \frac{[M_{\text{обм}}]}{[M_{\text{в}}]}, \quad (5.1)$$

где  $[M_{\text{обм}}]$  – концентрация обменного конкурирующего иона в твердой фазе, мэкв/кг;

$[M_{\text{в}}]$  – концентрация конкурирующего иона в почвенном растворе, мэкв/л;

$K_c(R/M)$  – коэффициент селективности радионуклида R ( $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ ) по отношению к конкурирующему иону.

Уравнение (5.1) справедливо для любого конкурирующего иона. Вместе с тем, для подавляющего большинства почв в случае  $^{90}\text{Sr}$  определяющим обменным ионом является  $\text{Ca}^{2+}$ . В случае с радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$  в зависимости от условий доминирующим обменным ионом может оказаться  $\text{K}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ . Аммоний обычно преобладает в торфяно-болотных и органических лесных почвах.

Различие между величинами суммарного коэффициента распределения ( $K_d$ ) и обменной формы ( $K_d^{\text{обм}}$ ) радионуклида тем больше, чем меньше доля ионообменных форм радионуклида в твердой фазе почвы.

Между водорастворимыми и ионообменными формами радионуклида в почвах устанавливается соотношение, определяемое уровнем ионообменного равновесия. Время установления ионообменного равновесия измеряется часами и сутками в отличие от времени обмена ионообменных и фиксированных форм, исчисляемого месяцами и годами [47]. Энергетическая неоднородность мест связывания ППК объясняет специфичность сорбции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , особенно  $^{137}\text{Cs}$ .

Результирующее распределение радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) со временем между фиксированными и ионообменными формами определяется конкуренцией, вызванной процессами сорбции-десорбции данных радионуклидов на центрах ППК различных типов почв.

Перераспределение различных форм нахождения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  со временем было установлено при анализе различных типов почв, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС [334] и может быть описано с помощью выражения [286]

$$\alpha_t = \alpha_0 + \frac{\alpha_0 l}{\sqrt{\pi D t}}, \quad (5.2)$$

где  $\alpha_t$  и  $\alpha_0$  – доля подвижной (водорастворимой и обменной) формы радионуклида в момент времени  $t$  и в стационарном состоянии соответственно;

$l$  – толщина слоя диффузии, м;

$D$  – коэффициент диффузии,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;

$t$  – время, с.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, можно утверждать, что существует определенная взаимосвязь между физико-химическими свойствами почв и поведением в них радионуклидов. Данная взаимосвязь в системе почва – почвенный раствор определяется в первую очередь сорбционной емкостью почв, их фиксирующей способностью, а также концентрацией обменных ионов в почвенном растворе.

## **5.2 Миграция радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе почва – почвенный раствор – растение**

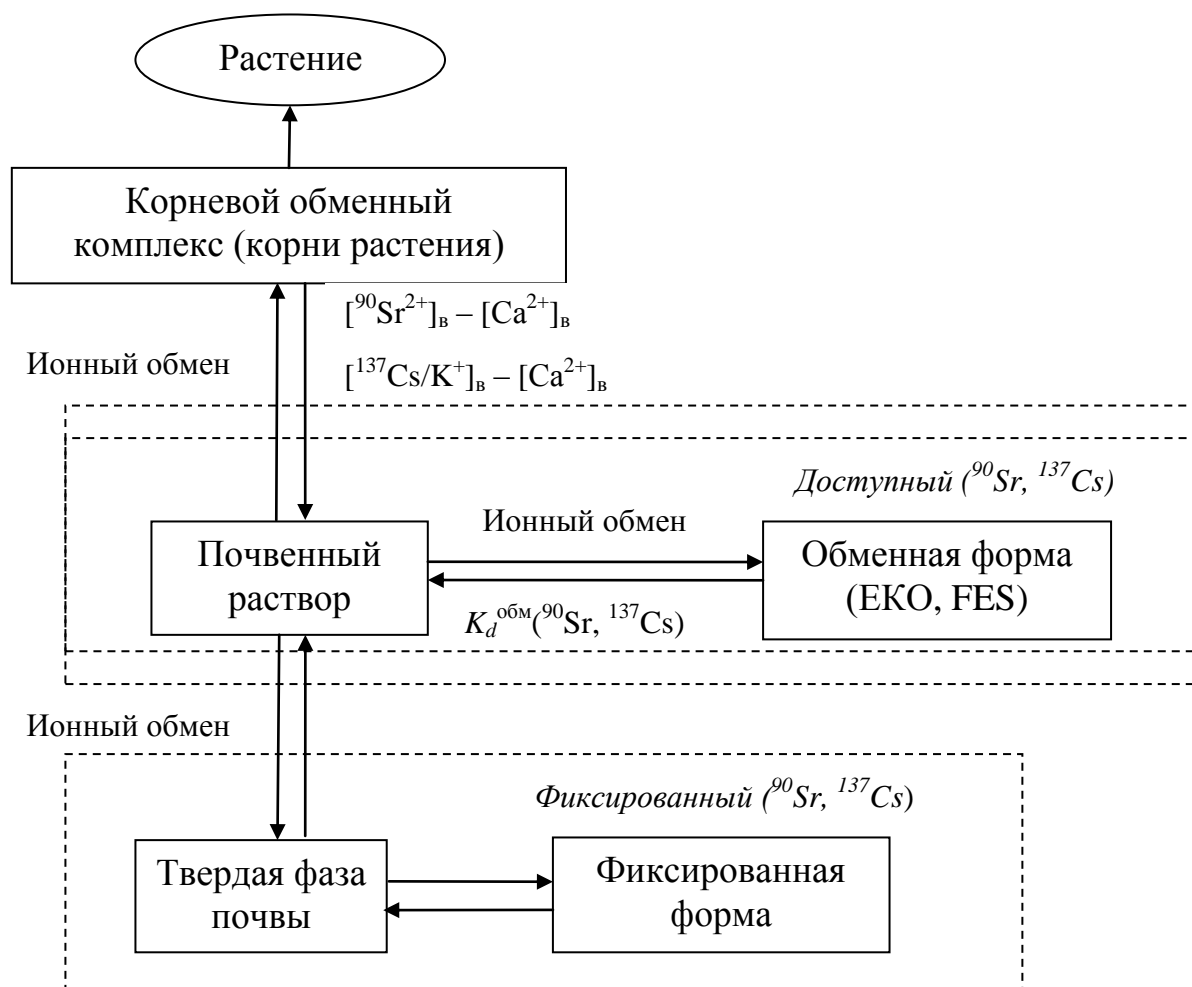
Многочисленными исследованиями [286, 320] установлено, что миграция радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения является результатом действия не только физико-химических процессов, но и биологического (физиологического), связанного с сорбцией радионуклидов корневой системой из почвенного раствора. Оба процесса зависят от концентрации катионов почвенного раствора, конкурирующих с радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ .

### **5.2.1 Моделирование миграции радионуклидов $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ из почвы в растения**

Миграция радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растение определяется особенностями его поведения в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор и почвенный раствор – растение. Концептуальная схема миграции радионуклидов в системе твердая фаза – почвенный раствор – растение приведена на рисунке 5.1.

В различных моделях [111, 283, 320, 335, 336] сложный процесс поглощения ионов растениями из почвы описывается как две основные стадии:

- 1) распределение ионов между твердой и жидкой (почвенный раствор) фазами почвы;
- 2) поглощение ионов корнями растения из почвенного раствора.



**Рисунок 5.1 – Концептуальная схема миграции радионуклидов в системе твердая фаза – почвенный раствор – растение**

Соответственно определяются и два уровня регулирования переноса  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор – растение:

- 1) физико-химический (почва – почвенный раствор), количественно характеризуемый обменным коэффициентом распределения ( $K_d^{\text{обм}}$ );
- 2) биологический (или физиологический) уровень (почвенный раствор – растение), оцениваемый коэффициентом накопления (КН) или коэффициентом перехода (КП), который в значительной степени определяется концентрацией ионов  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  в почвенном растворе.

Процессы и реакции, происходящие в системе почва – почвенный раствор и имеющие в своей основе физико-химическую природу, определяют подвижность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и их потенциальную доступность для поглощения корнями растения. С регулированием на биологическом уровне связаны механизмы и процессы транспорта ионов через биологические мембраны при поглощении корнями и их последующей миграции в растения. Ионнообменная

сорбция играет особую роль в процессе перехода  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растение, поскольку радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  не являются элементами минерального питания растений, но переносятся с помощью транспортных систем их макроаналогов ( $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ) [48, 87, 337].

Кроме того установлено [320, 338], что существует обратно пропорциональная зависимость накопления  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  растениями в зависимости от концентрации обменного  $\text{K}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$  в почве и прямо пропорциональная зависимость от потребности растений в данных макроэлементах-аналогах, что является общей закономерностью миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения.

Для оценки миграции радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растение обычно используют коэффициент накопления (КН) или коэффициент перехода (КП). Однако, как показывают многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых, данные показатели характеризуются высокой вариабельностью. Так в работах [339, 340] показано, что кратность различий КП для одного и того же вида растений, произрастающих на различных типах почв, достигает несколько десятков для  $^{90}\text{Sr}$  [339] и двух-трех порядков для  $^{137}\text{Cs}$  [340]. Следовательно, использование усредненных значений КН (КП) приводит к значительным ошибкам при оценке дозы и радиационного риска для населения, проживающего на загрязненных территориях. Высокая вариабельность КН (КП) обусловлена в значительной степени различиями физико-химических свойств загрязненных почв. При этом наиболее надежным способом оценки КН (КП) является их расчет на основе почвенных показателей. Для получения реальных значений содержания радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в растениях, произрастающих в различных регионах, необходимо знание зависимости КН (КП) от почвенных показателей и уровня загрязнения почв радионуклидами. Следует отметить, что зависимость КН (КП) от почвенных показателей представляет практический интерес и при разработке, и проведении мероприятий по снижению миграции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в растения.

В работах [111, 283, 320, 335, 336] предложены математические модели разной степени сложности, описывающие переход  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение. В основе данных моделей лежит предположение, что радионуклид  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в почвенном растворе находится в динамическом равновесии с двумя ионообменниками – твердой фазой почвы и корневым обменным комплексом (корни растения). Сравнительная оценка математических моделей перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение [111, 283, 320, 335, 336], в основном по числу показателей, входящих в данные модели, и их экспериментальному определению, показывает, что модель, описанная в работе [283], более предпочтительна для прогноза перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение.



Таким образом, переход радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растение определяется суперпозицией различных физико-химических и биологических процессов, формализация которых возможна только в рамках математических моделей. Обобщая вышеизложенное, следует отметить, что основными положениями, лежащими в основе разрабатываемых математических моделей миграции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения, являются:

1) в почвенном растворе радионуклиды  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  находятся в динамическом равновесии с двумя ионообменниками – твердой фазой почвы и корневым обменным комплексом (корневая система растений);

2) радионуклид  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  поступает в растение из почвенного раствора и концентрация радионуклида в растении пропорциональна его доле в корневом обменном комплексе;

3) доля  $^{90}\text{Sr}$  в корневом обменном комплексе определяется в основном концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$ , а доля  $^{137}\text{Cs}$  – концентрацией  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в почвенном растворе;

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

5) величина обменного коэффициента распределения радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  определяется величиной обменного потенциала селективной сорбции ( $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$ ) для  $^{137}\text{Cs}$ , емкостью катионного обмена для  $^{90}\text{Sr}$  и катионным составом почвенного раствора;

6) фиксированная форма радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  не участвует в процессах обмена с почвенным раствором.

#### 5.2.1.1 Модель миграции $^{137}\text{Cs}$ из почвы в растения.

В соответствии с современными представлениями физиологии растений равновесное содержание радионуклида в растении прямо пропорционально его доле в корневом обменном комплексе. Рассмотрим модель миграции  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растения, объединяющую процессы его миграции из почвы в почвенный раствор и из почвенного раствора в растение через корневой обменный комплекс.

Согласно математической модели [283], коэффициент накопления является линейной функцией параметра биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$ :

$$\text{КН} = k \cdot A, \quad (5.3)$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности между  $^{137}\text{Cs}$ , поглощенным растением, и его долей в корневом обменном комплексе, характеризующий эффективность переноса  $^{137}\text{Cs}$  через мембрану растительной клетки;

$A$  – параметр биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$  в почве, определяемый физико-химическими свойствами почвы.

Параметр биологической доступности определяется согласно выражению

$$A = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}} \cdot \text{PNAR} = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}} \cdot \left( 1 + K_c (\text{NH}_4^+ / \text{K}^+) \cdot \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}} \right) \cdot \text{PAR} . \quad (5.4)$$

где  $\alpha_{\text{обм}}$  – равновесная доля обменной формы  $^{137}\text{Cs}$ , характеризующая фиксирующую способность почвы;

$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  – обменный потенциал селективной сорбции цезия, мэкв/кг;

$\text{PNAR}$  – калийно-аммонийное адсорбционное отношение, (ммоль/л) $^{1/2}$ ;

$K_c(\text{NH}_4^+/\text{K}^+)$  – коэффициент селективности  $\text{NH}_4^+$  по отношению к  $\text{K}^+$  при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES (Frayed Edge Sites);

$[\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$ ,  $[\text{K}^+]_{\text{в}}$  – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л;

$\text{PAR}$  – калийное адсорбционное отношение, (ммоль/л) $^{1/2}$ .

$$\text{PAR} = \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}} , \quad (5.5)$$

где  $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$  – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, ммоль/л.

При анализе биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$  в конкретных условиях выражение (5.4) может быть упрощено [283]. Так для большинства почв в почвенном растворе  $[\text{K}^+]_{\text{в}} \gg [\text{NH}_4^+]_{\text{в}}$ , тогда получаем

$$A = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}} \cdot \text{PAR} . \quad (5.6)$$

Основным недостатком математической модели [283], как и других моделей [111, 320, 335, 336], является использование  $\alpha_{\text{обм}}$  для расчета КН. Стандартной процедурой определения обменной формы  $^{137}\text{Cs}$  в почве является его экстракция раствором уксуснокислого аммония (концентрация 1 моль/л, рН = 7). Однако в природных условиях почвенные растворы с такой высокой концентрацией солей практически не встречаются. В минеральных почвах основным механизмом селективной сорбции  $^{137}\text{Cs}$  является ионный обмен  $^{137}\text{Cs}$  на  $\text{K}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  на селективных по отношению к цезию сорбционных центрах FES, расположенных в области клинообразных краев глинистых минералов типа иллита. Как известно [341], применение таких концентрированных солей может вызвать коллапс межпакетных пространств глинистых минералов, в результате

радионуклид  $^{137}\text{Cs}$ , находящийся в них, оказывается неспособным переходить в раствор. В этой связи измеряемая доля обменного  $^{137}\text{Cs}$  может быть значительно меньше, чем в реальных почвенных условиях. Поэтому использование  $\alpha_{\text{обм}}$  для прогнозирования перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растения вызывает определенные сомнения.

С другой стороны, как показано в работе [342], выделение радионуклидов с помощью центрифугирования непосредственно из почвенного раствора при 60% влажности почвы (от полной влагоемкости), что практически соответствует их влажности в природных условиях, обеспечивает высокую степень корреляции между содержанием радионуклидов в почвенном растворе и их доступностью растениям. Для устранения данных противоречий используем следующие выражения:

$$K_d^{\text{обм}} = \alpha_{\text{обм}} \cdot K_d, \quad (5.7)$$

$$\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}} = K_c (\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \cdot \frac{[\text{K}^+]_{\text{обм}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}, \quad (5.8)$$

$$K_d^{\text{обм}} = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}, \quad (5.9)$$

$$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}} = K_d^{\text{обм}} \cdot [\text{K}^+]_{\text{в}}, \quad (5.10)$$

где  $K_d$  и  $K_d^{\text{обм}}$  – коэффициент распределения и обменный коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  между твердой фазой почвы и почвенным раствором соответственно, л/кг;

$[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}$ ,  $[\text{K}^+]_{\text{обм}}$  – концентрация соответствующих катионов в твердой фазе почвы, Бк/кг, мэкв/кг;

$[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}$ ,  $[\text{K}^+]_{\text{в}}$  – концентрация соответствующих катионов в почвенном растворе, Бк/л, мэкв/л;

$K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)$  – коэффициент селективности  $\text{Cs}^+$  по отношению к  $\text{K}^+$  при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (5.6)–(5.10) получаем

$$A = \frac{1}{K_d} \cdot \frac{1}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (5.11)$$

где  $\frac{1}{K_d}$  – определяется физико-химическими процессами сорбции и десорбции  $^{137}\text{Cs}$  в твердой фазе почвы и зависит от катионного состава жидкой фазы почвы.

Выражение (5.11) можно упростить пренебрегая содержанием  $[\text{Mg}^{2+}]_в$  в почвенном растворе. Во-первых, содержание  $[\text{Mg}^{2+}]_в$  в большинстве почв составляет менее 20% от содержания  $[\text{Ca}^{2+}]_в$ , а, во-вторых, селективность  $\text{Ca}^{2+}$  при обмене на корневом обменном комплексе растений в 2–3 раза выше, чем  $\text{Mg}^{2+}$  [340]:

$$A = \frac{1}{K_d} \cdot \frac{1}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_в}}. \quad (5.12)$$

Полученное выражение (5.12) для расчета параметра миграции (биологической доступности)  $^{137}\text{Cs}$  применимо для любых концентраций калия (KCl), не вызывающих угнетение роста и развития растений.

#### 5.2.1.2 Модель миграции $^{90}\text{Sr}$ из почвы в растения.

Процессы и реакции, действующие в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор и имеющие в своей основе физико-химическую природу, определяют подвижность  $^{90}\text{Sr}$  и его потенциальную доступность для поглощения корнями растения. С регулированием на биологическом уровне связаны механизмы и процессы транспорта ионов через биологические мембраны при поглощении корнями растения [48, 337].

Согласно основным положениям модели миграции  $^{90}\text{Sr}$  при равновесных условиях коэффициент накопления  $^{90}\text{Sr}$  в растении может быть представлен следующим образом:

$$[^{90}\text{Sr}^{2+}]_р = k \frac{[^{90}\text{Sr}^{2+}]_в}{[\text{Ca}^{2+}]_в}, \quad (5.13)$$

где  $[^{90}\text{Sr}^{2+}]_р$  – концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в растении, Бк/кг;

$k$  – коэффициент пропорциональности между  $^{90}\text{Sr}$ , поглощенным растением, и его долей в корневом обменном комплексе, характеризующий эффективность переноса  $^{90}\text{Sr}$  через мембрану растительной клетки;

$[^{90}\text{Sr}^{2+}]_в$  – концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в почвенном растворе, Бк/л;

$[\text{Ca}^{2+}]_в$  – концентрация катионов кальция в почвенном растворе, мэкв/л.

Закрепление и распределение  $^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе почвы в основном определяется закономерностями поведения его химического макроаналога – ста-

бильного кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), что позволяет определить отношение  $\frac{[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{в}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}$ , исходя из ионообменного равновесия, в соответствии с выражением

$$\frac{[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{обм}}}{[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{в}}} = K_c ({}^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}, \quad (5.14)$$

где  $[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{обм}}$  – концентрация обменных катионов  ${}^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе почвы, Бк/кг;

$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}$  – концентрация обменных катионов кальция в твердой фазе почвы, мэкв/кг;

$K_c({}^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$  – коэффициент селективности обмена для пары катионов стронций – кальций в твердой фазе почвы.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (5.13) и (5.14) получаем

$$[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{п}} = k \frac{[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{обм}}}{K_c ({}^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot [\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}}. \quad (5.15)$$

Концентрация обменного  ${}^{90}\text{Sr}$  в почве может быть выражена через его валовую концентрацию следующим образом:

$$[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{обм}} = \alpha_{\text{обм}} \cdot [{}^{90}\text{Sr}], \quad (5.16)$$

где  $[{}^{90}\text{Sr}]$  – валовая концентрация  ${}^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе почвы, Бк/кг;

$\alpha_{\text{обм}}$  – доля обменного  ${}^{90}\text{Sr}$  в почве, %.

С учетом приведенного выражения (5.16) выражение (5.15) может быть представлено следующим образом:

$$[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{п}} = k \frac{\alpha_{\text{обм}}}{K_c ({}^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+})} \cdot \frac{[{}^{90}\text{Sr}]}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}}. \quad (5.17)$$

Для описания перехода  ${}^{90}\text{Sr}$  в системе почва – растение используют коэффициент накопления [24], который определяется согласно формуле

$$\text{КН} = \frac{[{}^{90}\text{Sr}^{2+}]_{\text{п}}}{[{}^{90}\text{Sr}]}. \quad (5.18)$$

Следовательно, с учетом выражений (5.17) и (5.18) параметр миграции можно определить согласно выражению

$$A = \frac{\alpha_{\text{обм}}}{K_c (^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+})} \cdot \frac{1}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}} \quad (5.19)$$

Полученное выражение (5.19) дает возможность прогнозировать степень загрязнения растений  $^{90}\text{Sr}$  при изменении уровня загрязнения почвы данным радионуклидом, что имеет важное практическое значение, как для контроля процесса миграции  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – растение, так и в случае возможных аварийных выбросов радионуклидов на АЭС.

Разработанные автором диссертации модели миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растение, позволяют учесть процессы трансформации форм нахождения радионуклидов в почве, сорбцию-десорбцию в системе почва – почвенный раствор, включая селективную сорбцию для  $^{137}\text{Cs}$ , ионный обмен в системе почвенный раствор – корневой обменный комплекс и миграцию радионуклидов через оболочку корневой клетки. На основе разработанных моделей для  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  определен параметр миграции (биологической доступности), являющийся комбинацией физико-химических характеристик почвы. Параметр миграции (биологической доступности) прямо пропорционален величине коэффициента накопления определенного радионуклида в растении.

Достоинством разработанных моделей является малое число показателей, которые имеют ясный физический смысл и могут быть определены с использованием существующих стандартных физико-химических методов.

### **5.3 Физико-химическое обоснование применения сорбентов для реабилитации почв, загрязненных $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ (на примере местного природного сырья и отходов химических производств)**

Присутствие в почве техногенных радионуклидов (в ультрамалых количествах) обуславливает специфику их поведения и дальнейшей миграции в почвах. Известно, что внесение в почву известковых материалов и калийсодержащих веществ и влажность почвы оказывают значительное влияние на концентрацию и соотношение ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в почвенном растворе. Оптимальное соотношение ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в почве, с одной стороны, способствует получению высоких урожаев сельскохозяйственных культур, а с другой – обеспечивает условия по снижению миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы, загрязненной данными радионуклидами, в растения. Почвенный раствор активно участвует в перераспределении радионуклидов в системе почва – почвенный раствор – растение.

Миграция радионуклидов из почвы в растения определяется суперпозицией двух различных процессов:

1) физико-химические, которые определяются сорбционной способностью почвы по отношению к каждому радионуклиду и концентрацией основных ионов почвенного раствора, конкурирующих за сорбционные места;

2) биологические (физиологические), связанные с сорбцией радионуклидов корневым обменным комплексом и их переносом через мембрану растительной клетки.

Состав почвенного раствора существенно влияет на протекание в почве вышеназванных и других химических процессов.

Согласно выражению, полученному из модели миграции  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва – растение, параметр миграции ( $A$ )  $^{137}\text{Cs}$  (биологической доступности) в почве определяется по формуле

$$A = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]}{[\text{K}^+]_B} \cdot \frac{[\text{K}^+]_B}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_B + [\text{Mg}^{2+}]_B}}. \quad (5.20)$$

Изменение содержания  $^{137}\text{Cs}$  в почвенном растворе обусловлено неселективной и селективной сорбциями ППК. При заполнении ЕКО  $\text{Ca}^{2+}$  происходит вытеснение  $^{137}\text{Cs}$  с неселективных мест сорбции на селективные. Как показано в ряде работ [60, 110, 202, 203, 215, 220] емкость селективных сорбционных мест (FES) составляет в среднем  $4 \pm 2\%$  от ЕКО, но играет исключительно важную роль в сорбции  $^{137}\text{Cs}$ .

Анализ выражения (5.19) показывает, что минимальное соотношение  $^{137}\text{Cs}^+ / \text{K}^+$  достигается при насыщении ЕКО  $\text{Ca}^{2+}$ , а селективной емкости FES –  $\text{K}^+$ . Катионы  $\text{Ca}^{2+}$  согласно теории селективной сорбции [60, 220] не способны занимать селективные сорбционные места (FES). В связи с чем, согласно ионообменному процессу  $\text{Cs}^+ + \text{K}^+ - \text{FES} \leftrightarrow \text{Cs}^+ - \text{FES} + \text{K}^+$ , можно записать:

$$\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[\text{Cs}^+]_B} = K_c (\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \cdot \frac{[\text{K}^+]_{\text{обм}}}{[\text{K}^+]_B}. \quad (5.21)$$

$$[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}} = \alpha_{\text{обм}} [^{137}\text{Cs}]. \quad (5.22)$$

$$\text{FES} = [\text{K}^+]_{\text{обм}}. \quad (5.23)$$

После соответствующих преобразований получаем

$$\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_B}{[\text{K}^+]_B} = \frac{\alpha_{\text{обм}} [^{137}\text{Cs}]}{K_c (\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \cdot \text{FES}}. \quad (5.24)$$

Анализ выражений (5.20) и (5.24) показывает, что возможность снижения миграции  $^{137}\text{Cs}$  в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор – растение путем внесения дополнительных количеств извести и калийсодержащих веществ ( $\text{KCl}$ ) в хорошо обеспеченные  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  почвы не дает положительного результата, что подтверждается экспериментальными данными ряда работ [54, 87].

Между использованием в реабилитационных целях природных сорбентов радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  и применением обычных химических веществ (доломитовая мука,  $\text{KCl}$ ) существуют принципиальные различия по механизмам воздействия и сопутствующим эффектам их влияния на почву и растения.

В работах [111, 343] показано, что обогащение легких по гранулометрическому составу песчаных и супесчаных почв белорусского Полесья, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  в результате аварии на Чернобыльской АЭС цеолитами и глинами, выявило неоднозначный характер воздействия данных мелиорантов на накопление  $^{137}\text{Cs}$  в растениях. Недооценка механизма взаимодействия алюмосиликатов с ионами  $^{137}\text{Cs}$  и факторов, влияющих на данный процесс, отразилась на результатах практического применения алюмосиликатов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв [343].

Для кислых дерново-подзолистых почв, загрязненных  $^{90}\text{Sr}$ , традиционным путем их реабилитации, т. е. снижения уровня его миграции в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор – растение, является известкование при условии обеспеченности почв калием для нормального роста и развития растений.

В пункте 5.2.1.2 настоящей работы получено выражение (5.17) для расчета КН. Для удобства анализа преобразуем выражение (5.17), используя соотношение

$$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}} = \beta \cdot \text{ЕКО}. \quad (5.25)$$

где ЕКО – емкость катионного обмена, мг-экв/кг;

$\beta$  – доля заполнения обменным кальцием емкости катионного обмена почвы.

В результате получаем

$$\text{КН} = k \frac{\alpha_{\text{обм}}}{K_c(^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+})} \cdot \frac{[^{90}\text{Sr}]}{\beta \cdot \text{ЕКО}}. \quad (5.26)$$

Миграцию  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – растение после насыщения емкости катионного обмена почвы  $\text{Ca}^{2+}$  в результате известкования ( $\text{ЕКО} \approx [\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}$ ,  $\beta \approx 1$ ) можно определить с помощью выражения



$$KH = k \frac{\alpha_{\text{обм}} \cdot [^{90}\text{Sr}]}{K_c(^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}}. \quad (5.27)$$

Анализ выражения (5.27) показывает, что возможность снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор – растение путем известкования кислых почв небеспределельна, а ограничена ЕКО почвы, что подтверждается практикой [326, 328, 344].

Полученное выражение (5.27) позволяет выйти на новые практические возможности, учет которых целесообразно использовать для дальнейшего снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения на произвесткованных почвах, которые уже имеют оптимальную кислотность. Так согласно выражению (5.27) КН при определенной плотности загрязнения  $^{90}\text{Sr}$  почвы зависит от обратной величины  $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}$ . Поэтому дальнейшее снижение миграции  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения на почвах с оптимальным уровнем кислотности возможно только путем изменения их сорбционных характеристик за счет внесения сорбентов с высокими значениями величины  $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}$ .

По аналогии с  $^{137}\text{Cs}$  произведение  $K_c(\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \cdot \text{FES}$ , называемое обменным потенциалом связывания радиоцезия [60, 220, 269, 283], для  $^{90}\text{Sr}$  величину  $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+} / \text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}$  обозначим как потенциал сорбции ( $SP$ ) радиостронция [54].

Обозначим обменный потенциал связывания радиоцезия и потенциал сорбции радиостронция через  $SP$ , тогда КН можно определить следующим образом:

$$KH \cong \frac{[PH]}{SP}, \quad (5.28)$$

где  $[PH]$  – валовое содержание радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в почве, Бк/кг.

С учетом экономически обоснованной дозы внесения сорбентов в произвесткованные почвы (в количестве 1–4 мас. %) для получения снижения КН (ориентировочно в 2 раза) потенциал сорбции сорбента по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  может быть оценен с помощью выражения (5.28).

Изменение потенциала сорбции почвы по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  после внесения в нее сорбента можно рассчитать на основе правила аддитивности:

$$SP(\text{п} + \text{с}) = SP(\text{с}) \cdot \frac{m_{\text{с}}}{m_{\text{п}}} + SP(\text{п}), \quad (5.29)$$

где  $SP(\text{с})$ ,  $SP(\text{п})$  и  $SP(\text{п} + \text{с})$  – потенциал сорбции сорбента, почвы и почвы с внесенным сорбентом соответственно, мэкв/кг;

$m_c, m_{\text{п}}$  – масса сорбента и почвы, кг.

Так для дозы сорбента в количестве 1 % из выражений (5.28) и (5.29) после несложных преобразований получаем соотношение:

$$\frac{SP(c)}{SP(\text{п})} \approx 100 \text{ раз.} \quad (5.30)$$

Из приведенного выше обоснования возможности применения сорбентов для реабилитации почв, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$ , следует, что дальнейшее снижение миграции  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  из почвы, насыщенной  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , в растения возможно только путем изменения ее сорбционных свойств, следовательно в почву необходимо вносить сорбенты с высокими значениями потенциала сорбции ( $SP$ ), определяемого произведением величин  $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$  и ЕКО для  $^{90}\text{Sr}$  и  $K_c(\text{Cs}^+/\text{K}^+)$  и FES для  $^{137}\text{Cs}$ . Для эффективного снижения миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в растения в два раза на произвесткованной почве, насыщенной  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , необходимо, чтобы отношение потенциалов сорбции сорбента и почвы с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в количестве 1–4 мас. % в почву составляло не менее чем 25 раз.

Следует отметить, что сочетание физического (фрезерование, дискование, обычная вспашка и заглубление загрязненного слоя) и химического (внесение кальция и кальцийсодержащих веществ) методов, традиционно используемых в земледелии, которые нашли применение в качестве контрмеры, способствующей снижению накопления радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  в растениях, поскольку они изменяют сорбционное и ионное равновесие в почве, увеличивают концентрацию конкурирующих ионов, одновременно обеспечивая более благоприятные условия для развития растений. Внедрение данной контрмеры на первом этапе минимизации последствий аварии на Чернобыльской АЭС позволило примерно в 2,2 раза уменьшить поступление  $^{137}\text{Cs}$  в продукцию растениеводства на загрязненных территориях Беларуси и России [345].

В настоящее время на фоне стабилизации радиологической ситуации в агропромышленном комплексе республики и регионах, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС, эффективность контрмеры (физический и химический методы, применяемые в целях получения сельскохозяйственной продукции, отвечающей действующим нормативам) значительно снизилась, что обусловлено потенциальной возможностью данных методов. Вместе с тем задача по обеспечению постоянного снижения накопления радионуклидов в сельскохозяйственной продукции сохраняется даже в случае, когда их содержание соответствует принятым нормативным документам, так как способствует снижению коллективной дозы облучения населения республики [345].

Для дальнейшего снижения миграции  $^{137}\text{Cs}$  или  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения, как следует из разработанных моделей, необходимо использовать сорбенты, для которых отношение потенциалов сорбции сорбента и почвы должно быть не менее 25 раз. Такими с учетом масштабов аварии на Чернобыльской АЭС, экологических показателей и соотношения цена / эффективность могут быть сорбенты на основе местного природного сырья и отходов химических производств.

В третьей главе диссертации (таблица 3.6) приведена характеристика состава ОМС 1-1 с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами на основе кремнеземистого сапропеля (природное сырье) с добавкой нейтрализованного гидролизного лигнина и глинисто-солевого шлама, которые классифицируются как отходы химических производств. Сорбционные показатели сорбента ОМС 1-1 в отношении радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  имеют следующие значения:  $\text{RIP}(\text{K}) = 1570 \pm 120$  мг-экв/кг,  $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}} = 502 \pm 47$  мг-экв/кг,  $\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs}) = 32,0 \pm 1,9$  % и  $\text{ЕКО} = 718 \pm 72$  мг-экв/кг,  $\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr}) = 38,9 \pm 2,2$  %. Значение сорбционных показателей сорбента ОМС 1-1 в отношении радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  позволяет прогнозировать эффективность его применения для реабилитации песчаных и супесчаных почв с  $\text{RIP}(\text{K})$  до 100 мг-экв/кг и  $\text{ЕКО}$  до 100 ммоль/кг.

#### **5.4 Объекты и методы исследований**

Принимая во внимание, что по совокупности физико-химических и сорбционных свойств органоминеральные сорбенты на основе местного природного сырья и отходов химических производств обладают оптимальными свойствами и могут быть использованы в качестве сорбентов радионуклидов, в данной работе выполнены исследования по оценке эффективности их применения для реабилитации дерново-подзолистых почв республики. Объектами исследований являлись дерново-подзолистые почвы (таблица 4.1), сапропели различного типологического состава (таблицы 2.5 и 2.8) и органоминеральные сорбенты на основе природного сырья и промышленных отходов (таблица 3.6).

Для изучения эффективности применения сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов использованы образцы дерново-подзолистых почв, характеристика которых приведена в таблице 4.1. Как видно из таблицы 4.1, исследуемые образцы почв представлены, в основном, дерново-подзолистыми песчаными и супесчаными почвами, которые являются наиболее распространенными типами в Гомельской и Брестской областях республики [23, 24, 302].

С учетом результатов физико-химических исследований образцов ОМС в качестве лабораторных образцов для проведения дальнейших исследований

выбран образец ОМС 1-1. Исследование физико-химических и сорбционных свойств образцов почв и почв с внесенными ОМС выполнено по методикам, описанным ранее (главы 2 и 3). Краткая характеристика образцов органоминеральных сорбентов приведена в таблице 3.6, а физико-химических свойств дерново-подзолистых почв – в таблицах 4.2–4.4.

***Методы оценки эффективности применения сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов (Лювенский католический университет, Бельгия).***

Изучение физико-химических и сорбционных свойств образцов дерново-подзолистых почв, сапропелей различного типологического состава и почв с внесенными сапропелями (включая определение эффективности их внесения) проводили по известным и специальным методикам, которые описаны в литературе [54, 60, 117, 203, 220] и главе 4 (подраздел 4.1.1). Схема проведения экспериментов по оценке эффективности внесения сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Схема проведения экспериментов по оценке эффективности применения сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов

Шифр сапропеля	Доза внесения, %, вес.	Шифр почвы	Радионуклид	Варианты опытов
2Л	0, 1, 2, 4	ДПП-3	$^{85}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$	1
2Л	0, 1, 2, 4	ДПП-4	$^{85}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$	1
2Л	0, 1, 2, 4	ДПСГ-М	$^{85}\text{Sr}$ , $^{137}\text{Cs}$	1
3Д	0, 2, 4	ДПП-1	$^{137}\text{Cs}$	2
3Д	0, 2, 4	ДПП-2	$^{137}\text{Cs}$	2

Как следует из данных таблицы 5.1, в отношении радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  исследования выполнены с использованием 2 образцов сапропелей: органического (образец 2Л, оз. Лочинское) и кремнеземистого (образец 3Д, оз. Добеевское), характеризующихся наиболее низким и наиболее высоким значениями  $\text{RIP}^{\text{FES}}$  соответственно, и для исследований были взяты все образцы дерново-подзолистых почв. При этом органический сапропель (образец 2Л) вносился в дозах 1, 2 и 4% в образцы почв ДПП-3, ДПП-4 и ДПСГ-М, а образец кремнеземистого сапропеля (3Д) – в дозах 2 и 4% в почвы ДПП-1 и ДПП-2.

Исследования по оценке эффективности использования сапропелей в качестве сорбентов радионуклида  $^{85}\text{Sr}$  выполнены путем внесения их в почвы в дозах 1, 2 и 4% (таблица 5.1). Для исследований использовался органический сапропель (образец 2Л, оз. Лочинское), который характеризуется наиболее высоким значением ЕКО, и три образца почв с низкими значениями ЕКО (образцы

ДПП-3, ДПП-4 и ДПСГ-М). Для определения эффективности внесения дозы 2 и 4% кремнеземистого сапропеля (образец 3Д) аналогичный эксперимент выполнен с использованием образцов почв ДПП-1 и ДПП-2. В этом случае раствор помечен только радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$ .

Изучение эффективности сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов основано на измерении коэффициента распределения радионуклида в чистых и мелиорированных почвах. Использовался искусственно приготовленный раствор  $\text{KCl} + \text{CaCl}_2$  (концентрация  $\text{K}^+ = 1,057$  и  $\text{Ca}^{2+} = 4,472$  ммоль/л соответственно;  $\text{PAR} = 0,5$ ). Исследования выполнены с использованием двух типов сапропелей, имеющих наиболее высокие значения ЕКО (образец 2Л) или  $\text{RIP}^{\text{FES}}$  (образец 3Д).

Эксперименты заключались в следующем: навески образцов почв массой 5 г (образцы ДПП-3, ДПП-4 и ДПСГ-М) были взвешены на мембранах для диализа (4 параллельных опыта). К трем из четырех почвенных образцов добавлено 50, 100 или 200 мг органического сапропеля (образец 2Л), что соответствовало дозам внесения 1, 2 и 4%. Системы были диалитически уравновешены с искусственным раствором при непрерывном встряхивании и повторной замене внешнего раствора (4 замены в течение 6 дней). Соотношение почва : раствор составляло 1 : 45 кг/л. После предварительного насыщения мембраны высушены хлопчатобумажной тканью, взвешены (чтобы рассчитать точный объем внутри диализной мембраны) и помещены в полиэтиленовые сосуды, которые наполнены 0,025 л такого же раствора, помеченного  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$ . Системы встряхивались непрерывно в течение 24 ч.

Системы диалитически уравновешивались с искусственным раствором  $\text{KCl} / \text{CaCl}_2$  ( $\text{K}^+ = 1,057$ ;  $\text{Ca}^{2+} = 4,472$  ммоль/л,  $\text{PAR} = 0,5$ ) при непрерывном встряхивании и повторной замене внешнего раствора (4 замены в течение 6 дней). Соотношение в системе почва : раствор составляло 1 : 45. После насыщения и сушки взвешенные мембраны диализаторов помещались в сосуды с раствором, содержащим изотопы  $^{137}\text{Cs}$  (образец 3Д) и  $^{85}\text{Sr}$  (образец 2Л), для достижения сорбционного равновесия (24 ч). Значения  $K_d^{\text{Cs}}$  и  $K_d^{\text{Sr}}$  (л/кг) для почв рассчитывали на основе данных измерения активностей радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$  гамма-спектрометрическим методом в жидкой фазе до и после процесса сорбции радионуклидов образцами исследуемых почв и почв с внесенными сорбентами.

Эффективность внесения сапропелей в загрязненную радионуклидами почву определялась при условии тщательного перемешивания вносимых сорбентов с почвой и использовании диалитически уравновешенного искусственного почвенного раствора, который характерен для условий полевого сценария, и последующим измерением значений коэффициентов распределения для радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$  ( $K_d^{\text{Cs}}$  и  $K_d^{\text{Sr}}$ ). Данный количественный подход позволяет

определить потенциальную эффективность использования сапропелей в качестве сорбента радионуклидов при их внесении в загрязненные радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{85}\text{Sr}$  дерново-подзолистые почвы.

**Методы оценки эффективности применения ОМС в качестве сорбентов радионуклидов.** Изучение сорбционных свойств образцов почв и почв с внесенными ОМС (а также эффективности их применения) проводили по методикам, которые были использованы ранее и описаны в главах 2, 3 и 4. Для исследования влияния дозы различных по составу ОМС на сорбционные свойства почв по отношению к радиостронцию также проведены работы с радионуклидом  $^{85}\text{Sr}$ . С помощью статического лабораторного метода изучена равновесная сорбция  $^{85}\text{Sr}$  почв и почв с внесенными в них 5 или 10% ОМС при соотношении жидкой и твердой фаз 1 : 25, а также ОМС при соотношении жидкой и твердой фаз 1 : 500 и 1 : 250, что соответствовало отношению массы внесенного сорбента в почву и массе добавленной жидкой фазы.

Определение  $K_d$  проводили следующим образом. В специальные центрифужные пробирки помещали загрязненную  $^{90}\text{Sr}$  навеску образцов почв массой 2 г, а затем вносили в почву образец ОМС 1-1 в дозе 4%. После этого смесь тщательно перемешивали в течение 10 мин и добавляли в нее дистиллированную воду до 60% полной влагоемкости (ПВ) и вновь перемешивали. Затем почва и почва с внесенными в нее ОМС инкубировались при температуре  $16 \pm 1^\circ\text{C}$ . Время инкубации для почв и почв с сорбентом варьировалось в пределах 26–140 дней и 23–141 день соответственно. В этот период влажность образцов почв и почв с сорбентом ОМС 1-1 поддерживалась на уровне 60% ПВ. По истечении времени инкубации на основании экспериментальных данных рассчитывали  $K_d$   $^{90}\text{Sr}$  для образцов почв и почв с внесенным сорбентом ОМС 1-1 по формуле

$$K_d = \frac{\alpha}{\alpha_{\text{водн}}} \cdot \frac{V}{m}, \quad (5.31)$$

где  $\alpha$  и  $\alpha_{\text{водн}}$  – доля радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  в твердой и жидкой фазе от исходного содержания соответственно, %;

$V/m$  – отношение объема раствора к массе твердой фазы, мл/г.

Оценку снижения подвижности  $^{90}\text{Sr}$  в почвах ДПП-5 и ДПСГ-7 с течением времени после применения проводили на примере образца ОМС 1-1. Эффект снижения подвижности  $^{90}\text{Sr}$  в почве от времени после внесения ОМС 1-1 в дозе 4% оценивали, используя выражение (5.30).

Для исследования влияния дозы внесения оптимального состава ОМС на сорбционные свойства почв по отношению к радиостронцию были отобраны образцы двух типов почв с различными емкостями катионного обмена (ДПП-5,

ЕКО =  $86,7 \pm 16,4$  мэкв/кг и ДПСГ-7, ЕКО =  $159,9 \pm 9,4$  мэкв/кг). Проведено загрязнение почв радионуклидом  $^{90}\text{Sr}$ . Равномерность распределения  $^{90}\text{Sr}$  в почвах оценивали по результатам бета-спектрометрического анализа образцов почв. Относительное отклонение результатов измерений от средних значений, равных 251,3 Бк/г для ДПП-5 и 604,8 Бк/г для ДПСГ-7, составило 10 и 4,5% соответственно.

Для оценки влияния дозы внесения ОМС на сорбционные свойства почв определены такие сорбционные характеристики, как коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  ( $K_d$ ) и доля сорбированного  $^{90}\text{Sr}$  ( $\alpha$ ) почвами до и после внесения в них определенной дозы сорбента. Дозу внесения в почву органоминеральной композиции рассчитывали исходя из отношения (на абсолютно сухой вес):

$$D = \frac{m_c}{m_{\text{п}}} \cdot 100\% . \quad (5.32)$$

где  $m_c$  – масса сорбента, г;

$m_{\text{п}}$  – масса почвы, г.

## **5.5 Исследование эффективности применения сапропелей и органоминеральных сорбентов для реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами**

На первом этапе ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС стратегия защитных контрмер основывалась главным образом на использовании удобрений и заключалась в использовании калийных удобрений и извести. Так как благоприятный эффект от применения данных удобрений со временем снижался, проводился дальнейший поиск других типов эффективных почвенных добавок, таких, как цеолиты, глинистые минералы и сапропели.

Известно [52–54, 108–110, 117], что при внесении почвенных добавок (природные сорбенты, органические вещества, известь, сапропели и др.) в дерново-подзолистые почвы в последних происходят сложные физико-химические процессы, которые могут привести к сдвигу соотношений, макро- и микроэлементов между твердой фазой почвы и почвенным раствором, изменению pH среды почвенного раствора, что в свою очередь может вызвать изменение физико-химического состояния радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) в почве и, как следствие, привести к увеличению или снижению подвижности радионуклидов в почве.

В ряде работ [286, 296] показано, что физико-химическое состояние радионуклидов в почве, и в первую очередь количество подвижных форм, являет-

ся существенным фактором, определяющим уровень миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения. По мнению ряда ученых и научных коллективов, внесение в почву селективных по отношению к радионуклидам сорбентов и комбинированных сорбционных материалов и веществ, полученных на основе местного органического и минерального сырья, может быть весьма перспективным агрохимическим мероприятием для решения проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв [49–54, 57, 108–110, 117, 119–133, 346].

Для поиска новых видов эффективных почвенных добавок для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв республики в рамках Международного экспериментального проекта ЕСП-2 автором работы лично в лаборатории коллоидной химии Лювенского католического университета (Бельгия) были проведены исследования по изучению физико-химических и сорбционных свойств ряда образцов дерново-подзолистых почв и сапропелей различного типологического состава (1993–1994 гг.) [54, 117].

Целью данных исследований были изучение сорбционных свойств дерново-подзолистых почв и сапропелей различного типологического состава, определение эффективности их использования в качестве сорбентов радионуклидов [54, 117, 133]. Данные исследования выполнены в рамках Международного экспериментального проекта № 2 «Переход радионуклидов через наземную окружающую среду в сельскохозяйственные продукты, включая оценку агрохимических приемов» (1991–1996 гг.) [54].

В данном разделе приведены также и результаты исследований по оценке эффективности применения разработанных ОМС на изменение физико-химических свойств дерново-подзолистых почв Беларуси, которые выполнены в рамках проекта № 3189 Международного научно-технического центра [133, 329–333]. Результаты исследований физико-химических и сорбционных свойств дерново-подзолистых почв республики и оценка влияния внесения сапропелей и ОМС на изменение физико-химических свойств данных почв приведены ниже.

### **5.5.1 Исследование влияния дозы внесения сапропелей на физико-химические и сорбционные свойства дерново-подзолистых почв**

Для проведения оценки эффективности применения сапропелей в качестве сорбентов радионуклидов были проведены исследования физико-химических и сорбционных свойств ряда образцов дерново-подзолистых почв (таблица 5.2).



Таблица 5.2 – Физико-химическая характеристика образцов почв

Шифр образца	Наименование показателей			
	ЕКО, мг-экв/кг	pH <sub>KCl</sub>	RIP <sup>FES</sup> , ммоль/кг	<sup>137</sup> Cs <sub>фикс</sub> , %
ДПП-1	56,0	5,3	140	21
ДПП-2	61,0	5,1	230	25
ДПП-3	20,2	6,0	810	13
ДПП-4	23,9	6,1	710	13
ДПСГ-М	17,6	5,6	211	12

Как видно из таблицы 5.2, исследуемые образцы почв характеризуются очень низкими значениями ЕКО (за исключением образцов почв ДПП-1 и ДПП-2) и составляют 17,6–61 мг-экв/кг. Потенциал перехвата радиоцезия (RIP<sup>FES</sup>) для вышеприведенных образцов колеблется в пределах 140–810 ммоль/кг. Степень фиксации цезия для исследуемых образцов почв составляет лишь 12–25%.

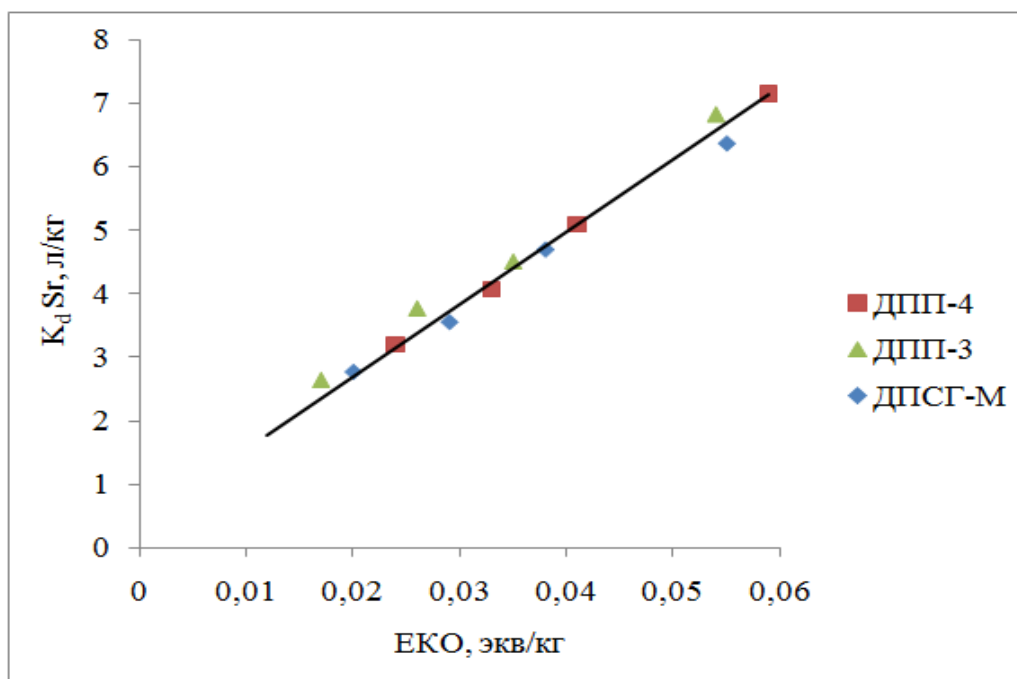
В отношении радионуклида <sup>85</sup>Sr лабораторные опыты выполнены с органическим сапропелем (образец 2Л), имеющим наиболее высокое значение ЕКО и двумя образцами дерново-подзолистых почв Беларуси (ДПП-3, ДПП-4) и образцом почв ДПСГ-М (г. Моль, Бельгия), с использованием следующих доз сапропеля – 1, 2 и 4%.

Результаты исследований по изучению эффективности внесения органического сапропеля в дерново-подзолистые почвы представлены на рисунке 5.2.

Результаты, представленные на рисунке 5.2, свидетельствуют об изменении  $K_d^{85Sr}$  по отношению к «общим» значениям ЕКО исследуемых систем, как полученным на основе внесения доз органического сапропеля, так и соответствующих значений ЕКО. Как видно из рисунка 5.2, в результате внесения в дерново-подзолистые почвы органического сапропеля (образец 2Л, оз. Лочинское) имеет место положительный эффект от внесения данного типа сапропеля, и с увеличением значений ЕКО наблюдается увеличение значений  $K_d^{85Sr}$  согласно линейной зависимости.

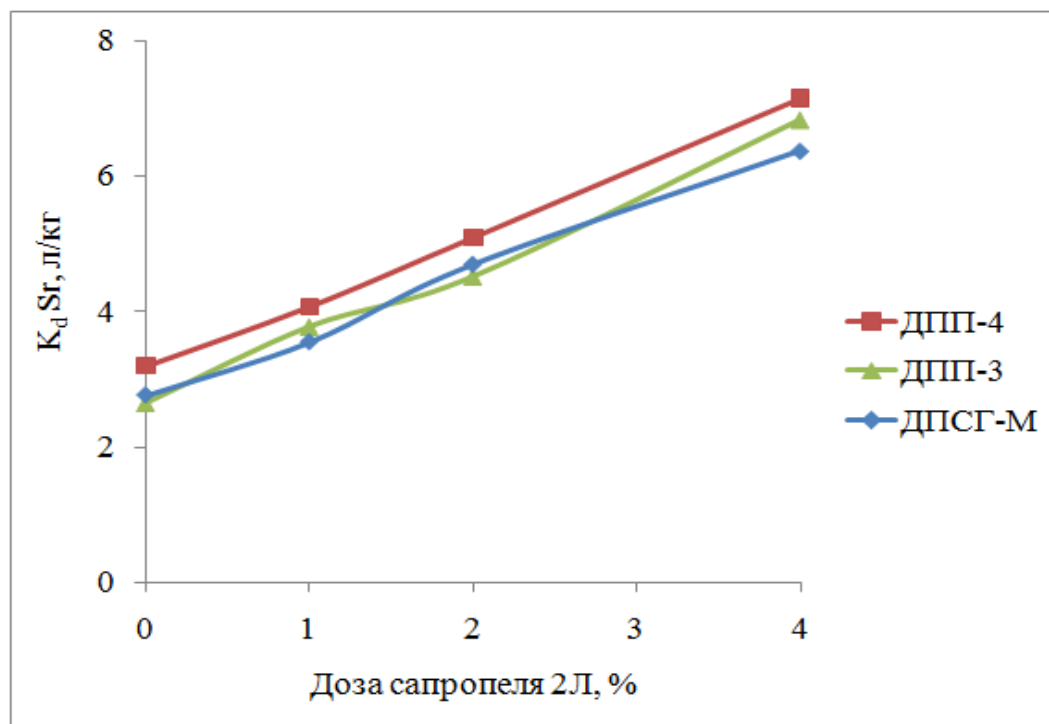
Результаты исследований могут быть представлены в виде уравнения линейной регрессии:

$$K_d^{85Sr} = 0,473 + 112,3 \cdot \text{ЕКО}, \quad r^2 = 0,970. \quad (5.33)$$



**Рисунок 5.2 – Влияние емкости катионного обмена исследуемых почв при внесении органического сапропеля (2Л) на  $K_d$  для  $^{85}\text{Sr}$**

Проведены исследования по оценке эффективности внесения органического сапропеля на изменение коэффициента распределения ( $K_d$ ) для радионуклида  $^{85}\text{Sr}$ . Результаты исследований представлены на рисунке 5.3.



**Рисунок 5.3 – Влияние внесения дозы органического сапропеля (2Л) на коэффициент распределения ( $K_d$ ) для  $^{85}\text{Sr}$**

Как видно из рисунка 5.3, коэффициент распределения ( $K_d^{Sr}$ ) для образцов исследуемых почв увеличивается пропорционально величине дозы внесения органического сапропеля (образец 2Л). Имеющее место увеличение значений коэффициента распределения в образцах исследуемых почв является вполне закономерным, если учесть, что ЕКО исследуемых почв также повышается при добавлении сапропеля в почвы пропорционально дозам внесения органического сапропеля (рисунок 5.2).

Результаты влияния внесения органического и кремнеземистого сапропелей на коэффициент распределения  $^{137}Cs$  для образцов исследуемых почв приведены на рисунках 5.4 и 5.5.

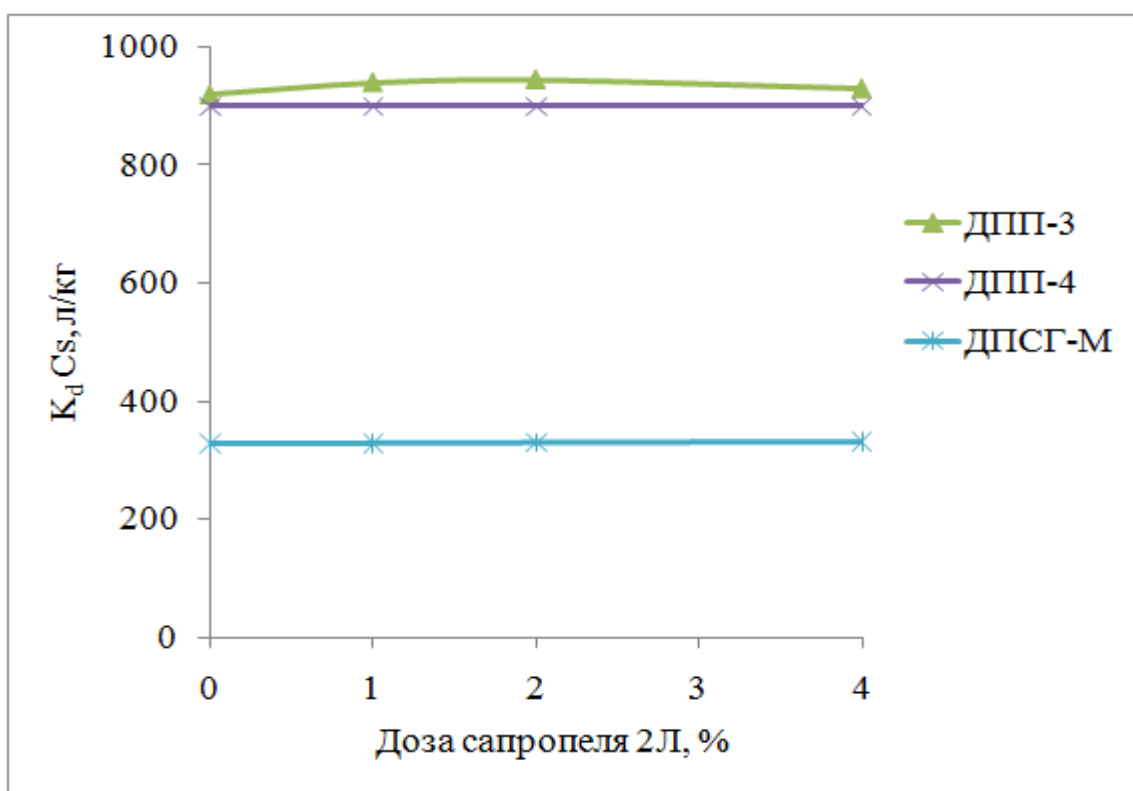
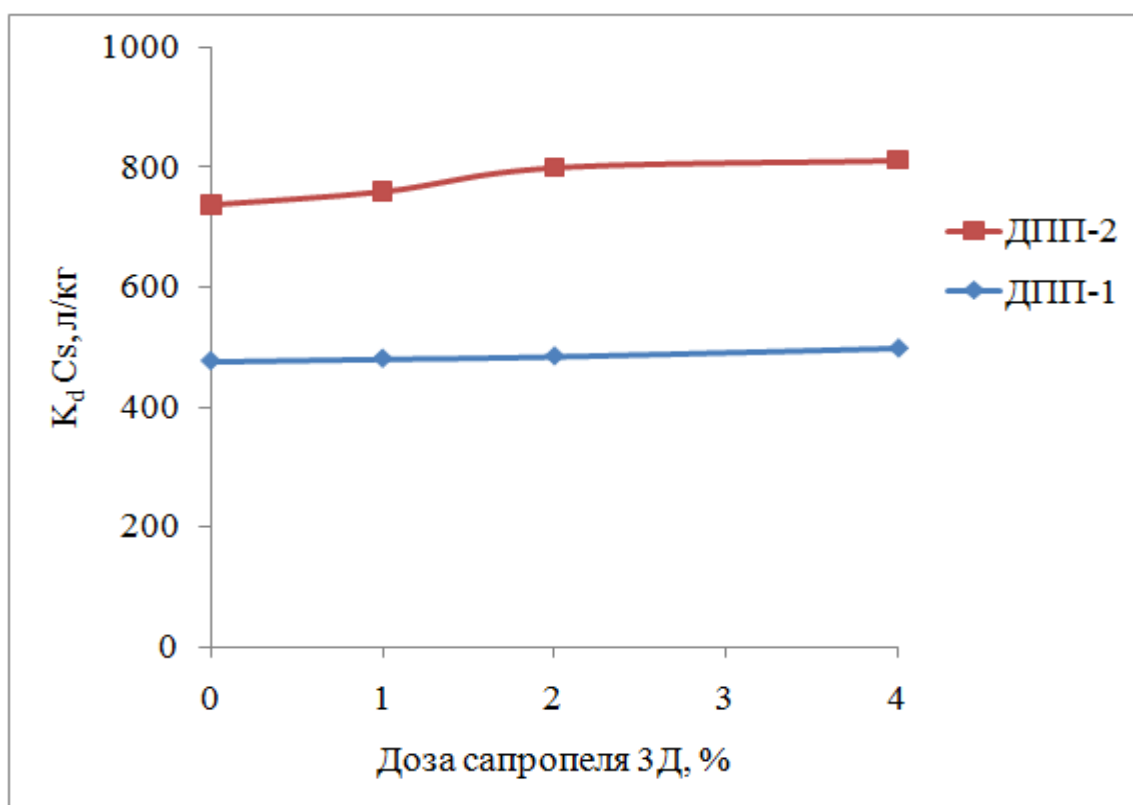


Рисунок 5.4 – Влияние внесения органического сапропеля (2Л) на коэффициент распределения  $^{137}Cs$  в почвах



**Рисунок 5.5 – Влияние внесения кремнеземистого сапропеля (3Д) на коэффициент распределения  $^{137}\text{Cs}$  в почвах**

Как видно из представленных данных, значения  $K_d^{137\text{Cs}}$  находятся в области 300–5000 л/кг, т. е. в пределах одного порядка по величине, как и ожидалось на основании рассчитанных значений  $\text{RIP}^{\text{FES}}$ . В среднем коэффициент корреляции экспериментальных и расчетных значений составляет  $0,91 \pm 0,12$  ( $n = 6$ ). Данное соотношение характерно для большого числа почв и донных отложений, и поэтому можно констатировать, что распределение радиоцезия в системе твердое тело – жидкость в сапропелях определяется воздействием FES, т. е. аналогичным образом, как и для образцов дерново-подзолистых почв.

Как видно из рисунка 5.5, незначительное повышение  $K_d^{\text{Cs}}$  (на 2–7%) наблюдалось в случае применения кремнеземистого сапропеля (образец 3Д) при дозах 2–4%. Что касается органического сапропеля (образец 2Л), то при его внесении не наблюдалось повышения значений  $K_d^{\text{Cs}}$ . Отсутствие положительного эффекта при внесении органического сапропеля в почву связано с тем, что сорбция  $^{137}\text{Cs}$  происходит главным образом на селективных сорбционных местах (FES) глинистых минералов, что подтверждено многочисленными исследованиями [127, 129, 131, 157, 215, 216, 220, 245].

Приведенные результаты (рисунки 5.4 и 5.5) свидетельствуют, что при внесении органического сапропеля (образец 2Л, оз. Лочинское) среднее значение наблюдаемого эффекта (при дозе от 1 до 4%) равно  $1,03 \pm 0,01$  ( $n=9$ ), то есть

не наблюдается никакого эффекта, как можно было бы ожидать на основании низкого значения  $RIP^{FES}$  для органического сапропеля (образец 2Л, оз. Лочинское). В случае образцов кремнеземистого сапропеля (образец 3Д, оз. Добеевское), имеющего высокое значение  $RIP^{FES}$ , улучшения не наблюдалось: среднее значение эффекта от внесения 2% дозы составило только лишь 2 и 7% для внесённой 4% дозы. Следовательно, нет оснований ожидать значительного эффекта в улучшении адсорбции цезия при внесении данного типа сапропеля в загрязнённые радионуклидами почвы.

Результаты, представленные на рисунках 5.4 и 5.5, показывают соотношения экспериментальных значений  $K_d^{137Cs}$  для почв с внесёнными сапропелями и без их внесения (для доз внесения сорбентов, изменяющихся в пределах 1–4%).

В результате проведенных исследований установлено, что распределение радионуклидов  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  в системе твердое тело – жидкость для сапропелей подчиняется закономерностям их распределения в почвах, и экспериментальные значения  $K_d$  могут быть количественно интерпретированы на основе параметров, которым подчиняется распределение радионуклидов в системе твердое тело – жидкость.

Следует заключить, что для того, чтобы внесение сапропелей в качестве почвенной добавки было эффективной контрмерой и работающей при приемлемых дозах внесения (от 1 до 4%), ее способность к адсорбции радионуклидов должна превышать таковую для загрязнённых радионуклидами почв на величину не менее чем 2 порядка. В этой связи, внесение в почву сапропелей, характеризующихся величинами  $RIP^{FES}$  и фиксации цезия того же порядка, что и значения для почв, подлежащих реабилитации, предположительно не будет оказывать существенного влияния на изменение значений  $K_d^{Cs}$ .

### **5.5.2 Исследования влияния дозы внесения органоминеральных сорбентов на изменение физико-химических и сорбционных свойств дерново-подзолистых почв**

В подразделе 4.1.4 (глава 4) на основании критического анализа различных моделей перехода радионуклидов из почвы в растения и выбора достоверных литературных данных показано, что к основным свойствам почв, которые оказывают влияние на переход радионуклидов  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  в растения, относятся следующие: катионный состав почвенного раствора, обменная форма радионуклида, коэффициент распределения радионуклидов между твердой и жидкой фазой почвы, потенциал связывания радиоцезия  $(RIP)_{обм}$  и емкость катионного обмена (ЕКО).

В качестве объектов исследований были использованы 4 образца дерново-подзолистой почвы различного гранулометрического состава (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8), которые являются наиболее распространенными в загрязненных после аварии на Чернобыльской АЭС областях Беларуси. Характеристика физико-химических свойств исследуемых дерново-подзолистых почв приведена в таблицах 4.2–4.4.

Оценку влияния органоминерального сорбента (ОМС 1-1) на физико-химические свойства почв (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8), а также на переход радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из данных образцов почв в растения в вегетационных опытах проводили путем внесения различных доз данного сорбента в исследуемые типы почв.

**Катионный состав жидкой фазы почв.** Почвенные растворы играют важную роль в миграции радионуклидов. Лизиметрические (гравитационные) воды, транзитом проходя через почвенный горизонт, вносят определенный вклад в пространственное перераспределение радионуклидов в почве. Однако ведущим звеном их миграции являются поровые растворы. Именно в них осуществляется первичная аккумуляция подвижных форм радионуклидов, содержание которых далеко не всегда соответствует их запасу в почве. Поведение радионуклидов в системе почва – растение определяется содержанием катионов, конкурирующих за места на FES (для  $^{137}\text{Cs}$ ), емкостью катионного обмена (для  $^{90}\text{Sr}$ ) в корневом обменном комплексе [43, 214, 217, 220, 245, 284, 286].

Концентрации основных макрокатионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) определяли в водной вытяжке при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 5. Состав водной вытяжки условно принимали за состав почвенного раствора.

В таблице 5.3 приведены значения водной вытяжки для образцов дерново-подзолистых почв до и после внесения ОМС 1-1 в различных дозах. Об изменении концентраций основных макрокатионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) в водной вытяжке дерново-подзолистых почв (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8) после внесения в эти почвы различных доз ОМС 1-1 можно судить по данным, приведенным в таблице 5.3.

Катионный состав водной вытяжки характеризовали через PAR:

$$\text{PAR} = \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}} + [\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (5.34)$$

где  $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]_{\text{в}}$  – концентрация катионов калия, магния и кальция в водной вытяжке, мг-экв/л.

Таблица 5.3 – Состав водной вытяжки дерново-подзолистых почв до и после внесения ОМС 1-1 в различных дозах (на абсолютно сухой вес)

Шифр образца	Доза внесения, %	Содержание водорастворимых катионов в образцах почв после внесения ОМС, мг-экв/кг				
		Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	РАР, (ммоль) <sup>1/2</sup>
ДПП-5	–	0,30 ± 0,04	0,07 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,02 ± 0,01	0,03
ДПП-5	1	0,42 ± 0,07	0,14 ± 0,03	0,15 ± 0,03	0,06 ± 0,02	0,11
ДПП-5	2	0,64 ± 0,08	0,18 ± 0,04	0,22 ± 0,04	0,12 ± 0,03	0,19
ДПП-5	4	0,86 ± 0,09	0,37 ± 0,06	0,34 ± 0,05	0,18 ± 0,04	0,23
ДПС-6	–	0,50 ± 0,09	0,11 ± 0,02	0,07 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,18
ДПС-6	1	0,72 ± 0,12	0,20 ± 0,05	0,16 ± 0,04	0,18 ± 0,04	0,26
ДПС-6	2	0,90 ± 0,16	0,27 ± 0,06	0,21 ± 0,05	0,23 ± 0,05	0,30
ДПС-6	4	1,22 ± 0,20	0,46 ± 0,09	0,38 ± 0,08	0,29 ± 0,06	0,32
ДПСГ-7	–	0,80 ± 0,11	0,12 ± 0,02	0,05 ± 0,01	0,15 ± 0,02	0,22
ДПСГ-7	1	0,96 ± 0,17	0,21 ± 0,04	0,22 ± 0,05	0,22 ± 0,05	0,29
ДПСГ-7	2	1,04 ± 0,19	0,29 ± 0,06	0,41 ± 0,09	0,30 ± 0,07	0,37
ДПСГ-7	4	1,56 ± 0,24	0,46 ± 0,16	0,56 ± 0,12	0,38 ± 0,09	0,38
ДПСГ-8	–	2,30 ± 0,21	0,43 ± 0,12	0,12 ± 0,04	0,35 ± 0,07	0,30
ДПСГ-8	1	2,41 ± 0,27	0,47 ± 0,15	0,22 ± 0,06	0,40 ± 0,09	0,33
ДПСГ-8	2	2,56 ± 0,31	0,51 ± 0,14	0,30 ± 0,07	0,44 ± 0,10	0,36
ДПСГ-8	4	2,75 ± 0,36	0,62 ± 0,16	0,47 ± 0,09	0,52 ± 0,13	0,40

Анализ данных таблицы 5.3 показывает, что наибольшее изменение в водной вытяжке дерново-подзолистых почв (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8) после внесения в данные почвы доз ОМС 1-1 в количестве 1–4 мас. % произошло в почве (ДПП-5), где различие максимальной и минимальной величин РАР составляет соответственно 7,7 раз. Менее значимые изменения РАР наблюдаются в дерново-подзолистых почвах (ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8), в которых различие максимальной и минимальной величин РАР составляет 1,8; 1,7 и 1,3 раза.

**Показатели подвижности и биологической доступности радионуклидов в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор.** Основным показателем, характеризующим распределение радионуклидов между твердой и жидкой фазами почвы является коэффициент распределения ( $K_d$ ), представляющий собой отношение равновесной концентрации радионуклида в твердой фазе к его концентрации в почвенном растворе [49, 54, 214, 217, 283].

Сорбция (фиксация) радионуклидов почвами является весьма сложным химическим процессом, происходящим во времени. Скорость сорбции и фиксации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвах зависит как от их физико-химических свойств радионуклидов так и от свойств самих почв (кислотность почвенного раствора, емкость катионного обмена и состав обменных катионов, содержание органического вещества, гранулометрический и минералогический состав). Процессы сорбции и фиксации радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и определяют их подвижность в почве.

Метод внесения агроメリорантов, направленный на снижение поступления  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в растения, базируется на изменении физико-химических свойств почвы (кислотность, емкость катионного обмена, содержание конкурирующих катионов и т.д.). Как свидетельствуют результаты многочисленных исследований [21, 49, 50, 52, 54, 78, 347–349], физико-химические свойства почв в значительной степени определяют варибельность форм радионуклидов и их биологическую доступность растениям.

Агрегированный показатель RIP является величиной потенциальной способности почв сорбировать и удерживать  $^{137}\text{Cs}$ , что позволяет использовать его, с одной стороны, для физико-химической характеристики почв по их устойчивости к радиоактивному загрязнению, а с другой – для моделирования и прогнозирования миграции радионуклидов из почвы в растения.

В качестве показателей биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  для растений в системе почва – почвенный раствор использовали соотношение величин

$$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}} \text{ и } \frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}} \quad [296].$$

С учетом перечисленных выше обстоятельств и были проведены лабораторные исследования по оценке влияния различных доз ОМС 1-1 на показатели подвижности и биологической доступности радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – почвенный раствор для исследуемых образцов дерново-подзолистых почв.

В таблицах 5.4 и 5.5 приведены значения показателей подвижности и биологической доступности радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – почвенный раствор до и после внесения различных доз органоминерального сорбента (ОМС 1-1) в дерново-подзолистые почвы (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8).



Таблица 5.4 – Показатели подвижности и биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва – почвенный раствор для дерново-подзолистых почв

Шифр образца	Доза внесения, %	Наименование показателей				
		Обменная форма $\alpha_{\text{обм}}, \%$	$K_d^{\text{обм}}(^{137}\text{Cs}),$ л/кг	$K_c(^{137}\text{Cs}/\text{K})$	$\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}},$ мг-ЭКВ/кг	$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})}{\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}} \cdot 10^{-4}},$ кг/мг-ЭКВ
ДПП-5	–	47,0±3,2	90,9	5,0±1,1	10,0±1,2	470,0
ДПП-5	1	32,5±2,1	118,7	4,9±0,9	17,8±2,1	182,6
ДПП-5	2	30,9±1,8	122,8	4,6±1,3	25,8±2,2	129,8
ДПП-5	4	25,6±1,6	125,5	4,6±1,2	33,9±2,2	75,5
ДПС-6	–	32,5±1,9	294,1	8,5±1,3	100,0±13,2	32,5
ДПС-6	1	24,3±2,1	242,1	8,2±1,4	101,7±12,7	23,9
ДПС-6	2	22,3±1,9	223,2	8,0±1,2	104,9±11,2	21,3
ДПС-6	4	20,0±2,0	207,2	8,1±1,1	106,1±15,8	18,9
ДПСГ-7	–	29,6±1,5	663,2	9,2±0,9	205,6±21,2	14,4
ДПСГ-7	1	25,4±1,7	563,2	9,0±1,4	208,4±22,3	12,2
ДПСГ-7	2	23,4±2,0	468,7	8,9±1,1	210,9±21,9	11,1
ДПСГ-7	4	22,8±1,9	397,6	9,1±1,2	210,7±23,4	10,8
ДПСГ-8	–	28,9±2,2	729,1	8,9±1,4	320,8±27,9	9,0
ДПСГ-8	1	25,0±1,8	655,3	8,6±1,3	321,1±28,1	7,8
ДПСГ-8	2	23,7±2,1	611,5	8,7±1,1	324,1±29,9	7,3
ДПСГ-8	4	21,0±1,9	508,0	8,4±0,8	330,2±33,7	6,4

Таблица 5.5 – Показатели подвижности и биологической доступности  $^{90}\text{Sr}$  в системе почва – почвенный раствор для дерново-подзолистых почв

Шифр образца	Доза внесения, %	Наименование показателей		
		$K_d(^{85}\text{Sr})$ , л/кг	$K_c(^{85}\text{Sr}/\text{Ca})$	$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}} \cdot 10^{-2}}$ , кг/мг-ЭКВ
ДПП-5	–	13,6±1,0	0,59±0,09	14,46
ДПП-5	1	17,5±1,2	0,62±0,06	8,44
ДПП-5	2	24,8±1,3	0,70±0,08	4,41
ДПП-5	4	38,6±1,6	0,72±0,05	2,17
ДПС-6	–	259,1±4,9	0,98±0,10	0,76
ДПС-6	1	238,7±5,8	1,02±0,11	0,59
ДПС-6	2	185,4±2,4	0,97±0,08	0,58
ДПС-6	4	141,4±2,7	0,99±0,07	0,57
ДПСГ-7	–	312,8±4,5	1,29±0,12	0,52
ДПСГ-7	1	247,8±7,8	1,21±0,11	0,51
ДПСГ-7	2	230,1±4,6	1,19±0,10	0,50
ДПСГ-7	4	150,8±4,5	1,17±0,09	0,50
ДПСГ-8	–	117,0±3,4	1,04±0,08	0,39
ДПСГ-8	1	108,5±2,1	0,96±0,07	0,37
ДПСГ-8	2	99,4±3,1	0,94±0,06	0,37
ДПСГ-8	4	90,5±1,4	0,93±0,05	0,37

Анализ данных таблиц 5.4 и 5.5 показывает, что после внесения в дерново-подзолистые почвы (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8) органоминерального сорбента ОМС 1-1 наиболее существенные изменения подвижности и биологической доступности радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  произошли в песчаных почвах (ДПП-5, ДПС-6), менее значимые в суглинистых (ДПСГ-7 и ДПСГ-8). Как видно из приведенных данных, для образца почвы ДПП-5 подвижность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  соответственно снизилась в 1,4 и 2,8 раза; а для остальных типов почв подвижность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  соответственно возросла: для почвы ДПС-6 в – 1,5 и 1,8 раза; для почвы ДПСГ-7 в – 1,7 и 2,1 раза, для почвы ДПСГ-8 – в 1,4 и 1,3 раза.

Миграция (биологическая доступность) радионуклида  $^{137}\text{Cs}$  в почвах (ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8) уменьшилась соответственно в 6,2; 1,7; 1,3 и 1,4 раза, а для радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  снизилась только в почвах (ДПП-5, ДПС-6) в 6,7 и 1,3 раза и практически не изменилась в суглинистых почвах (образцы ДПСГ-7 и ДПСГ-8).

Таким образом, как показали проведенные исследования, внесение органоминеральных сорбентов (ОМС 1-1) в количестве 1–4 мас. % в дерново-подзолистые песчаные и суглинистые почвы оказывает неоднозначное влияние на показатели подвижности и биологическую доступность радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в исследуемых типах почв. Значения RIP(K), установленные для песчаных и суглинистых почв Беларуси, сопоставимы с данными для аналогичных типов почв Российской Федерации [350].

### **5.5.3 Исследование эффективности внесения сапропелей и органоминеральных сорбентов на снижение миграции $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение**

Общеизвестно, что основным загрязнителем окружающей среды является радионуклид  $^{137}\text{Cs}$ , который в основном накапливается в почве;  $^{90}\text{Sr}$  относительно равномерно распределяется между водой, почвой и биомассой. Цезий преимущественно накапливается в неорганической фазе почв. Переход радионуклидов из почвы в растения во многом зависит от физико-химических свойств и характеристик почв и особенностей минерального обмена растений.

Наиболее доступным для корневых систем растений является стронций. Старение данного радионуклида происходит медленно. Накопление стронция в растениях обратно пропорционально количеству обменного конкурента изотопа кальция почвы.

В целом миграция радионуклидов техногенного происхождения подвержена как в почве, так и в водных системах одним закономерностям. Первичный выброс в среду вследствие легкой диссоциации новых изотопных соединений до их минерализации, перехода в донные отложения, ведет к массивному первичному включению в почвенно-растительный метаболизм и последующему активному включению в трофические цепи.

Скорость миграции зависит от физико-химических свойств радионуклида, а также от типа и характера загрязнения почв. Установлено, что максимальная скорость поглощения радионуклидов растениями происходит при значениях pH, близких к нейтральному и слабощелочному. Следовательно, внесение в почву органоминеральных сорбентов позволит оптимизировать физико-химические свойства почв и снизить миграцию радионуклидов в растения.

#### **5.5.3.1 Исследование эффективности внесения сапропелей на снижение миграции $^{90}\text{Sr}$ в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение.**

Эффективность сапропеля как адсорбента радионуклида, находящегося в почвенном растворе и контактирующего с корнями растений, будет зависеть от

относительных величин потенциалов адсорбции радионуклида почвой и сорбентом. Очевидно, что ионный состав сорбента будет также регулировать обменные процессы в почве. В зависимости от дозы сорбента, а также относительных величин емкостей катионного обмена почвы и внесенного сорбента ионный состав почвенного раствора может значительно изменяться.

Расчетный эффект снижения миграции радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) из почвы в растения в результате внесения в почву различных доз сапропелей рассчитывали по формуле [54]

$$effect = \frac{SP_s \cdot m_s + SP_a \cdot m_a}{SP_s \cdot m_s} = 1 + \frac{SP_a \cdot m_a}{SP_s \cdot m_s}, \quad (5.35)$$

где  $SP$  – адсорбционные потенциалы радионуклида в почве ( $s$ ) и сорбенте ( $a$ ), т.е.  $RIP^{\text{FES}}$  для  $^{137}\text{Cs}$  (мэкв/кг) и ЕКО для  $^{90}\text{Sr}$ , мэкв/кг;

$m_s$  – масса почвы, кг;

$m_a$  – масса сорбента, кг.

Для изучения и оценки влияния внесения различных типов сапропелей для снижения миграции радионуклидов  $^{90}\text{Sr}$  в растения в лаборатории коллоидной химии Лювенского католического университета (Бельгия) был поставлен вегетационный опыт [54, 110] с использованием образцов дерново-подзолистых почв Беларуси и шпината огородного (*Spinacia oleracea*).

Лабораторные эксперименты по определению эффективности внесения сапропелей были выполнены на образцах дерново-подзолистых почв Республики Беларусь. В ходе эксперимента использованы образцы дерново-подзолистых почв (ДПП-3 и ДПП-4) и органический сапропель (образец 2Л). Для изучения перехода из почвы в растение в качестве растения были использованы 3-х дневные саженцы шпината огородного (*Spinacia oleracea*).

Эксперимент заключался в следующем: сорбент (сапропели) внесился в почву и полученные образцы оставались на 14 дней. Сосуды с растениями помещались в специальную камеру с 8/16-часовым циклом освещения (день/ночь) при температурах 18/15°C соответствующих указанным циклам. Растения шпината огородного (*Spinacia oleracea*) после 4-недельного выращивания срезались и исследовались на содержание в них радионуклида  $^{90}\text{Sr}$ .

Для изучения и оценки эффективности внесения сапропелей на снижение содержания радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  в шпинате огородном в лабораторных условиях поставлен вегетационный опыт с использованием образцов дерново-подзолистых почв (ДПП-3 и ДПП-4) и органического сапропеля (образец 2Л, оз. Лочинское). Результаты проведенных исследований приведены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Оценка эффективности внесения органического сапропеля на снижение содержания  $^{90}\text{Sr}$  в шпинате огородном

Шифр образца (почва/сорбент)	Вид растения	Доза внесения, %	ЕКО мэкв/л	КП · 10 <sup>-3</sup> , кг/м <sup>2</sup>	Кратность снижения содержания $^{90}\text{Sr}$ в растениях	
					расч.	экспер.
Контроль:	Шпинат огородный					
ДПП-3		–	56	35,1 ± 6,4	1	1
ДПП-4		–	61	33,8 ± 5,8	1	1
Сапропель органический (2Л)		–	891	–	–	–
ДПП-3 + 2Л		1	–	27,9 ± 4,9	1,16	1,26 ± 0,08
		2	–	17,0 ± 3,7	1,32	2,06 ± 0,12
		4	–	12,9 ± 2,9	1,64	2,33 ± 0,17
ДПП-4 + 2Л		1	–	25,6 ± 4,2	1,15	1,32 ± 0,09
		2	–	15,5 ± 3,1	1,30	2,17 ± 0,16
		4	–	12,5 ± 2,4	1,45	2,67 ± 0,19

Как следует из данных, приведенных в таблице 5.6, в результате внесения органического сапропеля (образец 2Л, оз. Лочинское) в количестве 1, 2 и 4% в дерново-подзолистую песчаную почву (образец ДПП-3) в условиях вегетационного опыта, установлено, что коэффициент перехода  $^{90}\text{Sr}$  в шпинат огородный составил 1,26, 2,06 и 2,33, а в случае образца почвы ДПП-4 – 1,32, 2,17 и 2,67 соответственно [54, 110, 117].

Полученные результаты вегетационного опыта свидетельствуют, что внесение органического сапропеля в дерново-подзолистые песчаные почвы позволяет снизить поступление радионуклида  $^{90}\text{Sr}$  в шпинат огородный от 1, 26 до 2,67 раза.

### 5.5.3.2 Исследование эффективности внесения органоминеральных сорбентов на снижение миграции $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение.

Разработанные модели для миграции радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в системе дерново-подзолистая почва – почвенный раствор – растение были использованы для анализа и интерпретации экспериментальных данных, полученных в результате вегетационных экспериментов по изучению действий ОМС 1-1 на миграцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из дерново-подзолистых почв (образцы ДПП-5, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8) в растение. В качестве культуры в вегетационных опытах использовали растения озимой ржи сорта «Харьковская-60», а в качестве радионуклидов для загрязнения образцов почв были использованы  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

Для анализа влияния различных доз сорбента на миграцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из почв в растение использовали воздушно-сухие образцы почв и 3-недельные проростки озимой ржи.

Выбор вегетационных экспериментов для изучения свойств сорбента ОМС 1-1 на миграцию  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  из дерново-подзолистых почв в растение связан с тем, что в данном случае исключается ошибка, которая может возникнуть из-за несовпадения вертикального профиля распределения радионуклидов и корневой системой растений (имеющего место в условиях полевого опыта).

При проведении вегетационных экспериментов с внесением радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в образцы почв важное значение имеет равномерность их распределения в исследуемом объеме почвы. Равномерность распределения радионуклидов оценивали по результатам гамма-спектрометрического анализа образцов почв, подготовленных для различных вариантов опыта. Относительное отклонение результатов отдельных измерений от средних значений не превышало 8%.

Учитывая трудоемкость и отсутствие унифицированной методики выделения почвенного раствора, о подвижности химических элементов в почвах обычно судят по их способности переходить в различные вытяжки [351]. В этой связи выполнены расчеты концентраций  $\text{K}^+$  в почвенном растворе для образцов дерново-подзолистых почв (ДПП-5, ДПП-6, ДПС-6, ДПСГ-7 и ДПСГ-8). Для этого были использованы значения концентрации  $\text{K}^+$  в водной вытяжке (таблица 5.3) и показатель 60% от полной влагоемкости (ПВ) почвы и почвы с внесенными в нее сорбентом ОМС 1-1.

Как показывают экспериментальные данные, уровень миграции  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение в значительной степени зависит от абсолютной концентрации  $\text{K}^+$  в почвенном растворе. При низких концентрациях  $\text{K}^+$  ( $< 0,3$  ммоль/л) сильно подавляет поступление  $^{137}\text{Cs}$  в растение. При концентрации  $\text{K}^+$  выше 0,5–1,0 ммоль/л изменение содержания  $\text{K}^+$  в почве уже незначительно влияет на миграцию  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение [340, 352].

Результаты расчетов, приведенные в таблице 5.7, показывают, что в абсолютном большинстве образцов концентрация  $\text{K}^+$  в почвенном растворе превышает значение 0,5 ммоль/л. Следовательно, что для большинства исследуемых образцов почв до и после внесения в них сорбента ОМС 1-1 реализуются условия, когда миграция  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение очень слабо зависит от концентрации  $\text{K}^+$ . Это означает, что для теоретического расчета кратности снижения (отношение КН до и после внесения сорбента в почву) миграции  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение для дерново-подзолистых почв (образцы ДПС-6, ДПСГ-7, ДПСГ-8) можно использовать выражение (5.4).

Таблица 5.7 – Расчетная концентрация  $K^+$  почвенного раствора исследуемых почв и почв с внесенным в них сорбентом ОМС 1-1 в условиях 60% от полной влагоемкости почвы

Шифр образца	Доза внесения сорбента (ОМС 1-1), %	Содержание водорастворимого $K^+$ в образцах почв до и после внесения сорбента, мг-экв/л
ДПП-5	–	0,11
	1	0,33
	2	0,67
	4	1,00
ДПС-6	–	0,50
	1	0,90
	2	1,15
	4	1,45
ДПСГ-7	–	0,60
	1	0,88
	2	1,20
	4	1,52
ДПСГ-8	–	1,20
	1	1,60
	2	1,76
	4	2,08

Для образца почвы ДПП-5 почвенный раствор до и после внесения в нее сорбента ОМС 1-1 выделяли по методике [353], а кратность снижения миграции из почвы в растение рассчитывали по формуле (5.10).

Сравнение расчетных и экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах по определению кратности снижения миграции  $^{137}Cs$  из почвы в растение (проростки озимой ржи) под действием сорбента ОМС 1-1 приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8. – Сравнение расчетной и экспериментальной кратности снижения миграции  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в проростки озимой ржи под действием сорбента ОМС 1-1

Шифр образца почвы	Доза сорбента ОМС 1-1, %	$\alpha_{\text{обм}}(^{137}\text{Cs})$ , %	RIP(K) $_{\text{обм}}$ , мг-экв/кг	$[^{137}\text{Cs}]_{\text{в}}$ , Бк/л	$[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$ , мг-экв/л	PAR, (ммоль) $^{1/2}$	КН, $\frac{\text{Бк/кг}}{\text{Бк/кг}}$	Кратность снижения миграции $^{137}\text{Cs}$ в растение	
								расч.	экспер.
ДПП-5	–	47,0 ± 3,2	10,0 ± 1,2	750	1,67	0,03	1,86 ± 0,22	1	1
	1	32,5 ± 2,1	17,8 ± 2,1	637	2,34	0,11	1,23 ± 0,20	1,65	1,51 ± 0,30
	2	30,9 ± 1,8	25,8 ± 2,2	608	3,56	0,19	0,66 ± 0,08	2,63	2,82 ± 0,48
	4	25,6 ± 1,6	33,9 ± 2,2	612	4,78	0,23	0,58 ± 0,09	3,51	3,21 ± 0,62
ДПС-6	–	32,5 ± 1,9	100,0 ± 13,2	–	–	0,18	0,21 ± 0,02	1	1
	1	24,3 ± 2,1	101,7 ± 12,7	–	–	0,26	0,19 ± 0,02	0,95	1,11 ± 0,15
	2	22,3 ± 1,9	104,9 ± 11,9	–	–	0,30	0,22 ± 0,02	0,92	0,95 ± 0,13
	4	20,0 ± 2,0	106,1 ± 15,8	–	–	0,32	0,20 ± 0,02	0,98	1,05 ± 0,15
ДПСГ-7	–	29,6 ± 1,5	205,6 ± 21,2	–	–	0,22	0,12 ± 0,01	1	1
	1	25,4 ± 1,7	208,4 ± 22,3	–	–	0,29	0,14 ± 0,02	0,91	0,86 ± 0,21
	2	23,4 ± 2,0	210,9 ± 21,9	–	–	0,37	0,12 ± 0,02	0,78	1,00 ± 0,2
	4	22,8 ± 1,9	210,7 ± 23,4	–	–	0,38	0,11 ± 0,01	0,78	1,09 ± 0,15
ДПСГ-8	–	28,9 ± 2,2	320,8 ± 27,9	–	–	0,30	0,09 ± 0,01	1	1
	1	25,0 ± 1,8	321,1 ± 28,1	–	–	0,33	0,08 ± 0,01	1,04	1,12 ± 0,16
	2	23,7 ± 2,1	324,1 ± 29,9	–	–	0,36	0,08 ± 0,01	1,04	1,12 ± 0,16
	4	21,0 ± 1,9	330,2 ± 33,7	–	–	0,40	0,10 ± 0,02	1,04	0,90 ± 0,19



Анализ данных таблицы 5.8 показывает, что имеет место близость значений кратности снижения миграции  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в проростки озимой ржи под действием сорбента ОМС 1-1, полученных как расчетным так и экспериментальным путем, что согласуется с положениями разработанной модели миграции  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растение (при условии внесения сорбента в почву, насыщенную  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ). В системе почва – почвенный раствор – растение основными показателями модели являются следующие:

- отношение  $\alpha(^{90}\text{Sr})_{\text{обм}}/K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ , характеризующее фиксирующую способность почвы по отношению к  $^{90}\text{Sr}$ ;
- валовая концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе почвы  $[^{90}\text{Sr}]$ , Бк/кг;
- концентрация обменного  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}$  в твердой фазе почвы, мг-экв/кг.

Таким образом при одинаковом уровне загрязнения почвы радионуклидом  $^{90}\text{Sr}$  его коэффициент миграции в системе почва – растение, выраженный через КН определяется комбинацией 3 основных физико-химических свойств (показателей) почвы (формула (5.15):  $\alpha(^{90}\text{Sr})_{\text{обм}}$ ,  $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}}$  и  $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ ). Сравнение результатов расчета и экспериментальных данных по кратности снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в проростки озимой ржи приведено в таблице 5.9.

Проведенная оценка эффективности внесения ОМС 1-1 в дерново-подзолистые почвы (таблица 5.9) показала, что для исследуемых образцов почв различного гранулометрического состава (песчаные и супесчаные) кратность снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  (расчетная и экспериментальная) является наиболее высокой в случае образца дерново-подзолистой песчаной почвы (образец ДПП-5) и значительно ниже в отношении дерново-подзолистой супесчаной почвы (образец ДПС-6).

С образцами дерново-подзолистых суглинистых почв (образцы ДПСГ-7 и ДПСГ-8) не наблюдается эффекта снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  при внесении в них органоминерального сорбента ОМС 1-1. Следует отметить, что емкость катионного обмена для образцов почв ДПСГ-7 и ДПСГ-8, которые практически полностью насыщены  $\text{Ca}^{2+}$  и их значения составляют 185 и 223 мг-экв/кг соответственно. Следовательно, при внесении в дерново-подзолистые суглинистые почвы сорбента ОМС 1-1 не наблюдается снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в проростки озимой ржи (таблица 5.9).

Приведенные в таблице 5.8 и 5.9 данные хорошо согласуются с физико-химическим обоснованием применения органоминеральных сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  (глава 5, раздел 5.3).

Таблица 5.9 – Сравнение расчетной и экспериментальной кратности снижения миграции  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в проростки озимой ржи под действием сорбента ОМС 1-1

Шифр образца почвы	Доза внесения, %	КН, Бк/кг	$K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$	$\frac{\alpha_{\text{обм}}(^{90}\text{Sr})}{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{обм}} \cdot 10^{-2}}$ , кг/мг-экв	Кратность снижения миграции $^{90}\text{Sr}$ в растение	
					расч.	экспер.
ДПП-5	–	14,12	0,59±0,09	14,46	1	1
	1	8,01	0,62±0,06	8,44	1,71	1,76
	2	4,02	0,70±0,08	4,41	3,67	3,50
	4	1,85	0,72±0,05	2,17	7,6	7,64
ДПС-6	–	0,73	0,98±0,10	0,76	1	1
	1	0,65	1,02±0,11	0,59	1,29	1,12
	2	0,63	0,97±0,08	0,58	1,31	1,21
	4	0,69	0,99±0,07	0,57	1,33	1,11
ДПСГ-7	–	0,50	1,29±0,12	0,52	1	1
	1	0,48	1,21±0,11	0,51	0,95	1,04
	2	0,51	1,19±0,10	0,50	0,96	0,94
	4	0,48	1,17±0,09	0,50	0,94	1
ДПСГ-8	–	0,38	1,04±0,08	0,39	1	1
	1	0,39	0,96±0,07	0,37	0,97	0,98
	2	0,38	0,94±0,06	0,37	0,95	1
	4	0,42	0,93±0,05	0,37	0,94	0,91

Снижение поступления  $^{90}\text{Sr}$  в сельскохозяйственные растения в условиях дерново-подзолистых почв может достигать значений от 5 до 600 раз, т. е. наиболее эффективно применение органоминеральных сорбентов на дерново-подзолистых песчаных почвах [54, 110, 117].

Как показали результаты вегетационных опытов, внесение сапропелей и ОМС на основе местного природного сырья и отходов химических производств в загрязненные радионуклидами дерново-подзолистые песчаные почвы позволяет существенно снизить поступление радионуклидов из почвы в растения (в 1,5 – 3,2 раза по  $^{137}\text{Cs}$  и 1,76 – 7,64 по  $^{90}\text{Sr}$ ).

Следовательно, применение органоминеральных сорбентов на основе местного природного сырья и отходов химических производств ( по сравнению с сельскохозяйственными контрамерами) является наиболее целесообразным и перспективным организационно-техническим мероприятием при проведении дальнейшей реабилитации дерново-подзолистых почв республики, загрязненных радионуклидами.

## 5.6 Расчет экономической эффективности проведения реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв с использованием органоминеральных сорбентов

Установлено, что потребление загрязненной сельскохозяйственной продукции является определяющим фактором дозы внутреннего облучения для населения, проживающего на загрязненных территориях. Так, по данным ряда исследований, вклад внутреннего облучения населения в коллективную дозу на загрязненных радионуклидами территории Беларуси составляет 70% [25, 354], а в условиях Брянской области (Россия) – 90% [355, 356].

Минимизация последствий аварии на Чернобыльской АЭС в агропромышленном комплексе республики явилась важной составляющей по обеспечению радиационной безопасности населения, проживающего на загрязненных территориях. Проведенные на загрязненных радионуклидами почвах Беларуси сельскохозяйственные контрмеры способствовали значительному улучшению радиационно-гигиенических условий проживания и снижению дозовой нагрузки на население. Однако проблема получения на загрязненных радионуклидами почвах республики нормативно допустимой сельскохозяйственной продукции является не решенной и по настоящее время [25, 35, 357, 358].

Как известно, в целом в республике и в ряде районов Гомельской области за период с 1986 по 2011 годы имело место производство сельскохозяйственной продукции, загрязненной радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Кроме того, за период 2006–2011 гг. и по настоящее время в некоторых районах Гомельской области (включая Хойникский) наблюдается постоянное превышение загрязнения производимого в районе зерна и другой сельскохозяйственной продукции  $^{90}\text{Sr}$  [25, 357, 358–360].

Согласно проведенному в работе [357] анализу многолетних (за 2006–2011 гг.) данных об объемах сельскохозяйственной продукции (зерно для пищевых целей), полученной предприятиями Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь с содержанием радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  выше нормативно допустимого уровня на загрязненных радионуклидами почвах установлено, что общий объем производства зерна, загрязненного радионуклидами за указанный период составил 223914,5 т (в том числе 154,0 т загрязнено  $^{137}\text{Cs}$  и 223760,5 т –  $^{90}\text{Sr}$ ). Ежегодно в среднем в республике объем производства загрязненной радионуклидами продукции составил около 37319,1 т (в том числе 25,7 т загрязнено  $^{137}\text{Cs}$  и 37293,4 т –  $^{90}\text{Sr}$ ).

Следует отметить, что за период с 2006 по 2011 годы в Хойникском районе Гомельской области объем производства зерна, непригодного для пищевых целей (в среднем за год) по содержанию  $^{90}\text{Sr}$ , составил 104,0 тыс. т [357].

В Хойникском районе 79% сельскохозяйственных земель загрязнены  $^{90}\text{Sr}$  с плотностью выше  $0,3 \text{ Ки/км}^2$ , что свидетельствует о необходимости дальнейшего проведения защитных мероприятий, направленных на предотвращение миграции данного радионуклида в сельскохозяйственную продукцию [35].

К настоящему времени в ряде загрязненных районов Гомельской области вследствие продолжительного внесения больших доз известковых материалов сложилась ситуация, при которой значительная часть почв имеет реакцию среды, близкую к нейтральной. Так, в Брагинском районе средневзвешенное значение кислотности почв ( $\text{pH}_{\text{КСЛ}}$ ) составляет 6,08, в Кормянском – 6,17, а в Хойникском – 6,19 [326]. Как отмечается в ряде публикаций, возможности для дальнейшего снижения поступления радиостронция в сельскохозяйственную продукцию путем проведения известкования почв в ряде районов республики в значительной степени исчерпаны [326].

Как известно, калийные удобрения оказывают наиболее сильное влияние на снижение поступления  $^{137}\text{Cs}$  в растения. Это обусловлено как антагонизмом катионов цезия и калия в почвенном растворе, так и значительной прибавкой урожая сельскохозяйственных культур, особенно на бедных калием дерново-подзолистых песчаных и супесчаных почвах [18, 21, 49, 53, 57, 201, 289, 291, 293, 295, 327].

Согласно данным работы [327], за прошедший 25-летний период проведения на загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных почвах Беларуси защитных контрмер обеспечен высокий уровень внесения удобрений (близкий к 100% потребности), в основном за счет внесения доломитовой муки, повышенных доз калийных и фосфорных удобрений. В загрязненные радионуклидами сельскохозяйственные почвы в республике внесено 2,8 млн т  $\text{K}_2\text{O}$  и 1,0 млн т  $\text{P}_2\text{O}_5$ , а также произвестковано более 391 тыс. га (за 2001–2010 гг.) [327].

Статистические данные об объемах внесения доломитовой муки, минеральных и органических удобрений в Гомельской области и Хойникском районе приведены в таблице 5.10.

Из данных таблицы 5.10 видно, что за 2010–2012 гг. в Гомельской области в расчете на 1 га сельскохозяйственных земель внесено доломитовой муки, калийных и органических удобрений в количестве 4,5, 0,135 и 5,1 т/га соответственно. В сельскохозяйственные почвы Хойникского района Гомельской области, используемые для выращивания зерновых и зернобобовых культур, за период 2010–2012 гг. внесено доломитовой муки, калийных и органических удобрений в количестве 5,4, 0,134 и 2,4 т/га [361–364].

Таблица 5. 10 – Информация об объемах внесения доломитовой муки, минеральных и органических удобрений на загрязненных радионуклидами почвах Гомельской области и Хойникского района за период 2010–2012 гг. (при выращивании зерновых и зернобобовых культур)

Наименование удобрений и мелиорантов	Наименование производителя продукции	Место внесения	Объемы внесения*, т/га				Оптимальное количество внесения, т/га	Недостаток внесения, т/га
			2010	2011	2012	среднее значение		
Доломитовая мука	ООО «Доломит», г. Витебск	Гомельская область	4,4	4,5	4,5	4,5	–	–
Калийные удобрения	ОАО «Беларуськалий», г. Солигорск		0,143	0,147	0,114	0,135	–	–
Органические удобрения (торф, навоз и др.)	Торфопредприятия области		4,8	5,5	5,0	5,1	17,5	12,4
Известь	ООО «Доломит», г. Витебск	Хойникский район	4,6	5,0	6,7	5,4	–	–
Калийные удобрения	ОАО «Беларуськалий», г. Солигорск		0,130	0,152	0,121	0,134	–	–
Органические удобрения (торф, навоз и др.)	Торфопредприятие Хойникского района		1,9	3,0	2,1	2,4	17,5	15,1

Примечание: \* По данным Национального статистического комитета Республики Беларусь [361–364].

Как следует из вышеприведенных данных, среднее значение объема внесения доломитовой муки за 2010–2012 гг. в сельскохозяйственные почвы Хойникского района составило 5,4 т/га, что несколько выше объемов ее внесения по области (среднее по области – 4,5), калийных – 0,134 т/га, что является близким к объемам внесения по области (0,135 т/га), органических удобрений – 2,4 т/га, что более чем в 2 раза ниже по сравнению с объемами внесения последних по Гомельской области (5,9 т/га), при научно-обоснованном внесении в объеме не менее 17,5 т/га для поддержания оптимального содержания гумуса в дерново-подзолистых почвах легкого гранулометрического состава (песчаные и супесчаные) [365].

Однако следует отметить, что рядом исследований, выполненных в республике в последнее время, констатируется снижение эффективности применения калийных удобрений, что вызывает сомнение в целесообразности их дальнейшего широкого применения на загрязненных радионуклидами почвах и в ранее вносимых объемах [328, 364–367]. Авторы ряда работ [327, 367] отмечают, что учитывая сложившуюся на загрязненных радионуклидами почвах республики ситуацию с обеспечением калием, необходимо перейти на адресный принцип применения защитных контрмер и радикально пересмотреть нормы применения минеральных удобрений на данных территориях.

Кроме того, авторы ряда работ [326, 328, 358, 366] отмечают, что к настоящему времени эффективность проводимых защитных мероприятий и возможности радикального снижения поступления  $^{137}\text{Cs}$  в сельскохозяйственную продукцию с применением калийных удобрений в большинстве районов республики в значительной степени исчерпаны. Так для предотвращения внесения избыточных доз калийных удобрений и ухудшения качества продукции введены временные ограничения [326, 328, 366, 367]. На минеральных почвах с высоким содержанием обменного калия (более 300 мг/кг) предусматривается внесение минимальных доз калийных удобрений из расчета компенсации 50% выноса калия с урожаем.

Согласно выводам международных экспертов общепринятым критерием эффективности проведения защитных мер является снижение коллективной дозы населения в 1 чел. - Зв, что является экономически оправдано при финансовых затратах в размере 20 тыс. долларов США и возможными их колебаниями в 2 раза (т. е. в размере от 10 до 40 тыс. долларов США/чел.-Зв) [368–370].

Выполненный расчет эффективности предотвращенной коллективной дозы за счет дальнейшей оптимизации содержания калия в пахотных почвах свидетельствует, что финансовые затраты на предотвращение 1 чел. - Зв коллективной дозы в будущем могут составить 83–729 тыс. долларов США (в зависимости от плотности загрязнения) [367].

Как свидетельствуют результаты выполненных в последние годы ряда научных исследований, в перспективе эффективность проведения защитных сельскохозяйственных контрмер (внесение доломитовой муки, повышенных доз калийных, фосфорных и органических удобрений) на загрязненных радионуклидами почвах республики будет весьма низкой. Кроме того, дальнейшего повышения урожайности сельскохозяйственных культур за счет внесения дополнительных доз минеральных удобрений не прогнозируется, а финансовые затраты будут достаточно высокими [328, 366, 367] и могут превысить рекомендуемые международными организациями в качестве экономически обоснованных в 4–36 раз [368–370].

Согласно данным Департамента по ликвидации последствий аварии на ЧАЭС Министерства по чрезвычайным ситуациям Республики Беларусь значительного улучшения радиоэкологической ситуации в загрязненных районах республики ожидать не приходится. Так, за 25 лет площадь загрязненных земель после аварии на ЧАЭС уменьшилась лишь в 1,6 раза и составляет 30,1 тыс. км<sup>2</sup> (14,5% от общей территории) и даже к 2090 году в республике в зоне радиоактивного загрязнения будет находиться около 450 населенных пунктов [371]. Прогноз радиоэкологической ситуации на загрязненных радионуклидами территориях и специфика радиоактивного загрязнения почв свидетельствуют, что на современном этапе в республике не следует отказываться от дальнейшего проведения защитных мероприятий (несмотря на предполагаемое снижение их расчетной эффективности) в долгосрочной перспективе, поскольку их роль заключается в поддержании достигнутого уровня радиационной безопасности населения.

В настоящее время для дальнейшей минимизации последствий Чернобыльской катастрофы в республике требуется решение ряда долговременных комплексных задач. Одной из таких задач является совершенствование подходов и методов реабилитации, позволяющих обеспечить ведение в республике сельскохозяйственного производства, главным образом экономически обоснованных защитных мероприятий, что особенно актуально в условиях повышения требований к производимой на загрязненных радионуклидами почвах сельскохозяйственной продукции и дальнейшего повышения уровня радиационной безопасности населения [28, 36, 372].

В результате исследований, выполненных в Беларуси в рамках национальных программ по минимизации последствий аварии на ЧАЭС, установлено, что на предотвращение коллективной дозы за счет оптимизации содержания обменного калия в ряде районов Гомельской области затраты составили 82–102 тыс. долларов США (1 чел.-Зв/га пашни) [326]. Следует отметить, что даже с учетом низких цен на доломитовую муку и калий хлористый на внутреннем рынке Беларуси, затраты, понесенные на предотвращение 1 чел.-Зв кол-

лективной дозы в загрязненных районах республики, составили около 112 тыс. долларов США [366]. Следовательно, приведенные выше затраты на предотвращение 1 чел.-Зв коллективной зоны в загрязненных районах республики за 20-летний период (1986–2006 гг.) являются весьма высокими и превышают рекомендуемые МАГАТЭ и другими Международными организациями более чем 5 раз.

В настоящее время в республике насчитывается около 1,2 млн га сельскохозяйственных земель, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$ , из которых 351 тыс. га одновременно загрязнены и радионуклидом  $^{90}\text{Sr}$  [360]. В республике Гомельская область является одной из наиболее пострадавших от аварии на ЧАЭС, на загрязненной территории которой проживают около 34% населения области. На долю сельскохозяйственного производства в области приходится около 56,8% общего объема производства, а доля промышленного производства составляет лишь 11,1% [29].

Как известно, сельскохозяйственные почвы Хойникского района Гомельской области являются наиболее загрязненными радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [18, 29, 166, 359]. В Хойникском районе Гомельской области в результате аварии на ЧАЭС загрязненными радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$  оказались 39,0 тыс. га с плотностью загрязнения выше 1 Ки/км<sup>2</sup>, на которых в настоящее время ведется сельскохозяйственное производство. Кроме того, 33 тыс. га (79% от общей площади) сельскохозяйственных земель данного района одновременно загрязнены и  $^{90}\text{Sr}$  с плотностью выше 0,3 Ки/км<sup>2</sup>, в том числе 33,6% угодий с плотностью от 1 до 3 Ки/км<sup>2</sup> [360].

В соответствии с Государственной программой по преодолению последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС на 2011–2015 и на период до 2020 года (постановление Совета Министров РБ от 31 декабря 2010 г. № 1922) в республике Беларусь планируется дальнейшее проведение защитных контрмер по минимизации последствий радиационной аварии и снижению дозовой нагрузки населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях [35].

Как отмечается в ряде научных работ [327, 328, 366–367] и как видно из данных таблицы 5.11, в связи со сложившейся в ряде загрязненных районов Гомельской области ситуацией с плодородием почв, загрязненных радионуклидами, следует кардинально пересмотреть нормы внесения минеральных удобрений и перейти на адресное применение защитных сельскохозяйственных контрмер.

Установлено, что применение природных сорбентов (цеолиты, бентонитовые глины, трепел, сапропели и др.) является в ряде случаев достаточно эффективным и экономически обоснованным мероприятием с целью повышения плодородия почв [49, 50, 52–54, 108, 110, 111, 117, 118, 128, 133, 181, 277, 373]



и, что в значительной степени, способствует снижению миграции радионуклидов в системе почва – растение.

Однако практический опыт применения вышеперечисленных материалов в натуральном виде свидетельствует, что в ряде случаев не отмечалось положительного эффекта вследствие возможной адсорбции элементов минерального питания внесенными в почву минералами [197].

Известно, что к настоящему времени для обеспечения снижения биологической подвижности радионуклидов в радиозэкологии разработан ряд агротехнических приемов и способов реабилитации почв, загрязненных радионуклидами [18, 28, 49, 54, 57, 58, 81, 327, 337], которые способны оказывать модифицирующее влияние на биологическую подвижность радионуклидов в почве. Авторы работы [49] отмечают, что данные мероприятия (известкование, внесение органических и калийных удобрений, сапропелей и др.) являются наиболее рациональными как для решения проблемы сохранения и повышения плодородия почв, загрязненных радионуклидами, так и получения сельскохозяйственной продукции с нормативно допустимым содержанием радионуклидов.

Проведенный в работе [353] анализ известных способов снижения биологической подвижности  $^{90}\text{Sr}$  в почвах свидетельствует, что имеется возможность решения данной проблемы путем целенаправленного изменения сорбционных свойств почвы и при одновременном повышении плодородия почв, загрязненных радионуклидами. Отмечается, что в перспективе разработка новых способов реабилитации почв и почвенных добавок (органоминеральные смеси и др.) для обеспечения снижения биологической подвижности  $^{90}\text{Sr}$  в почвах должна базироваться на разработке и применении гумусовых препаратов на основе местного природного сырья (торф, сапропели и др.), обладающих высокой сорбционной способностью и обогащенных высокодисперсными глинами, а также других препаратов на основе гумусовых веществ [353].

По данным работы [327] в 22 районах Белорусского Полесья, сельскохозяйственные почвы которых загрязнены радионуклидами, за период 1984–2008 гг. произошло снижение содержания гумуса в почве (на 0,3–0,39%), что может вызвать дальнейшую деградацию почв региона. Для решения проблемы отрицательного баланса содержания органического вещества в пахотных почвах данного региона академик И. М. Богдевич предлагает использовать имеющиеся в республике ресурсы местного органического сырья: зеленые удобрения, навоз, солому, различные виды компостов, торф и нейтрализованный лигнин [327].

Учитывая сложившуюся в агропромышленном секторе республики ситуацию, а также то, что для сельскохозяйственных предприятий Хойникского района и по настоящее время весьма сложной остается проблема получения нормативно-чистого зерна [359], сравнительный расчет экономической эффективно-

сти реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами с использованием разработанных органоминеральных сорбентов выполнен на примере агропромышленного сектора Хойникского района Гомельской области [360, 374].

При проведении анализа финансовых затрат и расчета эффективности проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв с использованием различных способов использованы данные Национального статистического комитета Республики Беларусь, а также других органов государственного управления Гомельской области и предприятий агропромышленного комплекса Хойникского района Гомельской области [359, 360].

Сравнительный расчет экономической эффективности проведения реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв Хойникского района Гомельской области с использованием ОМС приведен в таблице 5.11.

Согласно данным проведенного расчета (таблица 5.11) общая сумма финансовых затрат на проведение защитных сельскохозяйственных контрмер (внесение доломитовой муки, калийных и органических удобрений) в расчете на 1 га сельскохозяйственных почв предприятий Хойникского района Гомельской области за период 2010–2012 гг. составляет 427,0 долларов США (при выращивании зерновых и зернобобовых культур). Финансовые затраты на производство, транспортировку и внесение в загрязненные радионуклидами дерново-подзолистые почвы Хойникского района Гомельской области 1 т органоминеральных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и местного минерального сырья по данным выполненного расчета (таблица 5.11) ориентировочно составят 460,1 доллар США.

Как следует из вышеприведенных экономических расчетов, финансовые затраты при использовании для реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв Хойникского района органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и местного минерального сырья в объеме 17,5 т/га (для обеспечения научно обоснованного содержания органического вещества в данных типах почв) [365] затраты составят около 2635,1 долларов США.

Разработанные на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий», местного минерального сырья (сапропели) и отходов химической промышленности (гидролизный лигнин) органоминеральные сорбенты радионуклидов по своим физико-химическим свойствам являются комплексными органоминеральными удобрениями, в состав которых входят как органическое вещество (сапропель, ГЛ), так и минеральная составляющая (ГСШ), которая содержит доломит и минералы.

Таблица 5.11 – Расчет экономической эффективности реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв Беларуси различными способами при выращивании зерновых и зернобобовых культур (на основании фактических объемов внесения удобрений и финансовых затрат предприятий агропромышленного комплекса Хойникского района Гомельской области за 2012 год)

Способы реабилитации	Наименование удобрений и мелиорантов	Обозначение документа	Среднее количество внесения за 2010-2012 гг., т/га	Стоимость 1 т удобрений, долл. США	Общая стоимость затрат на 1 га, долл. США <sup>3</sup>	Затраты на транспортировку 1 т., долл. США <sup>3</sup>	Стоимость затрат на внесение 1 т., долл. США	Всего затрат на 1 га, долл. США
Традиционный	Калийные удобрения	ГОСТ 4568-95 [375]	0,134	438 <sup>1</sup>	58,7	53,6	2,7	115,0
	Доломитовая мука	ГОСТ 14050-93 [376]	5,4	50 <sup>2</sup>	270	31,4	2,5	303,9
	Органические удобрения (торф, компост и др.)	СТБ 832-2001 [377, 378]	2,4	2,3	5,6	1,1	1,4	8,1
<b>Итого</b>			–	–	–	–	–	427,0
Предлагаемый	Внесение ОМС:	ТУ ВУ						
	среднее количество <sup>5</sup>	190341033.001-2008	6,0	75 <sup>4</sup>	450,0	7,6	2,5	460,1
	оптимальное количество	[133]	17,5	75	2625,0	7,6	2,5	2635,1

Примечания: <sup>1</sup> Данные предоставлены Национальным статистическим комитетом Республики Беларусь [361–363].

<sup>2</sup> По данным официального сайта ОАО «Доломит» [379].

<sup>3</sup> Расчеты выполнены на основании данных, предоставленных ОАО «Гомельхимсервис» и «Хойникагросервис».

<sup>4</sup> Данные предоставлены ОАО «Житковичихимсервис» (приложение В).

<sup>5</sup> Среднее значение объемов внесения органических удобрений по Гомельской области (за 2010–2012 гг.).

Как видно из данных таблицы 5.11, предполагаемые затраты на проведение реабилитации дерново-подзолистых почв Хойникского района Гомельской области с применением разработанных ОМС сопоставимы с затратами по внесению удобрений и мелиорантов при традиционном способе реабилитации (внесение извести, калийных и органических удобрений). Следует отметить, что вышеприведенные финансовые затраты значительно ниже рекомендуемых международными организациями и экспертами (МАГАТЭ, МКРЗ), которые составляют 20,0 тыс. долларов США, что является основным критерием экономической эффективности проведения реабилитационных мероприятий (для высокоразвитых стран).

Основным преимуществом применения ОМС для реабилитации загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв Беларуси (по сравнению с известными агромелиорантами и сорбентами) является наличие в них органического вещества, доломита и минералов (иллит, монтмориллонит и др.), внесение которых позволит существенно улучшить одновременно как физико-химические и агрохимические, так и сорбционные свойства загрязненных радионуклидами дерново-подзолистых почв республики.

В этой связи в специфических почвенно-геохимических условиях Белорусского Полесья наиболее экономически целесообразным способом решения проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв может быть применение модифицированных органоминеральных сорбентов на основе местного природного сырья и отходов химических производств, которые способны существенно улучшить физико-химические свойства дерново-подзолистых почв и имеют высокую сорбционную способность по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  [102, 133].

Как следует из вышеизложенного, внесение новых видов органоминеральных сорбентов в загрязненные радионуклидами дерново-подзолистые почвы республики, которые характеризуются низким плодородием и имеют низкую сорбционную способность, является экономически обоснованным организационно-техническим и реабилитационным мероприятием и, следовательно, дешевым и технически доступным способом проведения реабилитации дерново-подзолистых почв Беларуси, загрязненных радионуклидами.

## **5.7 Разработка технологической схемы получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов**

В результате хозяйственной деятельности горнодобывающих предприятий имеет место образование и быстрое увеличение площадей и территорий, нарушенных горными выработками, накопление твердых отходов от переработки различных видов минерального сырья, которые представляют собой техногенные территории, негативное влияние которых распространяется впоследствии и на прилегающие территории. Как известно, к настоящему времени в результате продолжительной хозяйственной деятельности ОАО «Беларуськалий» на территории Солигорского промышленного района складировано более 104,3 млн т глинисто-солевых шламов (ГСШ), которые размещены в шламохранилищах данного предприятия (по состоянию на 01.01.2014) [1]. Для данного вида отходов характерно высокое содержание легкорастворимых солей натрия и калия (до 75%). Следует отметить, что к настоящему времени ни один из известных и предлагаемых способов утилизации (переработки) глинисто-солевых шламов не реализован на практике, что объясняется их специфическими физико-химическими свойствами (повышенная влажность – 70–80%, высокое содержание солей натрия и калия и др.), особенностью структуры (мелкодисперсность), а также ввиду отсутствия экономического обоснования предлагаемых способов.

В результате выполнения многочисленных научных исследований установлено, что наиболее предпочтительным направлением использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» является производство на их основе новых видов минеральных удобрений и композиционных материалов различного назначения [3, 133, 150]. Многочисленными научными и прикладными исследованиями установлено, что ГСШ характеризуются специфическими физико-химическими и сорбционными свойствами, содержат доломит, кальцит и минералы [3, 133, 150], и, следовательно, могут быть использованы в качестве сорбентов радионуклидов и/или матричного материала для их промышленного производства [153, 154, 233, 236, 238].

Следовательно, производство на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других сорбционных материалов (сапропели, гидролизный лигнин) сорбентов радионуклидов различного состава и назначения является весьма перспективным направлением их утилизации (переработки), что позволит создать в Республике Беларусь промышленное производство недорогих и эффективных сорбционных материалов, а также обеспечит снижение техноген-

ной нагрузки на объекты окружающей среды в Солигорском промышленном районе.

### **5.7.1 Характеристика известных способов и технологий получения органоминеральных смесей и сорбентов радионуклидов на основе местного органоминерального сырья и промышленных отходов**

Для оценки современного состояния проблемы использования природного минерального сырья и различных видов промышленных отходов были проведены патентные исследования по изучению известных способов получения органоминеральных смесей на основе сапропелей, различных видов промышленных отходов (гидролизный лигнин, глинисто-солевые шламы и фосфогипс) и неорганических сорбентов. Патентный поиск выполнен по следующим классам международной классификации МПК: С 05 F 5/00-11/08, С 05 G 1/00-3/08, G 21 F 9/3-9/28, А 01 В 79/00-06, С 09 К 3/00-17/00 и др.

Сапропели – природное минеральное сырье, содержащее комплекс ценных питательных веществ органического и минерального происхождения и микроэлементов, нашли применение в разных областях народного хозяйства, но главным образом их стали использовать для приготовления удобрений и компостов.

Известны способы получения сапропелевых удобрений путем смешивания сапропелей (органического и органоминерального типа) с торфом при соотношении (20–30) : (80–70) и последующим компостированием полученной смеси в течение 1,5 месяца [382] и/или добавлением к смеси минеральных солей, навоза [383], птичьего помета и древесных отходов [384, 385], которые рекомендуется использовать в качестве почвенного субстрата для выращивания рассады ряда овощных культур. Широко известны способы получения органоминеральных смесей и органоминеральных гуминовых удобрений на основе сапропелей, включающих в основном измельчение сырья, подачу в смеситель, в котором производят перемешивание с торфом или бурым углем, и обработку щелочными растворами с последующим доведением среды до рН 6–7 смесью кислот [386–387]. Известны способы получения гуминовых удобрений, включающие предварительную обработку сапропелей пирофосфатом натрия [388] или калия [389] и проведение в последнем случае всех стадий технологического процесса при комнатной температуре и в одной емкости, что позволяет повысить технологичность и экономичность предлагаемого способа.

Известно применение природного минерального сырья – речного ила, или озерного сапропеля для рекультивации земель [390]. Способ заключается во введении в увлажненный субстрат до компостирования с навозом – цеолитов

для связывания тяжелых металлов и радиоактивных веществ. Сапропелевое удобрение получают также введением в сапропель (после его намывки и отстаивания) древесных опилок, нейтрализованных мелом, при этом сапропелевая масса обогащается лигнином и гуминовыми кислотами [391]. Известен способ получения на основе карбонатного сапропеля гранулированных удобрений путем введения в механический смеситель торфа и перемешивания смеси до получения однородной массы и последующей сушки полученных гранул [392].

Для снижения содержания радиостронция в почве предлагается использовать органические сапропели [393]. Данный способ позволяет обеспечить снижение содержания радиостронция в почвенном растворе в 2–3 раза и улучшение физико-химических свойств почвы.

Проблема использования гидролизного лигнина, многотоннажного отхода гидролизного производства, возникла одновременно с созданием данного производства и по настоящее время остается актуальной, поскольку лишь незначительная его часть находит практическое применение и в основном для получения органических удобрений и органоминеральных смесей благодаря высокому содержанию органического вещества и специфическим физико-химическим свойствам лигнина. Основная трудность использования гидролизного лигнина связана с его повышенной кислотностью. Поэтому имеется ряд технических предложений по предварительной нейтрализации гидролизного лигнина доломитовой мукой, известковым молоком, аммиачной водой, золой и другими щелочными реагентами [394–397].

Наиболее простым способом получения органических удобрений на основе гидролизного лигнина является смешивание его с птичьим пометом, навозом или торфом и компостирование в буртах [398, 399]. Длительность созревания таких компостов составляет от нескольких месяцев до года и, кроме того, при этом происходит разложение гумусовых кислот и значительная потеря азота вследствие высоких температур, развивающихся при компостировании. Предлагается добавлять в компост на основе гидролизного лигнина золу от сжигания бурых углей и дрожжевой остаток, что способствует улучшению структуры почвы и накоплению гумуса в почве [400].

При получении органоминеральных удобрений гидролизный лигнин или его смеси с торфом или бурым углем часто смешивают с различными минеральными удобрениями, такими как фосфоритная мука, хлористый калий, суперфосфат, карбамид, аммиачная селитра и другие химические вещества [401–406]. Для получения гранулированных удобрений проводят последующее гранулирование и сушку гранул при температуре выше 80 °С [407, 408]. С целью улучшения плодородия почвы и ее структуры предлагается совмещать гидролизный лигнин с основными элементами питания после химического модифи-

цирования лигнина, что приводит к ускоренному превращению макромолекул лигнина в гумусовые вещества почвы [409].

Известно использование отходов суперфосфатного производства – фосфогипса, который вводят в торфяно-минеральную смесь или применяют в виде компоста с навозом [410] и нитроаммофоской [411], а также для фиксации радионуклидов – композиция, включающая минерал-трепел [412].

Природные неорганические сорбенты были известны и ранее, однако с появлением искусственных неорганических ионообменников произошел некоторый спад их применения на практике. Однако к концу 20-го столетия в связи с обострением многочисленных экологических проблем интерес к природным сорбентам вновь повысился. Благодаря высоким ионообменным и сорбционным свойствам природные сорбенты стали применять в процессах сорбционной очистки воды и почв, загрязненных тяжелыми металлами и радионуклидами, в ядерной энергетике для очистки и переработки жидких радиоактивных отходов [413, 414]. В качестве селективных неорганических сорбентов используют цеолит, в частности клиноптилолит [415], синтетический цеолит типа «А» или шабазит [416] и т.п.

Для дезактивации (очистки) почв от тяжелых металлов и радионуклидов предлагается композиционный экстракт-сорбент, содержащий древесную кору, опилки или лигнин и цеолит, а также ПАВ, который равномерно распределяется по объему обрабатываемой почвы [417]. Сравнительно высокая степень дезактивации (очистки) почвы от тяжелых металлов и радионуклидов достигается за счет образования тяжелыми металлами комплексных соединений с сорбентом, однако данный экстракт требует дальнейшего удаления с обрабатываемой поверхности.

При получении комплексных органоминеральных смесей и/или удобрений на их основе природные неорганические сорбенты (цеолиты, глаукониты, каолиниты, трепел и др.) добавляются к минеральным [418] и органическим компонентам (в основном торф, бурый уголь) с последующим гранулированием и сушкой [419, 420]. Внесение природных минералов (сорбентов) в состав удобрения или органоминеральной смеси обеспечивает снижение скорости выноса питательных веществ из гранул. Природный цеолит используется также в качестве носителя микроэлементов, для чего его предварительно насыщают ионами меди, цинка, железа марганца и кобальта или натрия и добавляют в компост на основе древесных опилок (или гидролизного лигнина) и других минеральных добавок [421, 422].

Таким образом, в результате проведенного анализа патентной и научной литературы установлено, что органоминеральные смеси на основе местного минерального сырья - сапропелей и промышленных отходов получают в основном тремя известными способами: а) компостирование; б) получение органи-



минеральных удобрений и в) биотехнический метод с применением микроорганизмов.

Выполненный анализ известных способов и технологий получения органоминеральных смесей и мелиорант-сорбентов различного назначения, с использованием в качестве исходного сырья местного минерального сырья (сапропели) и различных видов промышленных отходов свидетельствует, что на основе сапропелей получают, в основном, органоминеральные удобрения, предназначенные для улучшения физико-химических свойств и структуры почв, и увеличения урожайности сельскохозяйственных культур. Кроме того, полученные данные свидетельствуют о том, что в научной и патентной литературе приведены лишь одиночные данные и информация по использованию вышеперечисленных материалов в качестве сорбентов радионуклидов.

#### **Характеристика известных технологий утилизации (переработки) глинисто-солевых шламов и получение на их основе материалов и продуктов различного назначения.**

Анализ научной и патентной литературы свидетельствует о следующем. Известно, что возможно применение ГСШ в качестве гранулированного удобрения и изолирующих геоматериалов [423], композиций для предотвращения осадкообразования в водооборотных системах [424] и др. областях. Известен способ переработки ГСШ, предусматривающий их обезвоживание с разделением твердой и жидкой фазы и последующим использованием последней в технологическом процессе [425].

Известно использование ГСШ (отход калийного производства) в качестве активирующей добавки при получении противомембранного экрана для предотвращения загрязнения грунтов и подземных вод токсическими химическими веществами, в частности на действующих полигонах захоронения и складирования токсичных промышленных отходов [426]. Однако, несмотря на имеющиеся положительные стороны, вышеперечисленные способы и технологии переработки ГСШ и получения на их основе продуктов и материалов различного назначения в основном характеризуются низкой технико-экономической эффективностью, с технологической точки зрения примитивны и требуют значительных энергетических и финансовых затрат.

Информация об использовании твердых отходов горных предприятий (глинисто-солевых шламов) в качестве сорбентов радионуклидов в научной и патентной литературе отсутствует.

Выполненный анализ патентной литературы и результатов научных исследований свидетельствует, что возможно применение ГСШ в различных отраслях промышленности [3, 150, 153, 154, 233, 236, 238], в том числе в качестве материалов и неорганических сорбентов, и, следовательно, данная тема имеет большое научное и практическое значение.

### **5.7.1.1 Характеристика существующего в Республике Беларусь производства органических удобрений и органоминеральных смесей (на примере ОАО «Житковичихимсервис», Житковичский район, Гомельская область, Республика Беларусь).**

В связи с крупной радиационной аварией на Чернобыльской АЭС, имевшей место в 1986 году и, следовательно, необходимостью проведения реабилитации больших площадей сельскохозяйственных почв и территорий, загрязненных радионуклидами, возрос интерес к практическому использованию местного минерального сырья – сапропелей и других материалов в качестве мелиорант-сорбентов, что нашло отражение в научной литературе.

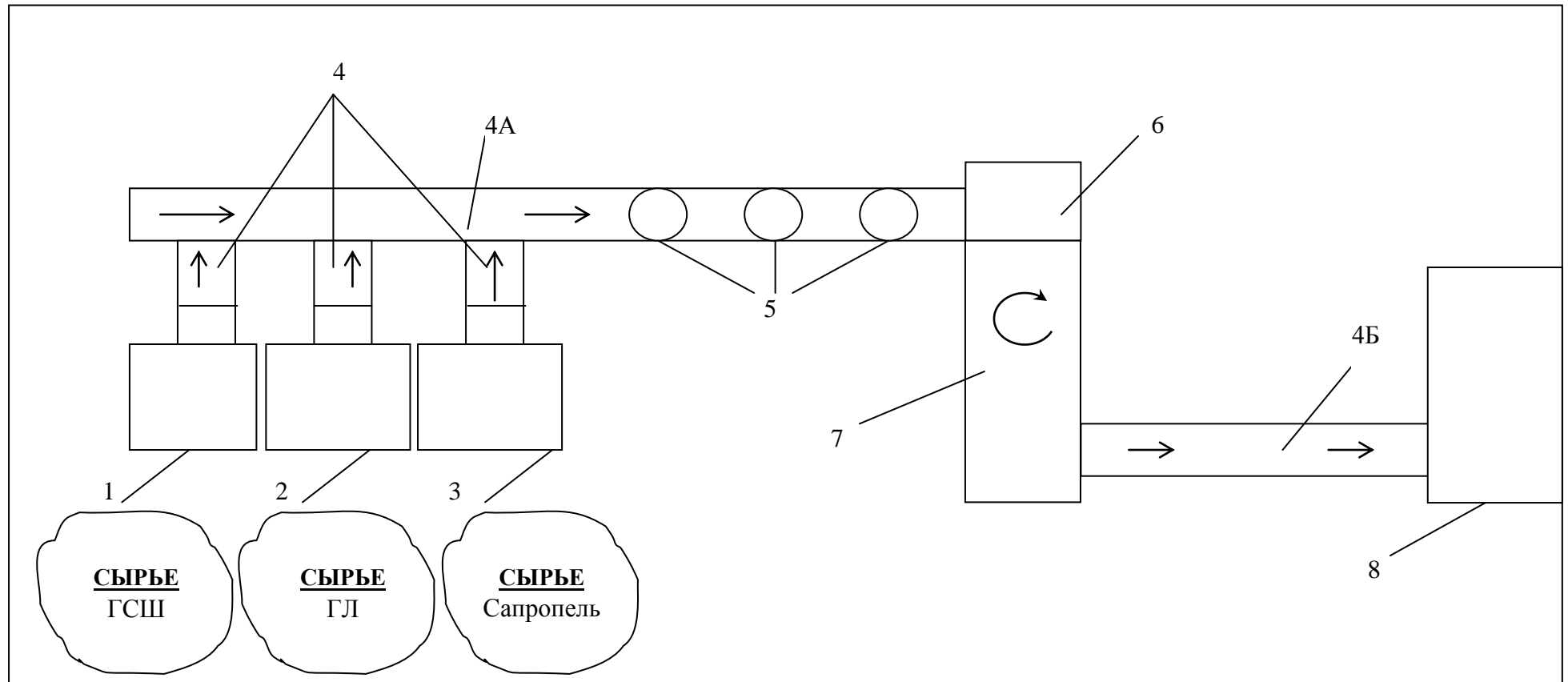
Технологический процесс производства на ОАО «Житковичихимсервис» (Житковичский район, Гомельская область) органоминеральных смесей и почвенных субстратов на основе местного органического (торф) и минерального сырья (сапропелей) состоит из следующих технологических операций:

1. подготовка органического и/или минерального сырья (очистка, просеивание и т.д.);
2. загрузка очищенного сырья в бункеры-дозаторы;
3. дозированная подача и принудительное смешивание исходных компонентов (сапропели, торф и др.);
4. упаковка готовой продукции (органоминеральных смесей и почвенных субстратов).

Вышеперечисленные технологические операции позволяют обеспечить выпуск на ОАО «Житковичихимсервис» (Житковичский район, Гомельская область) высококачественной продукции на основе природного органического и минерального сырья для промышленности и сельского хозяйства.

### **5.7.2 Технологическая схема получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов и других сорбционных материалов**

Для разработки технологической схемы производства сорбентов радионуклидов использован имеющийся в Республике Беларусь практический опыт производства органоминеральных смесей и почвенных субстратов на основе природного органического и минерального сырья (сапропели, торф) и технологические возможности ОАО «Житковичихимсервис» (Гомельская область). Для получения органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе ГСШ и других сорбирующих материалов разработана технологическая схема производства опытно-промышленной партии и дальнейшей организации промышленного производства данных сорбентов, которая приведена на рисунке 5.6.



Спецификация: 1. Бункер-дозатор (ГСШ); 2. Бункер-дозатор (ГЛ); 3. Бункер-дозатор (сапрпель);  
 4. Ленточные транспортеры (4А, 4Б); 5. Бункеры-дозаторы для минеральных удобрений; 6. Приемный бункер;  
 7. Шнекороторный смеситель; 8. Упаковочный узел

**Рисунок 5.6 – Технологическая схема производства органоминеральных сорбентов радионуклидов на основе ГСШ и других сорбционных материалов**

### **5.7.3 Описание основных технологических операций по выпуску органоминеральных сорбентов радионуклидов**

Технологические операции при производстве органоминеральных сорбентов радионуклидов заключаются в следующем:

1. подготовка исходных материалов (очистка, измельчение, просеивание);
2. загрузка исходных материалов в бункеры-дозаторы;
3. дозированная подача и принудительное смешивание исходных материалов (ГСШ, сапропели, гидролизный лигнин);
4. упаковка выпущенной продукции (органоминеральных сорбентов) в тару (полиэтиленовые мешки, биг-бэги и др.).

#### **5.7.3.1 Подготовка исходных материалов для производства сорбентов радионуклидов.**

Подготовка исходных компонентов для производства органоминеральных сорбентов радионуклидов включает операции связанные с размещением, очисткой исходных материалов и контролем качества поступающего на склад исходного сырья. Складирование и хранение исходных компонентов (ГСШ, гидролизный лигнин) неразрывно связано с транспортной схемой доставки исходных материалов. Складирование исходных компонентов (ГСШ, сапропель, гидролизный лигнин) для производства сорбентов радионуклидов планируется осуществить на производственных площадях ОАО «Житковичихимсервис»:

- глинисто-солевые шламы – специальная площадка на территории ОАО «Житковичихимсервис», расположенная рядом с бункером для очистки и просеивания;
- сапропель – цех переработки сапропелей на территории ОАО «Житковичихимсервис»;
- гидролизный лигнин – склад временного хранения на территории ОАО «Житковичихимсервис».

Подготовка исходного сырья для производства ОМС предусматривает выполнение следующих основных технологических операций:

- 1) загрузка сырья в бункер для последующей очистки;
- 2) просеивание и очистка ГСШ, сапропелей и гидролизного лигнина от посторонних примесей и включений.

Очистка исходных материалов (компонентов) осуществляется производителем на двух просеивающих установках. При этом происходит механическое удаление камней, остатков неразложившейся древесины и других посторонних примесей. Предположительно, на данном этапе производства потери исходного сырья при очистке его от посторонних примесей и различных включений со-

ставят около 3–5%. При запуске и наладке технологической схемы производства органоминеральных сорбентов данный показатель будет дополнительно откорректирован для каждого вида используемого сырья. Потери исходного сырья из-за механической очистки исходного сырья от посторонних примесей будут учтены при подготовке бизнес-плана на выпуск опытной партии путем корректировки стоимости сырья.

### **5.7.3.2 Загрузка исходного сырья в бункеры-дозаторы.**

В зависимости от технологии изготовления и состава намеченной к производству смеси бункеры – дозаторы (1–3) в определенной последовательности заполняются сырьем, которое уже предварительно прошло предварительную очистку от посторонних примесей и включений.

### **5.7.3.3 Дозированная подача исходного сырья и их принудительное механическое смешивание.**

При помощи специального дозирующего устройства ( $X_1$ – $X_3$ ), находящего на боковой стороне каждого бункера-дозатора (1–3) и в зависимости от состава ОМС осуществляется дозированная подача каждого компонента (в определенном процентном соотношении) на движущиеся транспортеры (4). Затем компоненты органоминеральной смеси ссыпаются на другой движущийся транспортер (4А), попадают в приемный бункер (6) шнекороторного смесителя (7), где и происходит принудительное (механическое) смешивание всех компонентов ОМС. После этого, полученная органоминеральная смесь (сорбент) по движущемуся транспортеру (4Б) подается в бункер-накопитель готовой продукции (8).

Согласно технологическому регламенту, органоминеральные сорбенты производятся путем дозированной подачи определенных материалов и их принудительного механического смешения с помощью шнекороторного смесителя. Получение органоминеральных сорбентов радионуклидов включает также технологические операции, связанные с установкой заданной производительности дозаторов по каждому отдельно взятому исходному материалу, осуществлением контроля за работой технологической линии и качеством выпускаемой продукции.

Производство опытно-промышленной партии ОМС на основе ГСШ и других сорбционных материалов планируется осуществить на производственной базе ОАО «Житковичихимсервис» (г. Житковичи, Гомельская обл.) согласно ТУ ВУ 190341033.001-2013 (проект).

### **5.7.3.4 Упаковка готовой продукции.**

Подготовка готовой органоминеральной смеси для фасовки подразумевает перемещение готовой смеси на участок затаривания продукции. Фасовка готовой продукции включает операции связанные с подготовкой пакетов для за-

полнения смесью, заполнение пакета через мерную емкость и запайка пакета с помощью электрической установки. Маркировка произведенной продукции осуществляется в соответствии с требованиями законодательства РБ и Международного законодательства с использованием штрих-кодов EAN.

## 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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

2. Установлено, что сорбционная способность ГСШ в отношении катионов радиоцезия составляет 75–83% (из соледержащих 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  $\text{K}^+$  и  $\text{Cs}^+$  со структурой. Иммобилизация  $^{137}\text{Cs}$  в ГСШ происходит в основном при спонтанном схлопывании краевых областей межпакетных пространств иллита и в результате диффузии ионов  $^{137}\text{Cs}$  в глубь его кристаллической решетки.

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

100,6 раза и  $K_d$  – 19,2 раза по  $^{137}\text{Cs}$ ;  $\alpha_{\text{обм}}$  – 14,8 раза, ЕКО – 12,0 раза и  $K_d$  – 58,4 раза по  $^{90}\text{Sr}$ .

4. Впервые разработан методологический подход, позволяющий выполнить подбор исходных материалов для получения органоминеральных сорбентов с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами на основе количественных данных об обменной форме радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  ( $\alpha_{\text{обм}}$ ), емкости катионного обмена (ЕКО) и обменного потенциала связывания радиоцезия  $\text{RIP}(\text{K})_{\text{обм}}$  различных материалов и оценку эффективности их применения для проведения реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  (в лабораторных условиях).

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

6. Впервые получены органоминеральные сорбенты радионуклидов с оптимальными физико-химическими и сорбционными свойствами на основе твердых отходов горно-перерабатывающей (глинисто-солевые шламы ОАО «Беларуськалий») и химической (гидролизный лигнин) промышленности, местного минерального сырья (сапропели) и выполнена оценка их экологической эффективности по снижению миграции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  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 Беларуси, загрязненных радионуклидами.

#### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

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

2) при проведении научных исследований 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) и 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  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , путем целенаправленного поиска эффективных сорбентов радионуклидов с использованием предложенного методологического подхода;

2) для оценки экологической эффективности агрохимических мероприятий (сельскохозяйственные контрмеры), направленных на минимизацию перехода 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 радионуклидом  $^{137}\text{Cs}$  (почва, водные экосистемы) при радиационной аварии на АЭС путем внесения модифицированных составов глинисто-солевых шламов в почвы санитарно-защитной зоны АЭС.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- АПК – агропромышленный комплекс  
АЭС – атомная электростанция  
БС – бинарная смесь  
ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения  
ГЛ – гидролизный лигнин  
ГСШ – глинисто-солевые шламы  
ДПП – дерново-подзолистая песчаная  
ДПС – дерново-подзолистая супесчаная  
ДПСГ – дерново-подзолистая суглинистая  
ДПСГ-М – дерново-подзолистая суглинистая (г. Моль, Бельгия)  
ЕКО – емкость катионного обмена  
ЕРН – естественные радионуклиды  
КН – коэффициент накопления  
КП – коэффициент перехода  
МАГАТЭ – Международное агентство по атомной энергии  
МКРЗ – Международная комиссия по радиологической защите  
МВ – минеральное вещество  
ОВ – органическое вещество  
ОМС – органоминеральный сорбент  
ППК – почвенно-поглощающий комплекс  
ПРООН – Программа развития Организации Объединенных Наций  
РУ – рудоуправление  
РН – радионуклиды  
РЭМ с РСМА – растровая электронная микроскопия с рентгено-спектральным микроанализом  
РФА – рентгенофазовый анализ  
РСФА – рентгеноспектральный флуоресцентный анализ  
СВ – сухое вещество  
СИП – Семипалатинский испытательный полигон  
СПРМ – сканирующая просвечивающая рентгеновская микроскопия  
СССР – Союз Советских Социалистических Республик  
ТРН – техногенные радионуклиды  
ФАО – Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН  
ЧАЭС – Чернобыльская атомная электростанция  
ЮНИСЕФ – Детский фонд ООН  
FES – Frayed Edge Sites, селективные сорбционные места  
HAS – High Affinity Sites, центры особо высокой селективности

RES – Regular Exchange Sites, неселективные сорбционные места  
RIP – Radiocaesium Interception Potential, потенциал связывания радиоце-  
зия  
PAR – величина калийного адсорбционного отношения

## СПИСОК 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

# БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

## Список использованных источников

1. Состояние природной среды Беларуси: экол. бюл. 2013 г. Глава 12. Отходы / под ред. В.Ф. Логинова. – Минск, 2014. – 364 с. // Мин-во природ. ресурсов и охраны окр. среды [Электронный ресурс]. – 2014. Режим доступа: <http://www.minpriroda.gov.by/uploads/files/gl-12-1.pdf>. – Дата доступа: 23.11.2014.
2. Человеческий потенциал Беларуси: экономические вызовы и социальные ответы: нац. отчет о человеч. развитии – 2003, под ред. Л. Макейчик. – Минск: Юнипак, 2003. – 118 с.
3. Можейко, Ф. Ф. Глинисто-солевые шламы – ценное минеральное сырье для производства различных материалов / А.А. Можейко [и др.] // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы I Науч.-техн. конф., Гродно, 28–30 июня. 1994 г. / Отдел проблем ресурсосбережения АН Беларуси; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 1995. – С. 148–151.
4. Сапешко, В. В. Освоение технологии сухого обесшламливания сильвинитовой руды на опытно-промышленной вентилируемой установке 3 РУ ПО «Беларуськалий» и перспективы использования сухих шламов / В. В. Сапешко, В. И. Ниценко, В. Ф. Тюриков / Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 22–24.
5. Экологические последствия радиоактивного загрязнения природных сред в районе аварии Чернобыльской АЭС / Ю.А. Израэль [и др.] // Атомная энергия. – 1988. – Т. 64, вып. 1. – С. 28–40.
6. Сивинцев, Ю.В. Реабилитация радиоактивно загрязненных территорий / Ю.В. Сивинцев // Атомная техника за рубежом. – 2002. – № 2. – С. 3–12.
7. Семиошкина, Н.А. Оценка радиологических последствий радиоактивного загрязнения территории Семипалатинского испытательного полигона: автореф. дис.... канд. биол. наук: 03.00.01 / Н.А. Семиошкина; ГНУ ВНИИС-ХРАЭ. – Обнинск, 2002. – 104 с.
8. Экологические последствия радиоактивного загрязнения на Южном Урале. – М.: Наука. – 1993. – 336 с.
9. Крупные радиационные аварии: последствия и защитные меры / Р.М. Алексахин [и др.]; под ред. Л.А. Ильина, В.А. Губанова. – М.: ИздАТ, 2001. – 752 с.

10. Медико-биологические и экологические последствия радиоактивного загрязнения реки Теча: науч. изд. под ред. А.В. Аклеева, М.Ф. Киселева. – М.: Министерство здравоохранения РФ, 2000. – 532 с.
11. Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред / Ю.А. Израэль [и др.]; под ред. Ю.А. Израэля. – Л.: Гидрометеиздат, 1990. – 296 с.
12. Кашпаров, В.А. Загрязнение территории радионуклидами топливной компоненты чернобыльских радиоактивных выпадений / В.А. Кашпаров // Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 5–6 дек. 2005 г. / Ин-т глоб. климата и экологии Росгидромета и РАН; редкол.: Ю. А. Израэль, С. В. Антипов.– М., 2005. – С. 11–19.
13. Алексахин, Р.М. Радиоактивное загрязнение почв как тип их деградации / Р.М. Алексахин // Почвоведение. – 2009. – № 12. – С. 1487–1498.
14. Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229-91). Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020-94. – М.: Госсанэпидемнадзор, 1995. – 20 с.
15. Пристер, Б.С. Реализация и развитие идей В.М. Ключковского в современной радиологии / Б.С. Пристер // выпуск XXXV. Радиоэкологические чтения, посвященные действительному члену ВАСХНИЛ В.М. Ключковскому. – М.: РАСХН – ВНИИ СХРАЭ, 2007. – С. 62–88.
16. Радиоактивное загрязнение природных сред в зоне аварии на Чернобыльской атомной электростанции / Ю.А. Израэль [и др.] // Метеорология и гидрология. – 1987. – № 2. – С. 5–18.
17. Экологические последствия радиоактивного загрязнения природных сред в районе аварии Чернобыльской АЭС / Ю.А. Израэль [и др.] // Атомная энергия. – 1988. – Т. 64, вып. 1. – С. 28–40.
18. 20 лет после Чернобыльской катастрофы: последствия в Республике Беларусь и их преодоление: нац. докл. / Ком. по пробл. последствий катастрофы на ЧАЭС при Совете Министров РБ; под ред. В.Е. Шевчука, В. Л. Гурачевского. – Минск, 2006. – 112 с.
19. Буравлев, Е.П. Миграция Cs-137 и Ce-144 в почвенном покрове зоны отселения Чернобыльской АЭС / Е.П. Буравлев // Агрохимия. – 1991. – № 6. – С. 70–73.
20. Экологические, медико-биологические и социально-экономические последствия катастрофы на ЧАЭС в Беларуси / МЧС, Ин-т радиобиол., АН Беларуси; под ред. Е.Ф. Конопки. – Минск, 1996. – 280 с.
21. Агеец, В.Ю. Система радиоэкологических контрмер в агросфере Беларуси / В.Ю. Агеец. – Минск: РНИУП «Институт радиологии», 2001. – 249 с.

22. 15 лет после Чернобыльской катастрофы: последствия в Республике Беларусь и их преодоление: нац. докл. / Ком. по пробл. последствий катастрофы на ЧАЭС при Совете Министров РБ; под ред. В. Е. Шевчука, В. Л. Гурачевского. – Минск: Триолета, 2001. – 118 с.

23. Земля Беларуси: справоч. пособие / И. М. Богдевич [и др.]; под ред. Г. И. Кузнецова, Г. В. Дудко. – Минск: УП «Белницзем», 2002. – 120 с.

24. Почвы сельскохозяйственных земель Республики Беларусь: практич. пособие, под ред. Г.И. Кузнецова, Н.И. Смяяна. – Минск: Оргстрой, 2001. – 402 с.

25. Богдевич, И.М. Проблемы получения качественной продукции на загрязненных радионуклидами землях / И.М. Богдевич // Фундаментальные и прикладные аспекты радиобиологии: биологические эффекты малых доз и радиоактивное загрязнение среды (Радиоэкологические и медико-биологические последствия катастрофы на ЧАЭС): тезисы докл. Междунар. науч. конф., Минск, 16–17 апр. 1998 г. / МЧС, НАН Беларуси, Ин-т радиобиол.; редкол.: Е. Ф. Конопля [и др.]. – Минск, 1998. – С. 21.

26. О правовом режиме территорий, подвергшихся радиоактивному загрязнению после катастрофы на Чернобыльской АЭС: Закон Респ. Беларусь от 12 нояб. 1991г. № 1227-ХП [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа : [http://minzdrav.by/med/docs/journal/St11\\_1997\\_5.doc](http://minzdrav.by/med/docs/journal/St11_1997_5.doc). – Дата доступа: 21.03.2011.

27. Герменчук, М.Г. Радиоэкологическая ситуация на территории Республики Беларусь после аварии на Чернобыльской АЭС / М.Г. Герменчук // Специальный доклад Чернобыльской миссии ООН. – Минск, 2001. – 25 с.

28. Четверть века после чернобыльской катастрофы: итоги и перспективы преодоления. Национальный доклад Республики Беларусь / Департамент по ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС МЧС Респ. Беларусь; сост. В.А. Черников [и др.]. – Минск: Институт радиологии, 2011. – 90 с.

29. Беларусь: Обзор последствий аварии на ЧАЭС и программ по их преодолению (8 апр. 2002) / Документ Всемирного банка; сост.: Л. Бурунчук [и др.]. – Вашингтон, 2002. – 64 с.

30. Итоги ликвидации последствий аварии на ЧАЭС в агропромышленном комплексе России / Р.М. Алексахин [и др.] // Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 5–6 дек. 2005 г. / Ин-т глоб. климата и экологии Росгидромета и РАН; редкол.: Ю.А. Израэль, С.В. Антипов. – Москва, 2005. – С. Пл–6–7.

31. Реабилитация зон локальных радиоактивных загрязнений / А. В. Панов [и др.] // Атомная энергетика. – 2006. – Т. 100, вып. 2. – С. 125–134.

32. Шубина, О. А. Реабилитация сельскохозяйственных угодий, временно выведенных из землепользования / О.А. Шубина // Радиоактивность после

ядерных взрывов и аварий: тезисы докл. Междунар. конф., Москва, 5–6 дек. 2005 г. / Ин-т глоб. климата и экологии Росгидромета и РАН; редкол.: Ю.А. Израэль, С.В. Антипов. – М., 2005. – С. II–59.

33. Гуманитарные последствия аварии на Чернобыльской АЭС. Стратегия реабилитации / Отчет, подготовленный по поручению ПРООН и ЮНИСЕФ при поддержке УКГД и ВОЗ. – Минск. – 2002. – 80 с.

34. Наследие Чернобыля: Медицинские, экологические и социально-экономические последствия и рекомендации правительствам Беларуси, Российской Федерации и Украины: материалы Чернобыльского Форума 2003–2005 / ООН. – Женева, 2005. – 58 с.

35. Государственная программа по преодолению последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС на 2011–2015 годы и на период до 2020 года: утв. постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 31 декабря 2010 г., № 1922. – Минск: РНИУП «Институт радиологии», 2010. – 133 с.

36. Республиканские допустимые уровни содержания радионуклидов цезия-137 и стронция-90 в пищевых продуктах и питьевой воде (РДУ-99): ГН 10-117-99. – Введ. 26.04.1999. – Минск: Мин-во здравоохран. Респ. Беларусь, 1999. – 10 с.

37. Методический подход к обоснованию защитных мероприятий в сельских населенных пунктах в отдаленный период после аварии на Чернобыльской АЭС / С.В. Фесенко [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2001. – Т. 41, № 4. – С. 415–426.

38. Фрид, А. С. Миграция как один из показателей буферности ландшафта к загрязнению радиоцезием // А. С. Фрид / Радиационная биология. Радиоэкология. – 2005. – Т. 45, № 2. – С. 236–240.

39. Дезактивация территории Беларуси, загрязненных радионуклидами в результате Чернобыльской катастрофы / Г.А. Шароваров [и др.]. – Минск, 1994. – 44 с. (Препринт / НАН Беларуси, Ин-т радиоэколог. проблем; ИРЭП-9).

40. Ратников, А. Н. Система защитных мероприятий и технологических приемов ведения растениеводства на сельскохозяйственных угодьях, подвергшихся радиоактивному загрязнению после аварии на ЧАЭС: автореф. дис. ... д-ра с.-х. наук: 03.00.16 / А.Н. Ратников. – М., 2002. – 52 с.

41. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде / М.: Мир, 1999. – 512 с.

42. Булгаков, А. А. Разработка методов прогнозирования распределения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в природных системах почва – вода: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 04.00.02 / А. А. Булгаков; ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН. – М., 1998. – 24 с.



43. Коноплев, А. В. Определение характеристик равновесной селективной сорбции радиоцезия почвами и донными отложениями / А. В. Коноплев, И. В. Коноплева // Геохимия. – 1999. – № 2. – С. 207–214.
44. Круглов, С.В. Показатели специфической сорбционной способности почв и минеральных сорбентов в отношении  $^{137}\text{Cs}$  / С.В. Круглов [и др.] // Почвоведение. – 2008. – № 6. – С. 693–703.
45. Поляков, Ю.А. Радиоэкология и дезактивация почв / Ю.А. Поляков. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.
46. Прозоров, Л.Б. Выщелачивание цезия-137 из загрязненных грунтов различными реагентами / Л.Б. Прозоров [и др.] // Радиохимия. – 1997. – Т. 39, № 3. – С. 284–288.
47. Соботович, Э.В. Биогеохимическая концепция самоочищения радиационно-загрязненных территорий / Э. В. Соботович, В. В. Долин // Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 5–6 дек. 2005 г. / Ин-т глоб. климата и экологии Росгидромета и РАН; редкол.: Ю. А. Израэль, С. В. Антипов. – М., 2005. – С. II–14.
48. Павлоцкая, Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф. И. Павлоцкая. – М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.
49. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению / Н.И. Санжарова [и др.] // Рос. хим. ж. – 2005. – Т. XLIX, № 3. – С. 26–34.
50. Пристер, Б.С. Радиопротекторные свойства сапропелей / Б.С. Пристер // Проблемы сельскохозяйственной радиологии: сб. науч. тр. / Украинский науч.-исслед. ин-т с.-х. радиологии; под ред. Пристера Б.С. – Киев, 1996. – С. 184–188.
51. Countermeasures used in the Ukraine to produce forage and animal food products with radionuclide levels below intervention limits after the Chernobyl accident / B.S. Prister [et al.] // Science Total Environ. – 1993. – Vol. 137, № 1. – P. 183–198.
52. Перепелятникова, Л. В. Влияние природных сорбентов на миграцию цезия-137 в системе почва – растение / Л. В. Перепелятникова, Н. П. Омеляненко, Т. Н. Иванова // Радиобиол., радиоэкол., радиац. безопас.: тез. докл. 3 съезда по радиац. исслед., Москва, 14–17 окт. 1997 г. / Пушино, 1997. – Т. 2. – С. 464.
53. Nisbet, A. F. Application of fertilizers and ameliorants to reduce soil to plant transfer of radiocaesium and radiostrontium in the medium to long term – a summary / A. F. Nisbet [et al.] // The Science of the Total Environ. – 1997. – Vol. 137. – P. 173–182.

54. Переход радионуклидов через наземную окружающую среду в сельскохозяйственные продукты, включая оценку агрохимических методов: заключит. отчет совмест. эксперимент. проекта № 2 Европейской комиссии, Беларуси, Российской Федерации, Украины / EUR 16528 EN. – 1996. – 117 с.

55. Реабилитация сельскохозяйственных территорий, загрязненных в результате аварии на ЧАЭС / Б.С. Пристер [и др.] // Вісн. аграр. науки. – Квітень. – Спец. випуск. – 2001. – С. 69–77.

56. Руководство по применению контрмер в сельском хозяйстве в случае аварийного выброса радионуклидов в окружающую среду / МАГАТЭ. – Вена, 1994. – 104 с.

57. Руководство по ведению агропромышленного производства в условиях радиоактивного загрязнения земель Республики Беларусь на 1997–2000 гг.; под ред. И.М. Богдевича; МЧС, Минсельхоз Респ. Беларусь, Акад. аграр. наук. – Минск, 1997. – 76 с.

58. Рекомендации по ведению агропромышленного производства в условиях радиоактивного загрязнения земель Республики Беларусь / под ред. И.М. Богдевича [и др.]; РНИУП «Институт почвоведения и агрохимии» НАН Беларуси. – Минск, 2003. – 72 с.

59. Caesium and rubidium ion equilibria in illite clay / E. Brouwer [et al.] // J. Phys. Chem. – 1983. – Vol. 87. – P. 1213–1219.

60. Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils / A. Cremers [et al.] // Nature. – 1988. – Vol. 335, № 6187. – P. 247–249.

61. The specific interception potential of soils for radiocaesium / L. Sweeck [et al.] // Proc. Int. Conf. on Transfer of Radionuclides in Natural and Semi-Natural Environments // Elsevier Applied Science. – 1990. – P. 249–258.

62. Sawhney, B. Sorption of caesium from dilute solution by soil clays / B. Sawhney, C. Frink // Proc. of the 8 Int. Congress of Soil Science. – Bucharest, 1964. – P. 423–430.

63. Tamura, T. Structural implications in caesium sorption / T. Tamura, D. G. Jacobs // Health Physics. – 1960. – Vol. 2. – P. 391–398.

64. Hird, A.B. Factors affecting the sorption and fixation of caesium in acid organic soil // European Soil Sci. – 1996. – Vol. 47. – P. 97–104.

65. Дезактивация грунтов Чернобыльской АЭС и разработка опытной установки / В.В. Шаталов [и др.] // Радиационное наследие XX века: восстановление окружающей среды: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 30 окт.–2 нояб. 2000 г. / Москва, 2000. – С. 150–154.

66. Применение физико-химических способов сепарации к дезактивации загрязненных грунтов / В.В. Шаталов [и др.] // Атомная энергия. – 2006. – Т. 101, вып. 4. – С. 296–301.

67. Использование геотехнологических способов реабилитации (дезактивации) загрязненных территорий / В.В. Шаталов [и др.] // Известия Академии промышленной экологии. – 1999. – № 2. – С. 81–75.

68. Разработка промышленной технологии реабилитации территорий, загрязненных радионуклидами в результате техногенной деятельности / А.С. Поляков [и др.] // Известия Академии промышленной экологии. – 2000. – № 3. – С. 16–21.

69. Огульник, П.Г. Современные технологии для реабилитации загрязненных территорий / П.Г. Огульник, Е.А. Лагузин, А.Ю. Смирнова // Известия Академии промышленной экологии. – 1999. – № 2. – С. 76–81.

70. Шевцова, Е.В. Исследование и разработка физико-химических основ технологии электрокинетической очистки грунтов от радионуклидов: автореф. дис. ... канд. тех. наук: 04.00.02 / Шевцова Е.В.; ГУП МосНПО «Радон». – М., 2003. – 24 с.

71. Результаты комплексных исследований применения электрокинетических методов для очистки грунтов от радионуклидов и тяжелых металлов / И.А. Соболев [и др.] // Известия Академии промышленной экологии. – 1997. – № 1. – С. 32–33.

72. Cement offers a solid outlet for contaminated soil // Chem. Eng (USA). – 1997. – Vol. 104, № 2. – P. 23.

73. Пристер, Б. С. Проблема долгосрочного прогнозирования динамики накопления  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  растениями / Б. С. Пристер // Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 5–6 дек. 2005 г. / Ин-т глоб. климата и экологии Росгидромета и РАН; редкол.: Ю. А. Израэль, С. В. Антипов. – Москва, 2005. – С. II–54.

74. Планирование реабилитации территории Беларуси, загрязненной радионуклидами в результате Чернобыльской катастрофы / Г.А. Шароваров [и др.]. – Минск, 1995. – 56 с. (Препринт / НАН Беларуси, Ин-т радиоэколог. проблем; ИРЭП-15).

75. Долін, В. В. Перспективи природно-антропогенної ремедіації радіаційно забруднених агроєкосистем / В.В. Долін, Э.В. Собонович // Доп. НАН України. – 2000. – № 12 – С. 215–219.

76. Self-restoration of contaminated territories / G. Arapis [et al.] // The radiological consequences of the Chernobyl accident: proceedings of the first International conference, Minsk, March 18–22 1996 / Europ. com., Bel., Rus. and Ukr. Min. on Chernobyl Affairs. – Minsk, 1996. – P. 465–475.

77. Бондаренко, Г. Н. Динамика самоочищения наземных экосистем после Чернобыльской аварии / Г.Н. Бондаренко // Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 5–6 дек. 2005 г. / Ин-т

глоб. климата и экологии Росгидромета и РАН; редкол.: Ю.А. Израэль, С.В. Антипов. – М., 2005. – С. II–17.

78. Сельскохозяйственная радиоэкология / Р. М. Алексахин [и др.]; под ред. Р.М. Алексахина, Н.А. Корнеева. – М.: Экология, 1992. – 400 с.

79. Галиулин, Р. В. Очистка почв от тяжелых металлов с помощью растений / Р.В. Галиулин, Р.А. Галиулина // Вестник Российской академии наук. – 2008. – Т. 78, № 3. – С. 247–249.

80. Дричко, В. Ф. Скорости очищения загрязненных почв методом фито-мелиорации // Почвоведение. – 2006. – № 9. – С. 1114–1149.

81. Влияние защитных мероприятий в сельском хозяйстве для снижения дозовых нагрузок / С. К. Фирсакова [и др.] // Итоги научных исследований в области радиоэкологии окружающей среды за десятилетний период после аварии на Чернобыльской АЭС: сб. науч. тр. / РНИУП «Институт радиологии», редкол.: С. К. Фирсакова [и др.]. – Гомель, 1996. – С. 5–11.

82. Алексахин, Р. М. Радиоактивное загрязнение почвы и растений / Р. М. Алексахин. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 156 с.

83. Клечковский, В. М. О поведении радиоактивных продуктов в почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае / В. М. Клечковский, Г. Н. Целищева. – М.: Изд-во АН СССР, 1956. – 171 с.

84. Клечковский, В. М. Поведение в почвах и растениях микроколичеств стронция, цезия, рутения и циркония / В. М. Клечковский, И. В. Гулякин // Почвоведение. – 1958. – № 3. – С. 1–15.

85. Гулякин, И. В. Вопросы агрохимии радиоактивных изотопов стронция, цезия и других продуктов деления / И. В. Гулякин, Е. В. Юдинцева // Изв. Тимирязевск. с-х. акад. – 1958. – № 8. – С. 532.

86. Гулякин, И. В. Поступление в растения радиоактивных изотопов стронция, цезия, рутения, циркония и других продуктов деления / И. В. Гулякин // Докл. АН СССР. – 1956. – Т. 3. – С. 134.

87. Юдинцева, Е. В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия / Е. В. Юдинцева, И. В. Гулякин. – М.: Атомиздат, 1968. – 232 с.

88. Молчанова, И. В. Радиоактивные изотопы в системе почва–растение / И. В. Молчанова, Н. В. Куликов. – М.: Атомиздат, 1972. – 86 с.

89. Марей, А. Н. Современные проблемы радиационной безопасности / А. Н. Марей. – М.: Атомиздат, 1971. – 164 с.

90. Поведение радиоактивных изотопов в системе почва – раствор / Н. В. Тимофеев-Ресовский [и др.] // Радиоактивность почв и методы ее определения: сб. науч. ст., под общ. ред. И. Н. Антипова-Каратаева. – М.: Наука, 1966. – С. 46.

91. Физико-химический режим поведения  $^{90}\text{Sr}$  в дерново-подзолистых почвах Беларуси / С. Н. Иванов [и др.] // Почвоведение. – 1976. – № 12. – С. 110–116.
92. Сорбция и десорбция микроколичеств цезия дерново-подзолистыми почвами различного механического состава / С. Н. Иванов [и др.] // Докл. АН БССР. – 1976. – Т. 20, № 1. – С. 55–58.
93. Шагалова, Э. Д. Сорбция микроколичеств цезия некоторыми почвами Белоруссии / Э. Д. Шагалова // Почвоведение. – 1982. – № 11. – С. 26–33.
94. Шагалова, Э. Д. Специфика сорбции цезия дерново-подзолистыми почвами и торфами из растворов разной концентрации / Э. Д. Шагалова // Почвы БССР и пути повышения их плодородия. – Минск, 1977. – С. 45–48.
95. Алексахин, Р. М. Основные итоги работ в области сельскохозяйственной радиологии по ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС в 1986–2001 гг. / Р.М. Алексахин, С.В. Фесенко, Н.И. Санжарова // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2001. – Т. 41, вып. 3. – С. 313–325.
96. Пристер, Б. С. Основы сельскохозяйственной радиологии / Б. С. Пристер. – Киев: Урожай, 1991. – 472 с.
97. Пристер, Б. С. Обоснование и стратегия применения контрмер при загрязнении сельскохозяйственных угодий после аварии на ЧАЭС / Б. С. Пристер // Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий: тез. докл. Междунар. конф., Москва, 5–6 дек. 2005 г. / Ин-т глоб. климата и экологии Росгидромета и РАН; редкол.: Ю. А. Израэль, С. В. Антипов. – М., 2005. – С. II–55.
98. Пристер, Б. С. Стратегия и опыт применения сельскохозяйственных контрмер в Украине после аварии на ЧАЭС / Б. С. Пристер // 20 лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее, Киев, 24–26 апр. 2006 г. / Европейский центр техногенной безопасности; редкол.: В. И. Холоша [и др.]. – Киев, 2006. – С. T2-59–T2-60.
99. Strategies of decontamination. EU – CIS Experimental collaboration project #4. Final report. EU 16530 EN. Brussels, Luxemburg: European Commission, Belarus, the Russian Federation, Ukraine, 1996. – 173 p.
100. Alexakhin, R. M. Countermeasures in agricultural production as an effective means of mitigating the radiological consequences of the Chernobyl accident / R. M. Alexakhin // Science Total Environ. – 1993. – Vol. 137, № 1. – P. 9–20.
101. Санжарова, Н. И. Оценка эффективности защитных мероприятий на почвах, загрязненных радионуклидами / Н. И. Санжарова [и др.] // Химия в сельском хозяйстве. – 1998. – № 4. – С. 22–26.
102. Регулирование миграции и транслокации стронция при химической мелиорации кислых почв / В. А. Величко [и др.] // Докл. Рос. акад. с.-х. наук. – 1993. – № 5. – С. 19–22.

103. Клебанович, Н. В. Влияние известкования на поступление радиоцезия в растениеводческую продукцию / Н. В. Клебанович // Радиобиол., радиоэкол., радиац. Безопас.: материалы 3-го съезда по радиац. исслед., Москва, 14–17 окт. 1997 г. / Пушино, 1997. – Т. 2. – С. 453–454.

104. Снижение накопления  $^{137}\text{Cs}$  в сельскохозяйственных культурах под воздействием мелиорантов / В. К. Кузнецов [и др.] // Агрохимия. – 1995. – № 4. – С. 74–79.

105. Маркина, З. Н. Эффективность агрохимических приемов при ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС / З. Н. Маркина // Химия в сельском хозяйстве. – 1996. – № 1. – С. 22–24.

106. Сложные органоминеральные удобрения, снижающие накопление радионуклидов в растительной продукции / М. И. Лясковский [и др.] // Наука и медицина Чернобылю: тез. докл. Междунар. конф., Минск, 10–13 нояб. 1993 г. / АН Беларуси, Мин-во здравоохранения; редкол.: Е. Ф. Конопля [и др.]. – Минск, 1993. – С. 121–122.

107. Использование сложных органоминеральных удобрений для снижения накопления радионуклидов в растительной продукции / М. И. Лясковский [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1995. – Т. 35, вып. 3. – С. 328–338.

108. Агеец, В. Ю. Эффективность применения органических удобрений, мелиорантов и сорбентов на загрязненных радионуклидами землях / В. Ю. Агеец // Агрэкономика. – 2000. – № 12. – С. 10–12.

109. Влияние сапропелевых удобрений на поступление радионуклидов в сельскохозяйственные растения / В. Ю. Агеец [и др.] / Радиобиология и радиоэкология: тез. докл. респ. науч.-практ. конф., Минск, 20–21 дек. 1990 г. // Белорус. НИИ почвоведения и агрохимии; под ред. академика И. М. Богдевича [и др.]. – Минск, 1990. – С. 8.

110. The use of mineral and organic adsorbents as countermeasures in contaminated soils: A soil chemical approach / E. Valcke [et al.] // Proc. of the Int. Symp. on Radioecology, Vienna, 22–24 Apr. 1996. – Vienna, 1996. – P. 85–92.

111. Бакунов, Н. А. К вопросу о снижении накопления  $^{137}\text{Cs}$  в растениях при обогащении почв природными сорбентами / Н. А. Бакунов, Е. В. Юдинцева // Агрохимия. – 1989. – № 6. – С. 90–96.

112. 20 лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее: национал. доклад Украины. – К.: Атика, 2006. – 232 с.

113. An extended review of twenty years of countermeasure used in agriculture after Chernobyl accident / S.V. Fesenko [et al.] // Sci. Total Environ. – 2007. – Vol. 383. – P. 1–24.

114. Фесенко, С. В. Оценка эффективности защитных мероприятий в отдаленный период после аварии на Чернобыльской АЭС / С. В. Фесенко [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1998. – Т. 38, № 3. – С. 354–366.
115. Comparison of Data from Ukraine, Russia and Belarus on the Effectiveness of Agricultural Countermeasures. Memorandum. NRPB-M597 / J. Brown [et al.]. – Brussels, 1995. – 27 p.
116. Накопление  $^{90}\text{Sr}$  полевыми культурами в условиях радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных угодий / С.К. Фирсакова [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2002. – Т. 42, № 3. – С. 345–351.
117. Valcke, E. The use of spropels as amendments in radiocaesium and radiostromtium contaminated soils / E. Valcke, A. Cremers, L. Moskaltchuk // Applied Geochemistry. – 1998. – Vol. 13, № 2. – P. 155–163.
118. 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.
119. Москальчук, Л.Н. Использование сапропелей в качестве мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л.Н. Москальчук // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 4. – С. 86–91.
120. Maskalchuk, L.N. The use of spropels 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.
121. 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 environment from the effects of ionizing radiation: contributed papers International conference, Stockholm, Sweden, Oct. 6–10 2003. – Stockholm, 2003. – P. 126–131.
122. 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.
123. 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 Co-

operation in Nuclear: conference documentation. An IBC Global International Conference, Vilnius, Lithuania, May 21–22 2007. – Vilnius, 2007. – P. 365–374.

124. 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 июня – 6 июня 2007 г. / МНТЦ; редкол.: Н.П. Лаверов [и др.]. – Москва, 2007. – С. 63–67.

125. Коноплев, А.В. Оценка эффективности применения органоминеральных сорбентов на основе сапропеля и промышленных отходов для реабилитации загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  почв / А.В. Коноплев, Л.Н. Москальчук, В.Е. Попов, А.А. Булгаков // От экологических исследований – к экологическим технологиям: материалы Междунар. науч. семинара, Миасс, Россия, 30 мая – 2 июня 2006 г. / ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. акад. Е.И. Забабахина»; редкол.: Б.К. Водолага [и др.]. – Миасс, 2006. – С. 77.

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

127. Москальчук, Л.Н. Органоминеральные сорбенты на основе природного сырья и промышленных отходов / Л.Н. Москальчук // Двадцать лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее: сб. докладов Междунар. конф., Киев, Украина, 24–26 апр. 2006 г. / Европейский центр техногенной безопасности (TESEC); редкол.: Р.М. Алексахин [и др.]. – Киев, 2006. – С. Т3-36–Т3-37.

128. Москальчук, Л.Н. Применение природных органических и минеральных веществ и промышленных отходов для реабилитации радиационно загрязненных почв Беларуси / Л.Н. Москальчук // Сб. науч. тр. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2007. – Сер. IV., Вып. XV: Химия и технология орган. в-в. – 2007. – С. 278–282.

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

130. Maskalchuk, L.N. The development of composition and technology of amendments production for rehabilitation of soils contaminated by radionuclide in Belarus / L.N. Maskalchuk [et al.] // 11<sup>th</sup> International UFZ-Deltares/TNO Conference on Management of Soil, Groundwater and Sediments (ConSoil 2010). – Salzburg, Austria, 2010. – P. 100.



131. Научное обоснование применения природных органических и минеральных сорбентов и композиций на их основе для реабилитации техногенно загрязненных почв. Надежность и безопасность 38: отчет о НИР (заключ.) / ОИЭЯИ–Сосны НАН Беларуси; рук. Л.Н. Москальчук. – Минск., 2006. – 44 с.– № ГР 20014639.

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

133. Разработка составов и технологии получения мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв, и прогнозирование эффективности их применения: итоговый технический отчет по проекту МНТЦ № 3189 о выполнении работ в период с 01.11.2005 по 31.01.2009 / ГУ «НПО «Тайфун», ФГУ Рос. науч. центр «Курчатовский Институт», ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси; рук. проекта А.В. Коноплев, помощник рук. проекта Л.Н. Москальчук. – М., 2009. – 116 с.

134. Изучение влияния электромагнитных полей и потоков тепловой энергии на механизм взаимодействия природного органического сырья и продуктов на его основе с радионуклидами. ГПОФИ «Высокоэнергетические, ядерные и радиационные технологии 4.02»: отчет о НИР (заключ.) / ОИЭЯИ – Сосны НАН Беларуси; рук. Л.Н. Москальчук. – Минск, 2010. – 50 с.– № ГР 20062722.

135. Титлянова, А. А. Сорбция цезия слоистыми почвенными минералами / А. А. Титлянова // Почвоведение. – 1978. – № 11. – С. 88–94.

136. Прохоров, В. М. Миграция радиоактивной загрязненности в почвах / В. М. Прохоров. – М.: Энергоиздат, 1981. – 98 с.

137. Сорбция долгоживущих продуктов деления почвами и глинными минералами / Ю. А. Кокотов [и др.] // Радиохимия. – 1961. – Т. 3, № 2. – С. 199–206.

138. Кокотов, Ю. А. Сорбция долгоживущих продуктов деления почвами и глинными минералами / Ю. А. Кокотов, Р. Ф. Попова // Журн. приклад. химии. – 1962. – Т. 35, № 6. – С. 1242–1248.

139. Иванов, С. Н. Характер сорбции микроколичеств цезия некоторыми минералами / С. Н. Иванов, Э. Д. Шагалова, С. С. Шифрина // Докл. АН БССР. – 1975. – Т. 19, № 10. – С. 926–928.

140. О поступлении  $^{90}\text{Sr}$  в растения / Ф.И. Павлоцкая [и др.] // Радиоактивность почв и методы ее определения: сб. науч. ст.; под общ. ред. И. Н. Антипова-Каратаева. – М.: Наука, 1966. – С. 174–194.

141. Павлоцкая, Ф. И. Относительная подвижность и распределение  $^{90}\text{Sr}$  и Са в дерново-подзолистой почве / Ф. И. Павлоцкая, Л. Н. Зацепина // Почвоведение. – 1970. – № 5. – С. 60–65.
142. Доступность  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  растениям из различных компонентов почвы / Ю. И. Бондарь [и др.] // Почвоведение. – 2000. – № 4. – С. 439–445.
143. Лопотко, М. З. Сапропели БССР: их добыча и использование / М. З. Лопотко. – Минск: Наука и техника, 1974. – 208 с.
144. Лопотко, М. З. Озера и сапропель / М. З. Лопотко; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск: Наука и техника, 1978. – 88 с.
145. Лопотко, М. З. Сапропели и продукты на их основе / М. З. Лопотко, Г. А. Евдокимова; под ред. Н. В. Кислова. – Минск: Наука и техника, 1986. – 191 с.
146. Сапропелевые удобрения / М. З. Лопотко [и др.]; под общ. ред. А. С. Мееровского. – Минск: Наука и техника, 1983. – 120 с.
147. Лопотко, М. З. Кадастр сапропелевых отложений озер Белорусской ССР: в 6 кн. / М. З. Лопотко [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1981. – Т.1: 3. Гомельская область / под общ. ред. акад. И. И. Лиштвана. – 1981. – 28 с.
148. Курзо, Б. В. Генезис и ресурсы сапропелей в Белоруссии / Б. В. Курзо, С. В. Богданов. – Минск: Наука и техника, 1989. – 174 с.
149. Капустина, И. Б. Применение гидролизного лигнина в качестве мелиорант-сорбента для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / И.Б. Капустина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – № 1. – С. 17–22.
150. Клементьев, В. П. Исследования по использованию шламовых отходов обогащения калийных руд в качестве мелиорант-сорбентов / В.П. Клементьев, А.Д. Смычник, Л.Н. Москальчук // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 24–27.
151. Физико-химические свойства глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и перспективы их использования в качестве сорбентов радионуклидов / Л.Н. Москальчук, Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, А.В. Кушнер // Сахаровские чтения 2013 года: экологические проблемы XXI века: материалы 13-й Междунар. науч. конф., 16–17 мая 2013 г., г. Минск, Республика Беларусь / МГЭУ им. А.Д. Сахарова; под общ. ред. С.П. Кундаса, С.С. Позняка, Н.А. Лысухо. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2013. – С. 233–234.
152. 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.

153. Москальчук, Л. Н. Использование глинисто-солевых шламмов РУП ПО «Беларуськалий» в качестве сорбентов радионуклидов / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Н.М. Позылова // Сб. науч. тр. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2008. – Сер. III., Вып. XVI: Химия и технология неорган. материалов и веществ. – 2008. – С. 156–159.

154. 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 2012», Nantes, France, 29<sup>th</sup> march–1 april 2010 / French National Radioactive Waste Management Agency, Research & Development Department; Guest Editor: J.-F. Aranyossy. – P. 83/124–88/124.

155. Кордэ, Н. В. Биостратификация и типология русских сапропелей / Н. В. Кордэ. – М.: АН СССР, 1960. – 220 с.

156. Пидопличко, А. П. Озерные отложения Белорусской ССР / А. П. Пидопличко. – Минск: Наука и техника, 1975. – 120 с.

157. Богданов, С. В. Обеспеченность Минской области ресурсами сапропелевого сырья / С. В. Богданов, Б. В. Курзо, И. В. Молчан // Торфяная промышленность. – 1987. – № 11. – С. 22–23.

158. Нейштадт, М. И. Ресурсы сапропелей СССР и ближайшие задачи их использования / М. И. Нейштадт // Тр. Свердл. с-х. ин-та. – 1968. – Т. 17. – С. 8–17.

159. Евдокимова, Г. А. Виды сапропелевых удобрений / Г. А. Евдокимова, О. М. Гордобудская // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: тез. 4-й Респ. науч. конф., Минск, 29–30 сент. 1992 г. / АН Беларуси, Бел. ИПИПРЭ; редкол.: И. И. Лиштван (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 1992. – С. 36–37.

160. Соловьев, М. М. Основные типы озерных и сапропелевых отложений / М. М. Соловьев, Л. А. Белоголова // Труды Сапропелевого ин-та. – 1934. – Т. 1. – С. 27–61.

161. Позняк, В. С. О химическом составе некоторых сапропелей Белорусской ССР / В. С. Позняк, В. Е. Раковский // Генезис торфа и торфяных месторождений: науч. тр. / Ин-т торфа АН БССР; под ред. П. И. Белькевича. – Минск, 1954. – Т. 3. – С. 48–52.

162. Пидопличко, А. П. Торфяные месторождения Беларуси / А. П. Пидопличко. – Минск: АН БССР, 1961. – 192 с.

163. Пидопличко, А. П. Некоторые итоги изучения сапропелевых отложений Белорусской ССР / А. П. Пидопличко, Р. И. Грищук // Химия и генезис

торфа и сапропелей: сб. науч. ст. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. П. И. Белькевича. – Минск, 1962. – С. 18–23.

164. Рубанов, В. С. Действие сапропелей на урожай сельскохозяйственных культур / В. С. Рубанов, Н. Н. Коршун // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: сб. науч. ст. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск, 1974. – С. 49–50.

165. Рубанов, В. С. Действие сапропелей на урожай сельскохозяйственных культур и на изменения агрохимических показателей почв в условиях БССР / В. С. Рубанов, Н. Н. Коршун // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: сб. науч. ст. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск, 1976. – С. 146–156.

166. Кирдун, Е. А. Последствие сапропелевых удобрений на урожайность культур севооборота / Е. А. Кирдун // Торфяная пром-сть. – 1983. – № 6. – С. 28–29.

167. Кирдун, Е. А. Эффективность сапропелевых удобрений на дерново-подзолистых почвах БССР / Е. А. Кирдун // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: материалы 3-й Респ. науч. конф. / АН БССР, Ин-т торфа; редкол.: И. И. Лиштван [и др.]. – Минск, 1981. – С. 112–114.

168. Бородина, Т. П. Сапропель как удобрение и минерально-витаминная подкормка для животных / Т. П. Бородина, Б. Н. Хохлов // Вестн. с.-х. наук. – 1971. – № 12. – С. 45–50.

169. Лиштван, И. И. Использование сапропелей в народном хозяйстве / И. И. Лиштван, М. З. Лопотко // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: сб. науч. ст. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск, 1976. – С. 13–15.

170. Биологическая активность компостов органических удобрений, приготовленных на основе сапропеля / Т. Г. Зименко [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. біял. навук. – 1985. – № 6. – С. 45–48.

171. Хохлов, Б. Н. Об использовании сапропелей на удобрения в Ярославской и Псковской областях / Б. Н. Хохлов // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: сб. науч. ст. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск, 1976. – С. 156–165.

172. Хохлов, Б. Н. Применение сапропелей на удобрение / Б. Н. Хохлов. – М.: Россельхозиздат, 1986. – 39 с.

173. Мельников, В. Л. Клады озера Неро и использование сапропелей на удобрения / В. Л. Мельников, Б. Н. Хохлов. – Ярославль: Книжное изд-во, 1988. – 72 с.

174. Бацула, А. А. Органическое удобрение / А. А. Бацула. – Киев: Урожай, 1988. – 184 с.

175. Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: материалы 3-й Респ. науч. конф., Минск, 2–3 июня 1981 г. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. И. И. Лиштвана [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1981. – 164 с.
176. Физико-химия торфа и сапропеля, проблемы их переработки и комплексного использования: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Тверь, 31 мая – 2 июня 1994 г. / Тверь, 1994. – 254 с.
177. Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: материалы 4-й Респ. науч. конф., Минск, 29–30 сент. 1992 г. / АН БССР, Ин-т ПИПРИЭ; под ред. И. И. Лиштвана [и др.]. – Минск, 1992. – 96 с.
178. Лопотко, М. З. Сапропели в сельском хозяйстве / М. З. Лопотко, Г. А. Евдокимова. – Минск: Наука и техника, 1992. – 216 с.
179. Лопотко, М. З. Эффективность использования сапропелевых удобрений / М. З. Лопотко, П. Л. Кузьмицкий. – Минск: Наука и техника, 1989. – 76 с.
180. Кирейчева, Л. В. Изучение состава и свойств сапропелевых отложений для использования в качестве мелиоранта почв и удобрения длительного действия / Л. В. Кирейчева, О. Б. Хохлова // Докл. Рос. с.-х. акад. – 1998. – № 5. – С. 24–25.
181. Кирейчева, Л. В. Использование сапропелевых смесей / Л. В. Кирейчева // Агроном. вестн. – 2001. – № 3. – С. 38–40.
182. Москальчук, Л. Н. Природные мелиоранты на загрязненных радионуклидами почвах / Л. Н. Москальчук, Н. И. Вороник // Сельскохоз. вестн. – 2002. – № 4. – С. 5–6.
183. Гордобудская, О. М. Влияние состава органо-силикатных сапропелей на уровень их обменной кислотности / О. М. Гордобудская, В. Ф. Иконников, Т. К. Будай // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: тезисы докл. 4-й респ. науч. конф., Минск, 29–30 сент. 1992 г. / АН Беларуси, Ин-т ПИПРЭ, редкол.: И. И. Лиштван [и др.]. – Минск, 1992. – С. 40–41.
184. Кузнецов, С. И. Микрофлора озер и ее геохимическая деятельность / С. И. Кузнецов. – Л.: Наука, 1970. – 440 с.
185. Геохимия озерно-болотного литогенеза / К. И. Лукашев [и др.]; под общ. ред. К. И. Лукашева. – Минск: Наука и техника, 1971. – 201 с.
186. Пидопличко, А. П. Происхождение, условия накопления и ресурсы сапропелей Беларуси / А. П. Пидопличко, О. Ф. Якушко // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: сб. науч. ст. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск, 1976. – С. 22–26.
187. Караваев, Н. М. Исследование органической массы пресноводных сапропелей / Н. М. Караваев, Н. Ф. Будяк // Химия твердого топлива. – 1980. – № 4. – С. 74–80.

188. Пунтус, Ф. А. Изучение химической природы гуминовых кислот сапропелей: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Ф. А. Пунтус; Ин-т горючих ископаемых. – М., 1976. – 18 с.
189. Пунтус, Ф. А. Исследование углеводного и аминокислотного состава гидролизатов гуминовых кислот сапропелей / Ф. А. Пунтус // Проблемы использования сапропелей в народном хозяйстве: сб. науч. ст. / АН БССР, Ин-т торфа; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск, 1976. – С. 122–128.
190. Покровская, Л. С. О природе органических веществ сапропелей Осинковского месторождения / Л. С. Покровская // Химия твердого топлива. – 1978. – № 6. – С. 69–73.
191. Биологический и химический состав органических веществ малозольных сапропелей БССР / Г. А. Евдокимова [и др.] // Химия твердого топлива. – 1986. – № 2. – С. 14–21.
192. Характеристика битумов сапропелевых отложений Беларуси / Г. А. Евдокимова [и др.] // Химия твердого топлива. – 1984. – № 1. – С. 79–84.
193. Химический состав и биологическая активность сапропелей / Г. А. Евдокимова [и др.] // Химия твердого топлива. – 1988. – № 1. – С. 16–27.
194. Орлов, Д. С. Химическая характеристика гуминовых кислот сапропелей / Д. С. Орлов, Е. А. Степанова // Почвоведение. – 1996. – № 10. – С. 1186–1191.
195. Евдокимова, Г. А. Виды сапропелевого сырья Беларуси для производства удобрений / Г. А. Евдокимова, О. М. Букач // Торфяная промышленность – 1987. – № 2. – С. 16–19.
196. Лиштван, И. И. Об органоминеральных веществах сапропелей / И. И. Лиштван, А. Л. Дудка, Г. А. Евдокимова // Химия твердого топлива. – 1986. – № 4. – С. 28–32.
197. Бондарь, П.Ф. Об оценке эффективности сорбентов как химического средства закрепления радионуклидов в почвах / П.Ф. Бондарь // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1998. – Т. 38, вып.2 3. – С. 267–272.
198. Sandalls, R. Review of countermeasures used in agriculture following a major accident / R. Sandalls // In Proc. Intern. Symp. Environ. Contamination following a major nuclear accident, Vienna / International Atomic Energy Agency. – Vienna, 1990.
199. Лиштван, И. И. Гуминовые препараты и охрана окружающей среды / И. И. Лиштван, А. М. Абрамец // Гуминовые препараты в биосфере: сб. науч. ст. – М.: Наука, 1993. – С. 126–139.
200. Лиштван, И. И. Физико-химические свойства торфа, химическая и физическая его обработка // Химия твердого топлива. – 1996. – № 3. – С. 3–23.

201. Влияние защитных мероприятий в сельском хозяйстве для снижения дозовых нагрузок / С. К. Фирсакова [и др.] // Итоги научных исследований в области радиэкологии окружающей среды за десятилетний период после аварии на Чернобыльской АЭС: сб. тр. // Институт радиологии, редкол.: С. К. Фирсакова [и др.]. Гомель, 1996. – С. 5–11.
202. Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocaesium in soil and sediments / J. Wauters [et al.] // Applied Geochemistry. – 1996. – Vol. 11. – P. 589–603.
203. Availability of radiocaesium in soils: a new methodology / J. Wauters [et al.] // Science of the Total Environment. – 1994. – Vol. 157. – P. 239–248.
204. Охрана природы. Почвы. Методы определения емкости катионного обмена: ГОСТ 17.4.4.01–84. – Введ. 28.04.84. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1984. – 9 с.
205. Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке: ГОСТ 26428–85. – Введ. 08.02.1985. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. – 8 с.
206. Почвы. Методы определения натрия и калия в водной вытяжке. ГОСТ 26427–85. – Введ. 08.02.1985. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. – 4 с.
207. Почвы. Методы определения органического вещества: ГОСТ 26213–91. – Введ. 29.12.91. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР: Изд-во стандартов, 1992. – 6 с.
208. Почвы. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО: ГОСТ 26487–85. – Введ. 26.03.1985. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. – 14 с.
209. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО: ГОСТ 26483–85. – Введ. 26.03.85. – М.: Гос. комитет СССР по стандартам: Изд-во стандартов, 1985. – 4 с.
210. Аринушкина, Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина. – 2-е изд. – М.: МГУ, 1970. – 490 с.
211. Практикум по агрохимии / В. Г. Минеев [и др.]; под ред. В. Г. Минеева. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 304 с.
212. Теория и практика химического анализа почв / Л. А. Воробьева [и др.]; под ред. Л. А. Воробьевой. – М.: ГЕОС, 2006. – 400 с.
213. Поведение Cs, Np(V), Pu(N), U(VI) в поровых водах бентонита М. Н. Сабодина [и др.] // Радиохимия. – 2006. – Т. 48, № 5. – С. 437–441.
214. Коноплев, А. В. Обменный коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва – вода / А. В. Коноплев, А. А. Булгаков // Атомная энергия. – 2000. – Т. 88, вып. 2. – С. 152–158.

215. De Preter, P. Solid/liquid distribution of radiocaesium in Boom clay. A quantitative interpretation / P. De Preter // *Radiochim.* – 1991. – Vol. 52/53. – P. 299–302.
216. Sawhney, B. L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals / B. L. Sawhney // *Clays and Clay Minerals.* – 1972. – Vol. 20. – P. 93–100.
217. Behavior of long-lived Chernobyl radionuclides in a soil-water system / A. V. Konoplev [et al.] // *Analyst.* – 1992. – Vol. 117. – P. 1041–1047.
218. Bruggenwert, M. G. Survey of experimental information on cation exchange in soil system / M. G. Bruggenwert, A. M. Kamphorst // *Soil Chemistry: Physico-Chemical Models.* – 1976. – P. 141–203.
219. Juo, A. S. An explanation for the variability in Sr–Ca exchange selectivity of soils, clays and humic acid / A. S. Juo, S. A. Barber // *Soil. Sci., Soc. Am. Proc.* – 1969. – Vol. 33. – P. 360–363.
220. Valcke, E. The behaviour dynamics of radiocaesium and radiostrontium in soils rich in organic matter: diss. Ph. D. thesis / E. Valcke. – Leuven, 1993. – 135 p.
221. Кадастр сапропелевых отложений озер Белорусской ССР. Гомельская область: справочник / под ред. И. И. Лиштвана [и др.]; АН БССР, Ин-т торфа. – Минск, 1981. – 27 с.
222. Сапожников, Ю. А. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика / Ю. А. Сапожников, Р. А. Алиев, С. Н. Калмыков. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.
223. Формы нахождения радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк» / Ф. И. Павлоцкая [и др.] // *Радиохимия.* – 1998. – Т. 40, № 5. – С. 462–467.
224. Роль органического вещества и минеральной части торфов в сорбции радиоцезия / Т. М. Поникарова [и др.] // *Почвоведение.* – 1995. – № 9. – С. 1096–1100.
225. Корнилович, Б. Ю. Структура и поверхностные свойства механически активированных силикатов и карбонатов / Б. Ю. Корнилович. – Киев: Наук. думка, 1994. – 128 с.
226. Калмыков, С. Н. Роль коллоидных частиц в миграции актинидов с подземными водами: автореф. дис. ... докт. хим. наук: 02.00.14 / С. Н. Калмыков; МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 2008. – 49 с.
227. Распределение радионуклидов Чернобыльских выпадений по фракциям гранулометрического состава дерново-подзолистых почв / С. В. Круглов [и др.] // *Почвоведение.* – 1995. – № 5. – С. 551–557.
228. Булгаков, А. А. Диффузионная модель фиксации радионуклидов почвами. Сравнение с экспериментальными данными и другими моделями / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // *Геохимия.* – 2001. – № 2. – С. 218–222.



229. О влиянии гумуса и аморфных оксидов алюминия и железа на подвижность цезия-137 в почвах / В. П. Медведев [и др.] // Радиохимия. – 1990. – №6. – С. 113–119.

230. Получение и сорбционные свойства окисленных древесных углей / Б. Г. Ершов [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1993. – Т. 66, № 5. – С. 1074–1078.

231. Белый, О. А. Загрязнение окружающей среды Беларуси и ее экологическая безопасность / О. А. Белый // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2004 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2004. – С. 6–11.

232. Москальчук, Л.Н. Химико-минералогическое обоснование применения глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» в качестве сырья для производства сорбентов радионуклидов / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Энергоэффективность и ресурсосбережение: материалы Белорусско-Германского семинара, 3-5 июня 2013 г., г. Минск, Республика Беларусь / ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник». – Минск: БНТУ, 2013. – С. 39–41.

233. Москальчук, Л.Н. Химико-минералогическое обоснование применения глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» в качестве сырья для производства сорбентов радионуклидов / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека: тезисы докладов Междунар. науч.-практич. конф. с участием государств-участников СНГ, 15-16 мая 2013 г., г. Минск, Республика Беларусь / КМЦ ГКНТ; под ред. Кратенка В. Е. [и др.]. – Минск: ГУ «БелИСА», 2013. – С. 415–419.

234. Клементьев, В. П. Исследования по использованию шламовых отходов обогащения калийных руд в качестве мелиорант-сорбентов / В.П. Клементьев, А.Д. Смычник, Л.Н. Москальчук // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 24–27.

235. Синтез и свойства композиционного сорбента на основе алюмосиликатов, выделенных из глинисто-солевых шламов / Л. Н. Москальчук [и др.] // Труды БГТУ. – 2012. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 116–120.

236. 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.

237. Москальчук, Л.Н. Проблема накопления промышленных отходов на ОАО «Беларуськалий» и перспективы ее решения / Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г., Кушнер А.В. // Сахаровские чтения 2014 года: экологические проблемы XXI века: материалы 14-ой междунар. науч. конф., 29–30 мая 2014 г., г. Минск, Республика Беларусь / МГЭУ им. А.Д. Сахарова; под общ. ред. С.П. Кундаса, С.С. Позняка, Н.А. Лысухо. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2014. – С. 246–247.

238. 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](http://www.clayconferencebrussels2015.com/gallery/documents/Book_of_Abstracts_ClayConferenceBrussels2015.pdf). – Дата доступа: 25.02.2015.

239. Можейко, Ф. Ф. Исследование химико-минералогического состава нерастворимого в воде остатка калийной руды 4-го шахтного поля Старобинского месторождения / Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. И. Войтенко // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2004 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И. М. Жарский [и др.] – Минск, 2004. – С. 164–167.

240. Коврик, С. И. Использование глинисто-солевых шламов в качестве структурообразователя на торфяных почвах / С. И. Коврик // Физико-химия торфа и сапропеля, проблемы их переработки и комплексного использования: материалы VII Междунар. науч.-техн. конф., Тверь, 31 мая – 2 июня. 1994 г.: в 2 ч. / Тверь, 1994. – Ч. 2. – С. 28.

241. Тишкович, А. В. Торф как основа для утилизации отходов калийного и суперфосфатного производства в сельском хозяйстве / А. В. Тишкович, Г. П. Вирясов // Машины и технология торфяного производства. – 1986. – Вып. 15. – С. 80–82.

242. Мееровский, А. С. Новые удобрения на основе торфа и их эффективность / А. С. Мееровский. – Минск: БелНИИНТИ, 1982. – 43 с.

243. Вирясов, Г. П. Использование промышленных отходов / Г. П. Вирясов // Химизация сельского хозяйства. – 1992. – № 3. – С. 42–44.

244. Новое в повышении плодородия почв / И. М. Богдевич [и др.]. – Минск: БелНИИНТИ, 1988. – 51 с. – (Обзорная информация. Сер.: Плодородие почв).

245. Клементьев, В. П. Калийно-борный гранулированный мелиорант на основе глинисто-солевых шламовых отходов калийных производств / В. П. Клементьев, С. Ф. Шемет // Сельскохозяйственная деятельность в условиях радиоактивного загрязнения: материалы Междунар. науч.- практ. конф., Горки, 11–15 нояб. 1997 г. / Белорус. с.-х. акад. – Горки, 1998. – С. 211–212.
246. Maskalchuk, L.N. Using of clay-salt slimes of «Belaruskali» plant as a sorbents of radionuclides / L.N. Maskalchuk // Clays in Natural □ Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement: abstracts 4<sup>th</sup> International Meeting, Nantes, France, March 29 – April 1 2010. – Nantes, 2010. – P. 281–282.
247. Регулирование коллоидных свойств глинисто-солевых шламов / Ф. Ф. Можейко [и др.] // Вес. АН БССР. Сер. хим. наук. – 1983. – № 5. – С. 97–103.
248. Таусон, В. Л. Физико-химические превращения реальных кристаллов в минеральных системах / В.Л. Таусон, М.Г. Абрамович. – Новосибирск: Наука, 1988. – 271 с.
249. Способ фиксации радионуклидов цезия: пат. 11011 Респ. Беларусь, МПК (2006) G 21 F 9/12 / Баклай А. А., Москальчук Л. Н., Капустина И. Б., Позылова Н. М., Хололович М. Е., Стромский А. С.; заявитель ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси. – № а 20070285; заявл. 03.20.2007; опубл. 22.05.2008 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – 7 с.
250. Орлов, Д. С. Агрэколагічныя аспекты выкарыстання нетрадыцыйных арганічных удобраяў на аснове гідролізнага лігніна / Д. С. Орлов, Я. М. Аммосова, О. С. Якіменко // Почвоведение. – 1993. – № 2. – С. 36–44.
251. Тикавый, В. А. Органические удобрения на основе гидролизного лигнина и их использование в сельском хозяйстве / В. А. Тикавый [и др.]. – Минск: БелНИИТИ, 1983. – 40 с.
252. Лигнины: учеб. пособие / под ред. К. В. Сарканена; К. Х. Людвиг. – М.: Лесн. пром-сть, 1975. – 632 с.
253. 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.
254. Рачкова, Н. Г. Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве / Н. Г. Рачкова, И. И. Шукматова. – Санкт-Петербург: Наука, РАН, 2006. – 137с.
255. Богдевич, И. М. Эффективность применения гидролизного лигнина, нейтрализованного известковым молоком на песчаных почвах / И. М. Богдевич, Г. С. Король, М. В. Рак : сб. науч. тр. / НИИ почвоведения и агрохимии; под науч. ред. И. М. Богдевича. – Минск, 1994. – С. 221–229.

256. Аммонизированный лигнин – эффективный удобрительный материал и структурообразователь почв при выращивании кукурузы / А. В. Лысенко [и др.] // *Агрохимия*. – 1995. – № 9. – С. 83–87.
257. Оценка экологической безопасности хранения лигнина в наземных карьерах / Л. Н. Паршина [и др.] // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 1996. – Т. 4, № 5. – С. 379–387.
258. Чудаков, М. И. Промышленное использование лигнина / М. И. Чудаков. – М.: Лесная пром-сть, 1993. – 200 с.
259. Konoplev, A. V. Long term investigation of  $^{137}\text{Cs}$  fixation by soils / A. V. Konoplev // *Radiation Protection Dosimetry*. – 1996. – Vol. 64, № 1/2. – P. 15–18.
260. Павлоцкая, Ф. И. О возможных связях  $^{90}\text{Sr}$  с различными группами и фракциями органического вещества лугово-черноземной почвы / Ф. И. Павлоцкая, Г. Н. Арнаутов, М. И. Блохина // *Почвоведение*. – 1972. – № 1. – С. 60–66.
261. Бондарь, Ю. И. Влияние органического вещества на сорбцию  $^{137}\text{Cs}$  почвами // *Почвоведение*. – 2003. – № 8. – С. 929–933.
262. Бондарь, Ю. И. Роль органического вещества почвы в сорбционном поглощении  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  / Ю. И. Бондарь, Л. С. Ивашкевич, Г. С. Шманай // *Фундаментальные и прикладные аспекты радиобиологии: биологические эффекты малых доз и радиоактивное загрязнение среды (радиоэкологические и медико-биологические последствия катастрофы на ЧАЭС): тез. докл. Междунар. конф., Минск, 16–17 апреля 1998 г.* / Мин-во здравоохранения; НАН Беларуси и др., редкол.: Е. Ф. Конопля [и др.]. – Минск, 1998. – С. 24.
263. Павлоцкая, Ф. И. Распределение плутония по компонентам природных органических веществ и их роль в его миграции в почвах / Ф. И. Павлоцкая, Т. А. Горяченкова // *Радиохимия*. – 1987. – Т. 29, № 1. – С. 99–106.
264. Формы нахождения радионуклидов в воде и донных отложениях некоторых промышленных водоемов ПО «Маяк» / Ф. И. Павлоцкая [и др.] // *Радиохимия*. – 1998. – Т. 40, № 5. – С. 462–467.
265. Роль органического вещества и минеральной части торфов в сорбции радиоцезия / Т. М. Поникарова [и др.] // *Почвоведение*. – 1995. – № 9. – С. 1096–1100.
266. Агапкина, Г. И. Органические формы соединений искусственных радионуклидов в почвенных растворах природных биогеоценозов / Г. И. Агапкина // *Радиационная биология. Радиоэкология*. – 2002. – Т. 42, № 4. – С. 404–411.
267. Поведение  $^{137}\text{Cs}$  в почвах и его накопление в сельскохозяйственных растениях / И. Т. Моисеев [и др.] // *Почвоведение*. – 1976. – № 7. – С. 45–52.

268. Shand, C. A. Distribution of radiocaesium in organic soils / C. A. Shand, M. V. Cheshire, S. Smith // *J. of Environmental Radioactivity*. – 1994. – Vol. 23. – P. 285–302.

269. Valcke, E. Sorption-desorption dynamics of radiocaesium in organic matter soils / E. Valcke, A. Cremers // *Science of the Total Environment*. – 1994. – Vol. 157. – P. 275–283.

270. Основные факторы, определяющие поведение радионуклидов в системе почва – растение / Б. С. Пристер [и др.] // *Проблемы сельскохозяйственной радиологии: сб. науч. ст. / Укр. НИИ сельскохоз. радиологии; под. ред. Н. А. Лощилова*. – Киев, 1992. – Вып. 2. – С. 108–117.

271. Юдинцева, Е. В. Влияние механических фракций дерново-подзолистой почвы и чернозема на накопление стронция-90 и цезия-137 в урожае овса / Е. В. Юдинцева, И. В. Гулякин, З. М. Фоломкина // *Изв. ТСХА*. – 1968. – № 4. – С. 101–110.

272. Поступление в растения стронция-90 и цезия-137 в зависимости от сорбции их механическими фракциями почв / Е. В. Юдинцева [и др.] // *Агрохимия*. – 1970. – № 2. – С. 30–35.

273. Cationic interactions in radiocaesium uptake from solution by spinach / E. Smolders [et al.] // *J. Env. Radioactivity*. – 1997. – Vol. 34. – P. 161–170.

274. Пристер, Б. С. Миграция радионуклидов в почве и переход их в растения в зоне аварии Чернобыльской АЭС / Б. С. Пристер, Н. П. Омеляненко, Л. В. Перепелятникова // *Почвоведение*. – 1990. – № 10. – С. 51–60.

275. Kuhn, W. The influence of soil parameters on <sup>137</sup>Cs uptake by plants from long – term fallout on forest clearings and grassland / W. Kuhn, J. Hundl, P. Schuller // *Health Phys.* – 1984. – Vol. 46, № 5. – P. 1083–1093.

276. Москальчук, Л. Н. Использование сапропелей для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л. Н. Москальчук // *Радиохимия-2006: тезисы докладов V Российской конф., Дубна, 23–27 окт. 2006 г. / Рос. акад. наук, ОИЯИ*. – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк», 2006 – С. 229–230.

277. Шугля, Н. Н. Использование сапропелевых удобрений на загрязненных радионуклидами почвах / Н. Н. Шугля // *Информ. бюл. Сер.: Радиоэкология*. – Минск: РНУИЦ. – 1993. – № 9. – С. 1–4.

278. Койдула, Р. Ионный обмен радионуклидов на природных и модифицированных слюдяных минералах / Р. Койдула, Ю. Лехто // *Радиохимия*. – 1998. – Т. 40, № 6. – С. 488–491.

279. Maskalchuk, L. Organic Fertilizers, Organomineral Mixtures and Potting Soils Production Using Raw Material Store of Belarus / L. Maskalchuk, N. Pozilova // *Proceedings of the European Joint Organic Congress, Odense, Denmark, 30–31 May 2006 / Editor C. B. Andreasen et al.* – Odense, 2006. – P. 280–281.

280. Олодовский, П. П. Реабилитация загрязненных радионуклидами сельскохозяйственных угодий / П. П. Олодовский // Природные ресурсы. – 1997. – № 4. – С. 93–101.

281. Ершов, Б. Г. Получение и сорбционные свойства окисленных древесных углей / Б. Г. Ершов [и др.] // Радиохимия. – 2001. – Т. 43, № 6. – С. 566–568.

282. Москальчук, Л. Н. Разработка составов органоминеральных субстратов и технологии их промышленного производства / Л. Н. Москальчук, Т. Г. Матюшонок // Сб. науч. тр. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2006. – Вып. XIV: Сер. IV. Химия и технология орган. веществ. – С. 116–120.

283. Коноплев, А. В. Параметризация перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растения на основе ключевых почвенных характеристик / А. В. Коноплев, И. В. Коноплева // Радиобиология. Радиоэкология. – 1999. – Т. 39, № 4. – С. 455–461.

284. Булгаков, А. А. Моделирование долговременной трансформации форм нахождения  $^{90}\text{Sr}$  в почвах / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // Почвоведение. – 2005. – № 7. – С. 825–831.

285. Зеликман, А. Н. Теория гидрометаллургических процессов / А. Н. Зеликман, Г. Н. Вольдман, Л. В. Беляевская. – М.: Metallurgia, 1983. – 424 с.

286. Коноплев, А. В. Подвижность и биологическая доступность радиоцезия и радиостронция аварийного происхождения в системе почва – вода: автореф. дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.01 / А. В. Коноплев; ВНИИСХРАЭ. – Обнинск, 1998. – 47 с.

287. Цеханович, Ю. В. Качественные отличия экологобезопасных органических удобрений различного генезиса / Ю. В. Цеханович, О. Г. Красноборская, Л. В. Очковская // Природные ресурсы. – 2000. – № 2. – С. 100–102.

288. Тельшева, Г. М. Удобрения на основе лигнина / Г. М. Тельшева, Р. Е. Панкова. – Рига: Зинатне, 1978. – 127 с.

289. Поведение  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва – растение и влияние внесения удобрений на накопление радионуклидов в урожае / Р. М. Алексахин [и др.] // Агрохимия. – 1992. – № 8. – С. 127–137.

290. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия: утв. Министерством охраны окружающей среды и природных ресурсов РФ. 30.10.1992 г. // Нормативные правовые акты Российской Федерации, Министерство юстиции Российской Федерации [Электронный ресурс]. – 2011. – Режим доступа: <http://zakon.scli.ru>. – Дата доступа: 24.10.2012.

291. Накопление радиоцезия в урожае сельскохозяйственных культур в зависимости от применения калийных удобрений / И. В. Гулякин [и др.] // Агрохимия. – 1977. – № 6. – С. 111–116.

292. Санжарова, Н. И. Оценка факторов, определяющих динамику загрязнения Cs сельскохозяйственной продукции после аварии / Н. И. Санжарова, С. В. Фесенко // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1995. – Т. 35, вып. 3. – С. 307–315.

293. Пристер, Б. С. Миграция радионуклидов в почве и переход их в растения в зоне аварии Чернобыльской АЭС / Б. С. Пристер, Н. П. Омеляненко, Л. В. Перепелятникова // Почвоведение. – 1990. – № 10. – С. 51–60.

294. Изменение биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$  в почвах в условиях повышенной кислотности и различного содержания калия / В. С. Анисимов [и др.] // Радиобиология, радиоэкология, радиационная безопасность: тез. докл. IV съезда по радиац. исследованиям, Москва, 20–24 нояб. 2001 г. / Москва, 2001. – С. 627.

295. Влияние калия и кислотности на состояние  $^{137}\text{Cs}$  в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В. С. Анисимов [и др.] // Почвоведение. – 2002. – № 11. – С. 1323–1332.

296. Коноплева, И. В. Исследование биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$  в почвах лесных экосистем: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.01 / И. В. Коноплева; ВНИИСХРАЭ. – Обнинск, 1999. – 27 с.

297. Система применения удобрений и мелиорантов в растениеводстве на почвах, загрязненных радионуклидами / К. И. Саранин [и др.] // Агрохимия. – 1999. – № 3. – С. 52–55.

298. Калецкая, Г. Н. Мелиоранты на радиоактивно загрязненных почвах / Г. Н. Калецкая // Международный аграрный журнал. – 1999. – № 5. – С. 31–33.

299. Анализ факторов, определяющих эффективность защитных мероприятий в сельском хозяйстве при радиоактивном загрязнении / С. В. Фесенко [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1998. – Т. 38, № 3. – С. 337–354.

300. Paasikallio, A. Effect of biotite, zeolite, heavy clay, bentonite and apatite on the uptake of radiocesium by grass from peat soil / Paasikallio A. // Plant and Soil. – 1999. – Vol. 206, № 2. – P. 213–222.

301. Житин, Ю.И. Защита сельскохозяйственной продукции от радиации / Ю. И. Житин, О. А. Зотова // Химия в сельском хозяйстве. – 1997. – № 1. – С. 17.

302. Агрохимическая характеристика почв сельскохозяйственных земель Республики Беларусь / И. М. Богдевич. – Минск: НИРУП «Инст. почвоведения и агрохимии НАН Беларуси», 2006. – 288 с.

303. Гомельский облисполком. Официальный портал [Электронный ресурс] / Гомельский облисполком. – Минск, 2012. – Режим доступа: <http://www.gomel-region.by/ru/>. – Дата доступа: 29.10.2012.

304. Гедройц, К. К. Учение о поглотительной способности почв / К. К. Гедройц. – 4-е изд. – М.: Сельхозгиз, 1955. – 126 с.
305. Горбунов, Н. И. Поглотительная способность почв и ее природа / Н. И. Горбунов; под ред. Л. И. Просолова – М.: Сельхозгиз, 1948. – 215 с.
306. Гулякин, И. В. Радиоактивные продукты деления в почве и растениях / И. В. Гулякин, Е. В. Юдинцева. – М.: Атомиздат, 1962. – 160 с.
307. Гулякин, И. В. Сельскохозяйственная радиобиология / И. В. Гулякин, Е. В. Юдинцева. – М.: Колос, 1973. – 272 с.
308. Титлянова, А. А. О подвижности соединений кобальта, стронция и цезия в почве / А. А. Титлянова, Н. А. Тимофеева // Почвоведение. – 1959. – № 3. – С. 86.
309. Назарова, Л. Ф. Изучение сорбционных свойств дерново-подзолистых почв с помощью изотопа Sr-90 / Л. Ф. Назарова / Физико-химия почв и их плодородие: сб. науч. тр. // Московский ин-т почв. им. В. В. Докучаева; под ред. Л. Л. Шишова. – М., 1988. – С. 20–26.
310. Evans, E. J. Fixation and release of  $^{137}\text{Cs}$  in soils and soil separates / E. J. Evans // *Canad. J. Soil Science*. – 1966. – Vol. 46, № 3. – P. 217.
311. Кузнецов, В. А. Взаимодействие стронция и цезия и сопутствующих элементов с гуминовыми кислотами / В. А. Кузнецов, В. А. Генералова // Докл. АН Беларуси. – 1992. – Т. 36, № 2. – С. 153–156.
312. Булгаков, А. А. Параметры диффузионной модели фиксации  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвах / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // Почвоведение. – 2002. – № 4. – С. 470–473.
313. Бондарь, Ю. И. Распределение радионуклидов по фракциям дерново-подзолистой почвы ближней зоны ЧАЭС / Ю. И. Бондарь, Т. П. Максимова // Вес. АН БССР. Сер. хім. навук. – 1991. – № 5. – С. 86–90.
314. Чернов, В. А. О зависимости между суммой обменных катионов и содержанием частиц менее микрона в подзолистых почвах / В. А. Чернов // Докл. АН СССР. – 1958. – Т. 119, № 5. – С. 1017–1019.
315. Frere, M. N. Characterization of fixed strontium in sesquioxide gel-kaolinite systems / M.N. Frere, D.F. Champion // *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* – 1967. – Vol. 31. – P. 181–191.
316. Спиридонов, С. И. Моделирование поведения  $^{137}\text{Cs}$  в системе почва - растение после применения мелиорант-сорбентов / С. И. Спиридонов, С. В. Фесенко, Н. И. Санжарова // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2001. – Т. 41, № 3. – С. 337–344.
317. Архипов, Н.П. К оценке размеров поступления стронция-90 из почвы в растения и его накопление в урожае / Н.П. Архипов, А.В. Егоров, В.М. Клечковский // Докл. ВАСХНИЛ. – 1969. – № 1. – С. 2.



318. Почвенная химия и корневое поступление искусственных радионуклидов в урожае сельскохозяйственных растений / Н. П. Архипов [и др.] // Почвоведение. – 1975. – № 11. – С. 40.
319. Радиоактивность и пища, под ред. Р. М. Рассела. – М: Атомиздат, 1971. – 374 с.
320. Дричко, В. Ф. Сорбционная модель поступления радионуклидов из почвы в растения / В. Ф. Дричко, В. В. Цветкова // Почвоведение. – 1990. – № 10. – С. 35–40.
321. Прохоров, В. М. Прогнозирование миграции  $^{137}\text{Cs}$  в почвах / В. М. Прохоров // Почвоведение. – 1975. – № 11. – С. 60–67.
322. Техногенные радиоактивные изотопы в ландшафтах Беларуси / В. А. Кузнецов [и др.] – Минск: Ин-т геол. наук НАН Беларуси, 2000. – 192 с.
323. Исследование закономерностей поведения радиоцезия в почвенно-растительном покрове Белорусского Полесья после аварии на ЧАЭС / Н. В. Гребенщикова [и др.] // Агрехимия. – 1992. – № 1. – С. 91–99.
324. Изучение вертикальной миграции и трансформации состояния Cs-137 и Sr-90 в почвах суходольных лугов Белорусского Полесья / Н. В. Гребенщикова [и др.] // Десять лет после Чернобыльской катастрофы: материалы Междунар. науч. конф., посвящ. 10-летию чернобыльской катастрофы, Минск, 28–29 фев. 1996 г. / МЧС, АН Беларуси; редкол.: Е. Ф. Конопля [и др.]. – Минск, 1996. – С. 81.
325. Иванов, Ю. А. Поведение в почве радионуклидов, представленных компонентами выпадений аварийного выброса на ЧАЭС / Ю. А. Иванов, В. А. Кашпаров // Радиохимия. – 1992. – Т. 34, вып. 5. – С. 112–124.
326. Путятин, Ю.В. Эффективность агрохимических защитных мероприятий на загрязненных радионуклидами пахотных землях / Ю.В. Путятин // Аграрная экономика. – 2009. – № 3. – С. 46–52.
327. Богдевич, И.М. Итоги и перспективы агрохимических защитных контрмер на загрязненных радионуклидами землях Беларуси / И.М. Богдевич // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. аграр. навук. – 2011. – № 3. – С. 27–39.
328. Путятин, Ю.В. Минимизация поступления радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в растениеводческую продукцию: монография / Ю.В. Путятин. – Минск: РУП «Институт почвоведения и агрохимии», 2008. – 255 с.
329. Maskalchuk L.N. Soil contamination in Belarus, 25 years later / L.N. Maskalchuk // Nuclear Engineering International. – February, 2012. – Vol. 57, № 671 – P. 16–19.
330. Москальчук, Л. Н. Разработка составов мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси / Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Т. Г. Леонтьева // Сб. науч. тр. / Белорус. гос. технол. ун-т. –

Минск, 2010. – Сер. III. Вып. XVI: Химия и технология неорган. материалов и веществ. – С. 146–151.

331. Москальчук, Л.Н. Получение органоминеральных сорбентов и исследование их физико-химических и сорбционных свойств / Л.Н. Москальчук [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 88–91.

332. Композиция для реабилитации загрязненных радиоцезием почв: пат. 10909 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09К 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. – № а20060766; заявл. 21.07.2006; опубл. 23.04.08 / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – 5 с.

333. 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, 20-21 June 2012 / The Center of Radiation Medicine and Burns. – Yerevan, 2012. – P. 62–65.

334. Щеглов, А.И. Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах / А.И.Щеглов – М.: Наука, 2000. – 267.

335. Predicting soil to plant transfer of radiocaesium using soil characteristics / J. P. Absalom [et al.] // Environ. Sci. Technol. – 1999. – Vol. 33. – P. 1218–1223.

336. Prediction of cesium-134 and strontium-85 crop uptake based on soil properties / M. C. Roca [et al.] // J. Environ. Quality. – 1997. – Vol. 26, № 5. – P. 1354–1362.

337. Барбер С. А. Биологическая доступность питательных веществ в почве. Механистический подход. М., 1988. – 376 с.

338. Алексахин, Р. М. Ядерная энергия и биосфера / Р.М. Алексахин – М.: Энергоиздат, 1982. – 215 с.

339. Бондарь, П.Ф. Влияние почвенно-климатических условий на накопление  $^{90}\text{Sr}$  растениями из почвы и прогнозирование уровней загрязнения урожая / П. Ф. Бондарь // Агрехимия. – 1983. – №7. – С. 69–79.

340. Метод оценки биологической доступности  $^{137}\text{Cs}$  в лесных почвах / И. В. Коноплева [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2002. – Т. 42, № 2. – С. 204–210.

341. Влияние концентрации аммония на скорость фиксации  $^{137}\text{Cs}$  в суспензиях почв / А. А. Булгаков [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2002. – Т. 42, № 5. – С. 587–590.

342. Тихомиров, Ф. А. Влияние состава йодорганических соединений в почвенных растворах на доступность йода растениям / Ф. А. Тихомиров, Ф. И.

Агапкина // Вестн. Моск. ун-та. – 1987. – Сер. 17, почвоведение, № 5. – С. 18–22.

343. Бакунов, Н. А. Роль алюмосиликатных минералов в поглощении  $^{137}\text{Cs}$  растениями из почвы / Н.А. Бакунов // Почвоведение. – 2005. – № 6. – С. 715–723.

344. Иванов, С.Н. Количественные закономерности величины отношения стронция -90 к кальцию в растениях при изменении ее в почве / С.Н. Иванов, Э.Д. Шагалова, С.С. Шифрина // Почвоведение и агрохимия. – 1975. Вып. 5, № 12. – С.147–149.

345. Эффективность комплекса агромелиоративных мероприятий, направленных на снижение накопления  $^{137}\text{Cs}$  в продукции растениеводства в зоне аварии на Чернобыльской АЭС (на территории России) / А. Н. Ратников [и др.] // Агрохимия. – 1992. – № 9. – С. 112–116.

346. Хрипкова, Н.А. Агроэкологическая оценка эффективности использования цеолита и гумата калия в условиях радиоактивного загрязнения серых лесных почв Орловской области: автореф. дис. ... канд. с.-х. наук: 03.00.16 / Н.А. Хрипкова; Моск. с.-х. акад. им. К.А.Тимирязева. – М., 2000. – 20 с.

347. Динамика форм нахождения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвах ближней и дальней зоны ЧАЭС / Ю. И. Бондарь [и др.] // Десять лет после Чернобыльской катастрофы: материалы Междунар. науч. конф., Минск, 28–29 февр. 1996 г. / МЧС, АН Беларуси; редкол.: Е. Ф. Конопля [и др.]. – Минск, 1996. – С. 35.

348. Динамика форм нахождения цезия-137 и стронция-90 в почвах ближней зоны ЧАЭС / Ю. И. Бондарь [и др.] // Фундаментальные и прикладные аспекты радиобиологии: биологические эффекты малых доз и радиоактивное загрязнение среды (Радиоэкологические и медико-биологические последствия катастрофы на ЧАЭС): тез. докл. Междунар. науч. конф., Минск, 16–17 апр. 1998 г. / МЧС, НАН Беларуси, Ин-т радиобиол.; редкол.: Е. Ф. Конопля [и др.]. – Минск, 1998. – С. 26.

349. Агеец, В. Ю. Миграция радионуклидов в почвах Беларуси / В. Ю. Агеец // Известия акад. аграрных наук Респ. Беларусь. – 2001. – №1. – С. 61–65.

350. Анисимова, Л.Н. Показатели сорбции почвами и накопление в ячмене радионуклидов  $^{60}\text{Co}$  и  $^{137}\text{Cs}$  и металлов Co, Cu и Zn: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.01 / Л. Н. Анисимова; ВНИИ СХРАЭ. – Обнинск, 2008. – 44 с.

351. Химический анализ почв / Л.А. Воробьева. – М: Изд-во Московского ун-та, 1998. – 272 с.

352. Wauters, J. Prediction of solid/liquid distribution coefficients of radiocesium in soil and sediments. Part one: a simplified procedure for the solid phase characterization / J. Wauters // Applied Geochemistry. – 1996. – Vol. 11. – P. 589–594.

353. Анисимов, В.С. Влияние кислотности на состояние  $^{137}\text{Cs}$  в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В.С. Анисимов // Почвоведение. – 2002. – № 11. – С. 123–133.

354. Кенигсберг, Я. Э. Оценка предотвращенного ущерба при ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС в Республике Беларусь / Я.Э. Кенигсберг, Ю.Е. Крюк // Радиация и риск. – 2007. – Т. 16, № 2–4. – С. 27–32.

355. Справочник по радиационной обстановке и дозам облучения в 1991 г. населения районов Российской Федерации, подвергшихся радиоактивному загрязнению вследствие аварии на ЧАЭС / М.И. Балонов [и др.]; под ред. М.И. Балонова. – СПб.: Ариадна – Аркадия, 1993. – 147 с.

356. Яцало, Б.И. Методы анализа защитных мер в сельском хозяйстве на радиоактивно загрязненных территориях: оценка эффективности вмешательства и сравнение различных контрмер / Б.И. Яцало, Р.М. Алексахин // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1997. – Т. 37, № 5. – С. 812–821.

357. Цыбулько, Н.Н. Динамика производства в Беларуси сельскохозяйственной продукции с превышением допустимых уровней содержания  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  / Н.Н. Цыбулько // Радиационная гигиена. – 2012. – Т. 5, №2 – С.35–40.

358. Научные основы реабилитации сельскохозяйственных территорий, загрязненных в результате крупных радиационных аварий / Н.Н. Цыбулько [и др.]; под общ. ред. Н.Н. Цыбулько. – Минск: Институт радиологии, 2012. – 438 с.

359. Социально-радиационный паспорт Хойникского района Гомельской области // Департамент по ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС МЧС Респ. Беларусь [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: [http://www.chernobyl.gov.by/index.php?option=com\\_phocadownload&view=category&download=91:gomelhoiniki2010&id=11:pasports](http://www.chernobyl.gov.by/index.php?option=com_phocadownload&view=category&download=91:gomelhoiniki2010&id=11:pasports). – Дата доступа: 10.12.2012.

360. Агропромышленный сектор. Защитные мероприятия в сельском хозяйстве // Департамент по ликвидации последствий катастрофы на Чернобыльской АЭС МЧС Респ. Беларусь [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа : [http://www.chernobyl.gov.by/index.php?option=com\\_content&view=article&id=92&Itemid=28](http://www.chernobyl.gov.by/index.php?option=com_content&view=article&id=92&Itemid=28). – Дата доступа: 10.12.2012.

361. Сельское хозяйство Республики Беларусь. Статистический сборник / Нац. статистич. комитет Респ. Беларусь; редкол.: В.С. Метеж [и др.]. – Минск: РУП «Информац.-выч. центр Нац. статистич. комитета Респ. Беларусь», 2010. – 270 с.

362. Сельское хозяйство Республики Беларусь. Статистический сборник / Нац. статистич. комитет Респ. Беларусь; редкол.: И.А. Костевич [и др.]. – Минск: РУП «Информац.-выч. центр Нац. статистич. комитета Респ. Беларусь», 2011. – 283 с.

363. Сельское хозяйство Республики Беларусь. Статистический сборник / Нац. статистич. комитет Респ. Беларусь; редкол.: И.А. Костевич [и др.]. – Минск: РУП «Информац.-выч. центр Нац. статистич. комитета Респ. Беларусь», 2012. – 354 с.

364. Охрана окружающей среды в Республике Беларусь. Статистический сборник / Нац. статистич. комитет Респ. Беларусь; редкол.: И.А. Костевич [и др.]. – Минск: РУП «Информац.-выч. центр Нац. статистич. комитета Респ. Беларусь», 2013. – 255 с.

365. Шевцова, Л.К. Моделирование трансформации и баланса гумуса дерново-подзолистых почв на основе информационной базы длительных опытов / Л.К. Шевцова, И.В. Володарская, Е.В. Горбунов // Агрохимия. – 2000. – № 9. – С. 5–10.

366. Путятин, Ю.В. Прогноз снижения коллективной дозы облучения населения Республики Беларусь за счет оптимизации содержания подвижного калия в почвах, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  / Ю.В. Путятин, О.Б. Адиянова // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2010. – Т. 50, № 6. – С. 723–731.

367. Оценка потенциальных коллективных доз внутреннего облучения населения и продуктивности пахотных земель по областям Беларуси при оптимизации калийного режима почв, загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  / Ю.В. Путятин [и др.] // Земля Беларуси. – 2012. – № 1. – С. 41–47.

368. Оптимизация радиационной защиты на основе анализа соотношения «затраты-выгода»: публикация 37 МКРЗ. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 186 с.

369. Источники, эффекты, и опасность ионизирующей радиации: доклад науч. комитета ООН по действию атомной радиации Генеральной Ассамблее за 1988 г. – М.: Мир, 1993. – Т. 2. – 341 с.

370. Age dependent doses to members of the public from intakes of radionuclides: part 1 / ICRP publication. Pergamon Press, 1990. – № 56.

371. Эксперт: В ближайшем будущем надеяться на резкое улучшение радиационной обстановки не приходится // Новости tut.by [Электронный ресурс]. – 2013. Режим доступа: <http://news.tut.by/society/331677.html>. – Дата доступа: 23.02.2013.

372. ГН 2.6.1.8-127-2000. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2000). Минск: УП ДИЭКОС, 2001. – 124 с.

373. Черников, А.А. Природные сорбенты, их поисково-оценочное и экологическое значение / А.А. Черников // Известия АН СССР. Сер. геол. – 1992. – № 3. – С. 118–126.

374. Социально-экономическое положение Республики Беларусь в I квартале 2013 г. Внешняя торговля // Нац. статистич. комитет Респ. Беларусь [Электронный ресурс]. – 2013. Режим доступа:

[http://belstat.gov.by/homep/ru/indicators/doclad/2013\\_3/09.pdf](http://belstat.gov.by/homep/ru/indicators/doclad/2013_3/09.pdf). – Дата доступа: 23.02.2013.

375. Калий хлористый. Технические условия: ГОСТ 4568-95. – Введ. 01.10.97. – Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1997. – 16 с.

376. Мука известняковая (доломитовая). Технические условия: ГОСТ 14050-93. – Введ. 01.01.96. – Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1996. – 20 с.

377. Торф для приготовления компостов. Технические условия: СТБ 832-2001. – Введ. 01.01.2002. – Минск: Гос. ком. по стандартизации Респ. Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 16 с.

378. Цена 1 тонны торфа для компостирования. Продукция филиала РПУП «Гомельоблгаз» торфобрикетного завода «Хойникский» // РПУП «Гомельоблгаз» [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://www.gomeloblgaz.by/tbz.php>. – Дата доступа: 17.10.2013.

379. ОАО «Доломит» [Электронный ресурс] / ОАО «Доломит». – Минск, 2013. – Режим доступа: <http://dolomite.by>. – Дата доступа: 20.06.2013.

380. О некоторых мерах по строительству атомной электростанции: Указ Президента Респ. Беларусь от 12 нояб. 2007 г. № 565 // Национальный правовой интернет-портал Респ. Беларусь [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа:

<http://www.pravo.by/main.aspx?guid=3871&p0=P30700565&p2=%7BNRPA%7D>. – Дата доступа: 17.10.2013.

381. Об утверждении Государственной программы «Научное сопровождение развития атомной энергетики в Республике Беларусь на 2009–2010 годы и на период до 2020 года: Постановление Сов. министров Респ. Беларусь от 28 авг. 2009 г. № 1116 // Национальный правовой интернет-портал Респ. Беларусь [Электронный ресурс]. – 2013. – Режим доступа: <http://www.pravo.by/main.aspx?guid=3871&p0=c20901116&p2=%7BNRPA%7D>. – Дата доступа: 17.10.2013.

382. А.С. 1198048 С 05 F 7/00, 11/00, 1985. Способ получения органоминеральных удобрений.

383. А.С. 1542944 С 05 F 11/02, 1990. Органоминеральное удобрение.

384. Патент RU 2029000, С 05F 11/02,1995. Почвенный грунт для выращивания томатов.

385. Патент RU 2043710, С 05 F 11/00,1998. Почвенный субстрат для выращивания рассады.

386. Патент RU 21188810, С 05 F 11/00,2002. Способ получения питательно-рекультивирующей смеси.

387. Патент RU 2242446, С 05 F 11/02,2004. Способ получения органоминерального удобрения на торфо-сапропелевой основе.
388. Патент ВУ 1229, С 05 F 11/00, 1996. Способ получения органического гуминового удобрения «Сапрогумин».
389. Патент RU 2159222, С 05 F 11/02,2000. Способ получения органоминерального гуминового удобрения.
390. А.С. 1782383, А 01 В 79/02, 1992. Способ рекультивации земель.
391. А.С. 1278347, С 05 F 7/00, 11/00,1986. Способ получения сапропелевого удобрения.
392. А.С. 1836673, С 05 F 11/00, 1993. Способ получения гранулированного удобрения.
393. Патент ВУ 1350, С 09 К 17/00, А 01 В 79/00, 1996. Средство для снижения содержания радиостронция-90 в почвенном растворе.
394. А.С. 850638, С 05 F 7/02, 1981. Органоминеральное удобрение.
395. А.С. 1511253, С 05F 3/00, 1989. Способ получения органического удобрения.
396. Патент 2104259, С 05 F 11/00, 1998. Удобрительный состав.
397. Патент RU 2185353, С 05 G 7/00, 2002. Способ получения органоминерального удобрения.
398. 17. А.С. 882977, С 05 F 11/02, 1981. Способ получения органического удобрения.
399. А.С. 1638139, С 05 F 11/02, 1991. Способ получения органического удобрения.
400. Патент RU 2144014, С 05 F 11/00, 2000. Органоминеральное удобрение.
401. А.С. 95283, С 05 F 5/00, 1982. Органоминеральное удобрение.
402. А.С. 1505921, С 05 G 1/00, 1989. Органоминеральное удобрение.
403. А.С. 1627538, С 05 F 11/02, 1991. Способ получения органоминерального удобрения.
404. А.С. 1715794, С 05 F 11/00, 1992. Органоминеральное удобрение на основе гидролизного лигнина.
405. А.С. 1724656, С 05 F 7/00, 1992. Органоминеральное удобрение.
406. Патент RU 2209196, С 05 F 11/00, 2001. Органоминеральное удобрение на основе гидролизного лигнина.
407. А.С. 1668353, С 05 F 11/06. 1991. Установка для получения удобрений.
408. А.С. 1818353. С 05 F 11/02, 1993. Способ получения органоминерального удобрения.

409. Патент RU 2054404, C 05 G 3/00, 1996. Органоминеральное удобрение.
410. А.С. 1738822, A 01 B 79/02, 1990. Способ рекультивации земель.
411. Патент BY 3603, G 21 F 9/26, 2001. Композиция для фиксации радионуклидов цезия и стронция.
412. Патент RU 2226726, G 21 F 9/08, 2004. Способ переработки жидких радиоактивных отходов.
413. Патент RU 2172032, G 21 F 9/04, 2001. Способ очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов.
414. Патент RU 2083009, G 21 F 9/06, 1997. Способ очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов.
415. Патент RU 2112289, G 21 F 9/04, 1998. Способ переработки жидких радиоактивных отходов.
416. Патент RU 2080668, G 21 F 9/12, 1997. Экстракт-сорбент для очистки почвы.
417. Патент RU 2088557, G 21 F 9/12, 1997. Способ удобрения почвы.
418. Патент RU 2223250, C 05 D 9/02, 2002. Полное комплексное органоминеральное удобрение (цеолитовое-3).
419. Патент RU 2096393, C 05 F11/02, 1997. Органоминеральное удобрение.
420. Патент RU 2097365, C 05 B 15/00, 1997. Состав комплексного удобрения и способ его получения.
421. А.С.1819413, C 05 F 11/00, 1990. Органоминеральное удобрение.
422. Патент 2086522, C 05 F 11/02, 1997. Способ получения органоминерального удобрения.
423. Бачурин, Б. А. Эколого-геохимическая оценка продуктов переработки глинисто-солевых шламов калийного производства / Б.А. Бачурин, А.Ф. Сметанников, Е.С. Хохрякова // *Соврем. пробл. науки и образования*. – 2014. – № 6. – С. 32–39.
424. Композиция для предотвращения осадкообразования в водооборотных системах: пат. 14113 EA, МПК (2008) C02F 5/10, C23F 11/173, C23F 14/02 / Е.В. Воробьева, Н.П. Крутько, И.В. Шестак, П.Д. Воробьев, Д.В. Чередниченко, И.И. Басальга, А.Д. Воробьев; заявитель ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси. – № EA200802270; заявл. 06.10.2008; опубл. 30.06.2010 // *Евразийская патентная организация [Электронный ресурс]*. – 2015. – Режим доступа: <http://eapatis.com/Data/EATXT/EAPO2010/PDF/014113.PDF>. – Дата доступа: 29.05.2015.
425. Способ переработки глинисто-солевых шламов, образующихся при производстве калийных удобрений: пат. 14113 EA, МПК (2006) C05D 1/00,



В01D 21/01 / Е.В. Воробьева, Н.П. Крутько, Д.В. Чередниченко, П.Д. Воробьев, В.М. Кириенко, А.Д. Любущенко, А.В. Пастухов, Н.В. Гончар, М.М. Варава, Ф.И. Лобанов Д.Н. Воробьев; заявитель ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси. – № ЕА200701953; заявл. 06.07.2006; опубл. 22.06.2009 // Евразийская патентная организация [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: <http://earpatris.com/Data/EATXТ/ЕАРО2009/PDF/012304.PDF>. – Дата доступа: 29.05.2015.

426. Способ получения противотриационного экрана: пат. RU 2390604, МПК (2006) E02B3/16 / Я.И. Вайсман, Б.С. Юшков, К.Г. Пугин, И.С. Глушанкова, Л.В. Рудакова, М.С. Дьяков, Ю.И. Рудакова, Г.С. Арзамасова; заявитель ГОУВПО «Пермский государственный технический университет». – № 2009100430/03; заявл. 11.01.2009; опубл. 27.05.2010 // Информационный портал российских изобретателей [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: <http://bankpatentov.ru/node/498844>. – Дата доступа: 29.05.2015.

## Список публикаций соискателя

### Монографии

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

### Статьи в национальных и международных научных изданиях:

2–А. 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.

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

4–А. **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.

5–А. **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.

6–А. **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.

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

8–А. Позылова, Н.М. Сорбционная способность природного сырья и промышленных отходов по отношению к  $^{137}\text{Cs}$  / Н.М. Позылова, М.Е. Хололович, Т.Г. Матюшонок, **Л.Н. Москальчук** // *Изв. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. биол. наук*. – 2005. – № 5, ч. 2. – С. 17–20.

9–А. 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.

10–А. **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.

11–А. **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.

12–А. **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.

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

14–А. **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.

15–А. 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.

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

17–А. 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.

18–А. **Maskalchuk, L.N.** Synthesis and Properties of the Composite Sorbents on the Basis of Aluminosilicates 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.

19–А. Synthesis and Properties of the Composite Sorbents on the Basis of Aluminosilicates Separated From the Clay-salt slimes / **L.N. Maskalchuk**, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, М.И. Лемутова // Proceeding of BSTU. – 2012. – Issue 3: Chemistry and Technology of Inorganic Substances. – P. 108–112.

20–А. **Москальчук, Л.Н.** Моделирование перехода  $^{137}\text{Cs}$  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.

21–А. Миграция  $^{90}\text{Sr}$  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.

22–А. Migration of  $^{90}\text{Sr}$  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.

23–А. Modeling of  $^{137}\text{Cs}$  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.

24–А. **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.

25–А. **Москальчук, Л.Н.** Метод оценки эффективности природных неорганических сорбентов для снижения миграции  $^{137}\text{Cs}$  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.

26–А. **Москальчук, Л. Н.** Прогнозирование перехода  $^{90}\text{Sr}$  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.

27–А. 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.

28–А. **Москальчук, Л. Н.** Метод оценки эффективности сорбентов для снижения перехода  $^{90}\text{Sr}$  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:**

##### ***а) статьи в сборниках материалов конференций:***

29–А. **Maskalchuk, L.N.** The use of spropels 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 activi-

ties: assuring the safe termination of practices involving radioactive materials: contributed papers International conference, Berlin, Germany, Oct.14–18 2002. – Berlin, 2002. – P. 333–341.

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

31–A. **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.

32–A. **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.

33–A. **Maskalchuk, L.N.** Organic fertilizers, organomineral mixtures and potting soils production using raw material store of Belarus / L.N. Maskalchuk, N.M. Pozilova / Organic farming and European rural development: proceedings of the European Joins Organic Congress, Odense, Denmark, May 30–31 2006. – Odense, 2006. – P. 280–281.

34–A. **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.

35–A. **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.

36–A. 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.

37–A. **Maskalchuk, L.N.** Radioactive contamination of soils in Belarus: experience and trends of rehabilitation / L.N. Maskalchuk, N.M. Pozilova // Contamina-

tion of Soil 2008: 10<sup>th</sup> International Conference, Milan, Italy, June 3–6 2008. – Milan, 2008. – P. 22–29.

38–А. Radiocesium interception potentials of organomineral amendments and their mixtures with soils: importance of organomineral interactions / V.E. Popov, A.V. Konoplev, K.M. Maslova, Y.A. Arkhipova, **L.N. Moskalchuk** // Contamination of Soil 2008: 10<sup>th</sup> International Conference, Milan, Italy, June 3–6 2008. – Milan, 2008. – P. 13–21.

39–А. **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, 29 march – 1 april 2010 / French National Radioactive Waste Management Agency, Research & Development Department; Guest Editor: J.-F. Aranyossy. – P. 83/124–88/124.

40–А. **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.

**б) тезисы докладов:**

41–А. **Москальчук, Л.Н.** Использование промышленных отходов РБ для производства органических и органоминеральных удобрений / Л.Н. Москальчук // Ресурсосберегающие и экологически чистые технологии: материалы III Науч.-техн. конф., Гродно, 25–26 июн. 1998 г. / Отдел проблем ресурсосбережения АН Беларуси; редкол.: А.И. Свириденко [и др.]. – Гродно, 1998. – С. 15–16.

42–А. Клементьев, В. П. Исследования по использованию шламовых отходов обогащения калийных руд в качестве мелиорант-сорбентов / В.П. Клементьев, А.Д. Смычник, **Л.Н. Москальчук** // Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 нояб. 2000 г. / БГТУ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2000. – С. 24–27.

43–А. **Москальчук, Л.Н.** Применение органоминеральных сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами земель / Л.Н. Москальчук, Н.Г. Климова, Т.Г. Матюшонок // Экологические проблемы Полесья и сопредельных территорий: материалы науч.-практ. конф., Гомель, 22–25 окт. 2002 г. / Гомельский гос. ун-т, Гомельский областной ком. прир. рес. и охраны окр. ср.; редкол.: А.П. Гусев [и др.]. – Гомель, 2002. – С. 172–173.

44–А. **Москальчук, Л.Н.** Реабилитация почв Республики Беларусь, пострадавших в результате аварии на ЧАЭС: тенденции и перспективы / Л.Н.

Москальчук, Н.Г. Климова // Проблемы сельскохозяйственной радиозэкологии – 17 лет спустя после аварии на ЧАЭС: материалы Междунар. конф., Житомир, 19–21 июн. 2003 г. / Житомир. опыт. сельхоз. станция. – Житомир, 2003. – С. 17–21.

45–А. **Москальчук, Л.Н.** Применение органоминеральных сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л.Н. Москальчук, Т.Г. Матюшонок, Н.М. Позылова, М.Е. Хололович // Экологические проблемы Полесья и сопредельных территорий: материалы науч.-практ. конф., Гомель, 19–21 окт. 2005 г. / Гомельский гос. ун-т, Гомельский областной ком. прир. рес. и охраны окр. ср.; редкол.: А.П. Гусев [и др.]. – Гомель, 2005. – С. 140–141.

46–А. **Москальчук, Л.Н.** Органоминеральные сорбенты на основе природного сырья и промышленных отходов / Л.Н. Москальчук // Двадцать лет Чернобыльской катастрофы. Взгляд в будущее: сб. докладов Междунар. конф., Киев, Украина, 24–26 апр. 2006 г. / Европейский центр техногенной безопасности (TESEC); редкол.: Р.М. Алексахин [и др.]. – Киев, 2006. – С. Т3-36–Т3-37.

47–А. **Москальчук, Л. Н.** Использование сапропелей для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами / Л.Н. Москальчук // Радиохимия-2006: тез. докл. V Российской конференции по радиохимии, Дубна, Россия, 23–27 октября 2006 г. / Рос. акад. наук, Федер. агентство по атомной энергии; редкол.: Б.Ф. Мясоедов [и др.]. – Дубна, 2006. – С. 229–230.

48–А. Оценка эффективности применения органоминеральных сорбентов на основе сапропеля и промышленных отходов для реабилитации загрязненных  $^{137}\text{Cs}$  почв / А.В. Коноплев, **Л.Н. Москальчук**, В.Е. Попов, А.А. Булгаков // От экологических исследований – к экологическим технологиям: материалы Междунар. науч. семинара, Миасс, Россия, 30 мая – 2 июня 2006 г. / ФГУП «РФЯЦ – ВНИИТФ им. акад. Е.И. Забабахина»; редкол.: Б.К. Водолага [и др.]. – Миасс, 2006. – С. 77.

49–А. **Москальчук, Л.Н.** Производство органических удобрений, почвенных субстратов и искусственных сельскохозяйственных почв на основе органического сырья Республики Беларусь и продуктов переработки леса / Л.Н. Москальчук, Т.Г. Леонтьева // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути к инновациям: тез. докл. I Всероссийской конф. с междунар. участием, Москва, 23–25 апр. 2008 г. / МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет почвоведения; сост. О.А. Макаров, С.А. Кулачкова [и др.] – Москва, 2008. – С. 113–114.

50–А. The development of composition and technology of amendments production for rehabilitation of soils contaminated by radionuclide in Belarus / **L.N. Maskalchuk**, A.A. Baklay, T. G. Leontieva, E.V. Garkusha // 11<sup>th</sup> International UFZ-Deltares/TNO Conference on Management of Soil, Groundwater and Sediments

(ConSoil 2010): abstracts of presentations, Salzburg, Austria, Sept. 22–24 2010. – Salzburg, 2010. – P. 100.

51–А. **Maskalchuk, L.N.** Using of clay-salt slimes of «Belaruskali» plant as a sorbents of radionuclides / L.N. Maskalchuk // Clays in Natural & Engineered Barriers for Radioactive Waste Confinement: abstracts 4<sup>th</sup> International Meeting, Nantes, France, March 29 – April 1 2010. – Nantes, 2010. – P. 281–282.

52–А. **Москальчук, Л.Н.** Разработка технологии получения композиционных материалов многоцелевого назначения на основе глинисто-солевых шламов (отходов калийного производства) и их использование в ядерной энергетике и сельском хозяйстве / Л. Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Россия – Беларусь – Сколково: единое инновационное пространство: тезисы Междунар. науч. конф., Минск, 19 сент. 2012 г. / Нац. акад. наук Беларуси; НКО Фонд развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий (Фонд «Сколково»); редкол.: С.Я. Килин [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2012. – С. 410–411.

53–А. **Москальчук, Л.Н.** Организация производства мелиорант-сорбентов на основе природного сырья и промышленных отходов и их применение для реабилитации загрязненных радионуклидами почв / Л. Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Россия – Беларусь – Сколково: единое инновационное пространство: тезисы Междунар. науч. конф., Минск, 19 сент. 2012 г. / Нац. акад. наук Беларуси; НКО Фонд развития Центра разработки и коммерциализации новых технологий (Фонд «Сколково»); редкол.: С.Я. Килин [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2012. – С. 412–413.

54–А. Сорбционное концентрирование радиоцезия сорбентом, полученным из отходов калийного производства / **Л.Н. Москальчук**, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, М.И. Лемутова // Радиохимия-2012: тез. докл. VII Российской конференции по радиохимии, Димитровград, Россия, 15–19 окт. 2012 г. – Димитровград: ООО «ВДВ «ПАК», 2012. – С. 258.

55–А. **Maskalchuk, L.N.** Effect of organomineral sorbents application on behavior of <sup>90</sup>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.

56–А. **Москальчук, Л.Н.** Химико-минералогическое обоснование применения глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» в качестве сырья для производства сорбентов радионуклидов / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Энергоэффективность и ресурсосбережение: материалы Белорусско-Германского семинара, 3-5 июня 2013 г., г. Минск, Республика Беларусь / ГП «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник». – Минск: БНТУ, 2013. – С. 39–41.



57–А. **Москальчук, Л.Н.** Химико-минералогическое обоснование применения глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» в качестве сырья для производства сорбентов радионуклидов / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Технологические тенденции повышения промышленной экологической безопасности, охраны окружающей среды, рациональной и эффективной жизнедеятельности человека: тезисы докладов Междунар. науч.-практич. конф. с участием государств-участников СНГ, 15–16 мая 2013 г., г. Минск, Республика Беларусь / КМЦ ГКНТ; под ред. Кратенка В. Е. [и др.]. – Минск: ГУ «БелИСА», 2013. – С. 415–419.

58–А. **Москальчук, Л.Н.** Радиоактивное загрязнение почв Японии и проблема их реабилитации / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Сахаровские чтения 2013 года: экологические проблемы XXI века: материалы 13-й Междунар. науч. конф., 16–17 мая 2013 г., г. Минск, Республика Беларусь / МГЭУ им. А.Д. Сахарова; под общ. ред. С.П. Кундаса, С.С. Позняка, Н.А. Лысухо. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2013. – С. 234–235.

59–А. Физико-химические свойства глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и перспективы их использования в качестве сорбентов радионуклидов / **Л.Н. Москальчук, Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева, А.В. Кушнер** // Сахаровские чтения 2013 года: экологические проблемы XXI века: материалы 13-й Междунар. науч. конф., 16–17 мая 2013 г., г. Минск, Республика Беларусь / МГЭУ им. А.Д. Сахарова; под общ. ред. С.П. Кундаса, С.С. Позняка, Н.А. Лысухо. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2013. – С. 233–234.

60–А. **Москальчук, Л.Н.** Проблема накопления промышленных отходов на ОАО «Беларуськалий» и перспективы ее решения / Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г., Кушнер А.В. // Сахаровские чтения 2014 года: экологические проблемы XXI века: материалы 14-ой междунар. науч. конф., 29–30 мая 2014 г., г. Минск, Республика Беларусь / МГЭУ им. А.Д. Сахарова; под общ. ред. С.П. Кундаса, С.С. Позняка, Н.А. Лысухо. – Минск: МГЭУ им. А.Д. Сахарова, 2014. – С. 246–247.

61–А. **Москальчук, Л.Н.** Применение органоминеральных сорбентов для реабилитации почв Беларуси, загрязненных радионуклидами / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и перспективы развития: тез. докл. VI Междунар. науч.-практич. конф., 24–26 сент. 2014 г., г. Курчатов, Республика Казахстан. – С. 34–36.

62–А. **Москальчук, Л.Н.** Применение органоминеральных сорбентов на загрязненных радионуклидами почвах Беларуси / Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай, Т.Г. Леонтьева // VII Съезд по радиационным исследованиям (радиобио-

логия, радиоэкология, радиационная безопасность): тез. докл., 21–24 окт. 2014 г., г. Москва, Россия. – С. 300.

63–А. **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 Daiichi Nuclear Power Plant, IAEA, Vienna, Austria, Feb. 16–20 2015 [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: <http://www-pub.iaea.org/iaeaemeetings/cn235p/Posters/Leanid-Maskalchuk-84.pdf>. – Дата доступа: 25.02.2015.

64–А. **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](http://www.clayconferencebrussels2015.com/gallery/documents/Book_of_Abstracts_ClayConferenceBrussels2015.pdf). – Дата доступа: 25.02.2015.

#### **Материалы, опубликованные в других изданиях**

65–А. **Москальчук, Л.Н.** Как вылечить почвы (научная концепция оздоровления почв Беларуси после аварии на Чернобыльской АЭС) / Л.Н. Москальчук // Международная экологическая газета «Набат». – 1992. – Апр. – № 16. – С. 5–6.

66–А. **Москальчук, Л.Н.** Сапропели в концепции оздоровления почв РБ после аварии на Чернобыльской АЭС / Международная экологическая газета «Набат». – 1995. – Февр. – № 2. – С. 3.

#### **Патенты**

67–А. Композиция для реабилитации загрязненных радиоцезием почв: пат. 10909 Респ. Беларусь, МПК (2006) С 09К 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. – № а 20060766; заявл. 21.07.2006; опубл. 23.04.2008 / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – 5 с.

68–А. 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. – № а 20070285; заявл. 20.03.2007; опубл. 22.05.2008 / Нац. центр інтэлектуал. уласнасці. – 2008. – 7 с.

## 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, № X02P-060 от 15.03.2002, МНТЦ № 3189, 2005–2009 гг.), проф. А. Кремерсу и доктору Э. Валке (SCK·CEN, Belgium, Mol) за оказание методической, организационно-технической и консультационной помощи при реализации международных проектов (ЕСР-2, 1993–1995 и МНТЦ № 3189).

ОКП РБ 10.30.10.000  
ОКП 039200

МКС 65.080

СОГЛАСОВАНО  
Главный государственный  
санитарный врач  
Республики Беларусь  
\_\_\_\_\_ И.В. Гаевский  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2014 г.

УТВЕРЖДАЮ  
Заместитель генерального директора  
ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси



\_\_\_\_\_ А.Г. Трифонов  
«12» \_\_\_\_\_ 2014 г.

### ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ

#### ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ (проект) ТУ ВУ 190341033.001-2014 (Вводятся впервые)

Срок действия с  
до

СОГЛАСОВАНО  
Первый заместитель Министра  
природных ресурсов и охраны  
окружающей среды Республики  
Беларусь  
\_\_\_\_\_ В.В. Кулик  
«\_\_» \_\_\_\_\_ 2014г.

РАЗРАБОТАНО  
Заведующий лабораторией  
«Реабилитации техногенно  
загрязненных территорий»  
ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН  
Беларуси \_\_\_\_\_ С.С. Х. н., доцент  
\_\_\_\_\_ Н. Москальчук  
«15» \_\_\_\_\_ 2014г.  
Старший научный сотрудник  
\_\_\_\_\_ Т.Г. Леонтьева  
«15» \_\_\_\_\_ 2014г.



2014

Настоящие технические условия распространяются на органоминеральные сорбенты (далее – ОМС), представляющие собой смесь, содержащую сапропель, гидролизный лигнин и глинисто-солевые шламы, полученные путем их механического смешивания, и предназначенные для проведения реабилитации загрязненных радиоцезием и радиостронцием почв и территорий.

Пример записи продукции в других документах и (или) при заказе:

Органоминеральный сорбент-1 ТУ ВУ 190341033.001-2013.

Органоминеральный сорбент-2 ТУ ВУ 190341033.001-2013.

Органоминеральный сорбент-3 ТУ ВУ 190341033.001-2013.

В настоящих технических условиях использованы ссылки на технические нормативные правовые акты, перечень которых указан в Приложении 1.

## **A1 ВИДЫ**

В зависимости от используемого сырья ОМС должны изготавливаться следующих видов:

- Органоминеральный сорбент-1.
- Органоминеральный сорбент-2.
- Органоминеральный сорбент-3.

## **A2 ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ**

A2.1 ОМС должны соответствовать требованиям настоящих технических условий и изготавливаться по технологическому регламенту и рецептурам, утвержденным в установленном порядке.

### **A2.2 Характеристика**

A2.2.1 ОМС представляют собой сыпучие материалы темно-коричневого цвета, состоящие из органических и минеральных компонентов.

A2.2.2 По физико-химическим показателям ОМС должны соответствовать требованиям, указанным в таблице А1.

A2.2.3 Содержание подвижных форм тяжелых металлов в ОМС не должно превышать норм, приведенных в ГН 2.1.7.12-1 и представленных в таблице А2.

A2.2.4 Удельная активность цезия-137 в ОМС не должна превышать 300 Бк/кг воздушно-сухого состояния по гамма-излучению согласно СанПиН 2.6.1.8-8 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСП-2002).

Таблица А1

Наименование показателя	ОМС		
	1	2	3
Массовая доля влаги, %, не более	40	40	40
Массовая доля органического вещества, %, не менее	45	50	45
Кислотность (рН), не менее	6,0	6,0	6,0
Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г, не менее	30	30	30
Массовая доля водорастворимого кальция, мг-экв/100 г, не менее	20	20	50
Массовая доля водорастворимого калия, мг-экв/100 г, не менее	25	10	15
Массовая доля общего калия, % (на сухое вещество), не менее	0,2	0,2	0,2
Массовая доля общего фосфора, % (на сухое вещество), не менее	0,1	0,1	0,1
Массовая доля общего азота, % (на сухое вещество), не менее	0,15	0,15	0,15

Таблица А2

Наименование элемента	Содержание тяжелых металлов, мг/кг, не более
Свинец	6,0
Кадмий	8,0
Цинк	23,0
Медь	3,0

### А2.3 Требования к сырью

А2.3.1 Для изготовления ОМС должно применяться следующее сырье:

– удобрения сапропелевые органо-кремнеземистого типа соответствующие требованиям ТУ РБ 03535026.287;

– нейтрализованный гидролизный лигнин, соответствующий требованиям ТУ РБ 00479190.001;

– глинисто-солевой шлам, соответствующий требованиям, указанным в таблице А3.

А2.3.2 Для изготовления ОМС допускается применение других типов сапропеля, соответствующих требованиям действующих ТНПА.

Таблица А3

Наименование показателя	Норма
Массовая доля влаги, %, не более	20
Кислотность (рН), не менее	7,0
Емкость катионного обмена, мг-экв/100 г, не менее	15
Массовая доля водорастворимого калия, мг-экв/100 г, не менее	250
Массовая доля водорастворимого натрия, мг-экв/100 г, не более	350
Массовая доля нерастворимого в воде остатка, %, не менее	50

## **А2.4 Маркировка**

А2.4.1 Маркировку наносят типографским способом непосредственно на тару или этикетку (ярлык), которая крепится на тару.

А2.4.2 Маркировка должна быть четкой, устойчивой к механическим воздействиям. Маркировка мешков вместимостью 25 и 50 кг, а также полипропиленовых мешков («биг-бэгов») вместимостью 500, 1000, 1500 кг должна содержать:

- наименование продукции;
- наименование страны-изготовителя;
- наименование, товарный знак и местонахождение изготовителя;
- основное назначение продукции;
- основные свойства продукции;
- сведения о безопасности продукции;
- состав продукции;
- условия хранения;
- инструкцию по применению;
- массу нетто;
- гарантийный срок;
- дату изготовления;
- номер партии;
- обозначение настоящих технических условий.

А2.4.3 Транспортная маркировка производится согласно ГОСТ 14192.

## **А2.5 Упаковка**

А2.5.1 ОМС упаковывают в мешки полиэтиленовые, соответствующие требованиям ГОСТ 17811. Масса нетто ОМС в мешке – 25 и 50 кг.

ОМС упаковывают в полипропиленовые мешки («биг-бэги»), соответствующие требованиям действующих ТНПА. Масса нетто ОМС в мешке – 500, 1000, 1500 кг.

А2.5.2 Расцветка полиэтиленовой пленки мешков, полипропиленовых мешков и рекламный текст на мешках не лимитируются.

А2.5.3 Полиэтиленовые и полипропиленовые мешки должны быть завальены равномерным непрерывным прочным швом или прошиты.

А2.5.4 Предел отрицательного допускаемого отклонения содержимого упаковочной единицы от массы нетто должен соответствовать требованиям СТБ 8019.

Пределы допускаемых отклонений содержимого упаковочной единицы от массы нетто для массы ОМС 25 и 50 кг составляют  $\pm 1,0\%$ .

Пределы допускаемых отклонений содержимого упаковочной единицы от массы нетто для массы ОМС 500–1500 кг составляют  $\pm 0,5\%$ .

А2.5.5 Среднее количество содержимого упаковочных единиц в партии в зависимости от массы нетто ОМС должно соответствовать требованиям СТБ 8019 (п. 6.1, 6.3).

А2.5.6 По согласованию с потребителем допускается использовать другие виды тары при условии обеспечения сохранности и качества продукции, а также поставлять ОМС насыпью.

### **А3 ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**

А3.1 ОМС нетоксичны, пожаровзрывобезопасны и относятся к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007).

А3.2 Сырье для получения ОМС в естественном виде пожаровзрывобезопасно и относится к малоопасным веществам (4-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007).

А3.3 При производстве ОМС должны соблюдаться требования СанПиН 11-09.

А3.4 Содержание вредных веществ в воздухе рабочей зоны должно соответствовать требованиям СанПиН 11-19.

Основными вредными веществами при производстве ОМС являются: сапропелевая пыль, лигниновая пыль, хлорид натрия и калия, оксид кальция.

Содержание сапропелевой пыли в воздухе рабочей зоны не должно превышать  $4 \text{ мг/м}^3$  (4-й класс опасности). Содержание лигниновой пыли в воздухе рабочей зоны не должно превышать  $6 \text{ мг/м}^3$  (4-й класс опасности). Содержание хлорида натрия и калия в воздухе рабочей зоны не должно превышать  $5 \text{ мг/м}^3$  (3-й класс опасности), оксида кальция –  $1 \text{ мг/м}^3$  (2-й класс опасности).



Периодичность контроля за содержанием вредных веществ в воздухе рабочей зоны должна соответствовать требованиям СанПиН 11-19 (п. 3.2.5, 3.2.6 приложения «А») в зависимости от класса опасности вредных веществ.

А3.5 Производственные помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией по ГОСТ 12.4.021.

А3.6 При производстве и хранении ОМС должны соблюдаться требования пожарной безопасности по ГОСТ 12.1.004.

А3.7 Здания и помещения для производства и хранения ОМС должны соответствовать требованиям пожарной безопасности, противопожарным требованиям, строительным нормам и правилам.

А3.8 Рабочие должны быть обеспечены средствами индивидуальной защиты и специальной одеждой по ГОСТ 12.4.011, ГОСТ 12.4.028, ГОСТ 12.4.103.

А3.9 Рабочие должны проходить предварительный и периодический медицинский осмотр в соответствии с постановлением Минздрава РБ от 08.08.2000 № 33 «Порядок проведения обязательных медицинских осмотров работников» [1, Приложение 2].

#### **А4 ПРАВИЛА ПРИЕМКИ**

А4.1 ОМС принимают партиями. Партией считают количество ОМС одного вида, оформленное одним документом о качестве.

А4.2 Размер партии устанавливается в количестве суточной выработки ОМС из одного и того же типа сырья и изготовленного по одной технологии.

Допускается при небольшой сменной выработке и при условии обеспечения однородности химического состава и качества считать размером партии массу ОМС в количестве недельной выработки.

А4.3 Каждая партия сопровождается документом о качестве, содержащем:

- наименование и товарный знак изготовителя, его адрес;
- номер и дату выдачи документа о качестве;
- наименование продукции;
- номер партии и дату изготовления;
- количество единиц транспортной тары в партии;
- массу нетто упаковочной единицы;
- данные о результатах физико-химических испытаний по показателям, контролируемым в каждой партии;
- гарантийный срок и условия хранения;
- обозначение настоящих технических условий;

– результаты о соответствии качества продукции требованиям настоящих технических условий.

А4.4 Для контроля качества изготовленных ОМС, качества маркировки и упаковки проводятся приемосдаточные и периодические испытания.

А4.5 Для проверки качества упаковки и маркировки, контроля качества ОМС, упакованных в мешки массой 25 или 50 кг, от каждой партии отбирают не менее 1% упаковочных единиц (но не менее 5 мешков) методом систематической выборки.

Для проверки качества упаковки и маркировки, контроля качества ОМС, упакованных в полипропиленовые мешки («биг-бэги») вместимостью 500, 1000, 1500 кг, от каждой партии отбирают не менее 3 упаковочных единиц методом систематической выборки.

А4.6 Для проведения испытаний отбирают объединенную пробу, получаемую соединением и тщательным смешиванием точечных проб, отбор которых производят с помощью специальных пробоотборников. Масса точечной пробы должна быть не более 0,5 кг, объединенной пробы – не менее 3,0 кг.

А4.7 Каждая партия ОМС подвергается приемосдаточным испытаниям по следующим показателям:

- внешний вид и цвет;
- кислотность;
- массовая доля влаги;
- массовая доля органического вещества;
- емкость катионного обмена;
- массовая доля водорастворимого кальция;
- массовая доля водорастворимого калия;
- массовая доля общего калия;
- массовая доля общего фосфора;
- массовая доля общего азота;
- масса нетто ОМС в упаковочной единице;
- качество упаковки;
- качество маркировки.

А4.8 Периодические испытания проводятся не реже 1-го раза в год по следующим показателям:

- удельная активность цезия-137;
- содержание тяжелых металлов.

А4.9 Периодические испытания проводятся на партии, прошедшей приемосдаточные испытания.

А4.10 При несоответствии полученных результатов испытаний требованиям настоящих технических условий хотя бы по одному показателю, прово-

дятся повторные испытания по данному показателю на удвоенной выборке проб от той же партии. При неудовлетворительных результатах повторных испытаний партия ОМС бракуется.

А4.11 Качество глинисто-солевых шламов проверяют при входном контроле сырья в соответствии с ГОСТ 24297.

## **А5 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ**

А5.1 Отбор и подготовку проб глинисто-солевых шламов к анализу производят согласно требованиям ГОСТ 21560.0.

А5.2 Определение массовой доли влаги в глинисто-солевом шламе производят по ГОСТ 20851.4 при температуре сушки 100–105°С.

А5.3 Определение кислотности (рН) в глинисто-солевом шламе производят по ГОСТ 26423.

А5.4 Определение емкости катионного обмена в глинисто-солевом шламе производят по ГОСТ 17.4.4.01.

А5.5 Определение массовой доли водорастворимого калия и натрия в глинисто-солевом шламе производят по ГОСТ 26427.

А5.6 Массовую долю нерастворимого в воде остатка для глинисто-солевого шлама производят по ГОСТ 20851.3 раздел 6.

А5.7 Подготовка проб ОМС к анализу производят согласно требованиям ГОСТ 26712.

А5.8 Определение массовой доли влаги в ОМС производят по ГОСТ 26713.

А5.9 Массовую долю органического вещества в ОМС вычисляют по формуле

$$ОВ = 100 - А, \quad (А1)$$

где А – массовая доля золы в ОМС.

Определение массовой доли золы производят по ГОСТ 26214.

А5.10 Определение кислотности (рН) производят по ГОСТ 26423.

А5.11 Определение емкости катионного обмена производят по ГОСТ 17.4.4.01.

А5.12 Определение массовой доли водорастворимого кальция производят по ГОСТ 26428.

А5.13 Определение массовой доли водорастворимого калия производят по ГОСТ 26427.

А5.14 Содержание общего азота определяется по ГОСТ 26715.

А5.15 Определение содержания общего фосфора проводится по ГОСТ 26717.

А5.16 Определение общего калия проводится по ГОСТ 26718.

А5.17 Внешний вид и цвет ОМС, качество упаковки и маркировки проверяют визуально.

Внешний вид и цвет ОМС определяют путем их свободной насыпки на белую освещенную поверхность.

Качество упаковки и маркировки считается удовлетворительным, если мешок не имеет повреждений, разрывов и содержит четко напечатанный типографский текст.

А5.18 Массу нетто ОМС в упаковочных единицах вместимостью 25 и 50 кг определяют путем взвешивания на весах соответствующих требованиям ГОСТ 29329, среднего класса точности с наибольшим пределом взвешивания 60 кг.

Массу нетто ОМС в полипропиленовых мешках («биг-бэгах») вместимостью 500, 1000, 1500 кг определяют путем взвешивания на весах соответствующих требованиям ГОСТ 29329, среднего класса точности с наибольшим пределом взвешивания 2000 кг.

А5.19 Определение среднего количества содержимого упаковочных единиц в партии производят в соответствии с требованиями СТБ 8020.

А5.20 Удельную активность цезия-137 в ОМС определяют в соответствии с МВИ МН 1866-2003 «Методика выполнения измерений объемной и удельной активности радионуклидов в пищевых продуктах, продукции растениеводства и животноводства, кормах, в разрабатываемом слое торфяной залежи, добытом торфе и продукции на его основе, сырье и готовой продукции целлюлозно-бумажной промышленности с помощью радиометров РУГ-92 и РУГ-92М» [2, приложение АБ].

А5.21 Определение содержания тяжелых металлов в ОМС производят согласно требованиям ГОСТ 30178.

А5.22 Определение концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны проводят по методикам, вошедшим в «Перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности санитарно-эпидемиологических учреждений и других предприятий и организаций РБ» согласованный Госстандартом РБ и утвержденный Главным государственным санитарным врачом РБ от 10. 09. 2002 г. [3, Приложение 2].

## **А6 ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ**

А6.1 ОМС транспортируются любым видом транспорта в крытых транспортных средствах согласно правилам перевозки грузов, действующих на данном виде транспорта.

А6.2 ОМС хранят в крытых складских помещениях. Хранение должно производиться в сухом проветриваемом помещении.

А6.3 Упакованные ОМС должны храниться в условиях, предохраняющих тару от повреждения.

## **А7 УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ**

А7.1 ОМС предназначены для использования при проведении работ по реабилитации загрязненных радиоцезием и радиостронцием почв и территорий.

А7.2 При проведении работ по реабилитации загрязненных радиоцезием и радиостронцием почв и территорий количество и вид вносимого ОМС определяется в зависимости от типа почвы и уровня ее загрязнения радионуклидами.

Рекомендуемая доза внесения ОМС для дерново-подзолистого типа почвы составляет около 50–100 т/га.

А7.3 Внесение ОМС должно осуществляться с помощью специальных сельскохозяйственных машин и приспособлений.

## **А8 ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ**

А8.1 Изготовитель гарантирует соответствие ОМС требованиям настоящих технических условий при соблюдении условий хранения и транспортирования.

А8.2 Гарантийный срок – 24 месяца со дня изготовления.

**Приложение 1**  
**к техническим условиям (проект) ТУ ВУ 190341033.001-2013**

**Перечень документов, на которые даны ссылки**

СТБ 8019-2002 Система обеспечения единства измерения Республики Беларусь. Товары фасованные. Общие требования к количеству товара.

СТБ 8020-2002 Система обеспечения единства измерения Республики Беларусь. Товары фасованные. Общие требования к проведению контроля количества товара.

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.

ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация.

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования.

ГОСТ 12.4.028-76 Система стандартов безопасности труда. Респираторы ШБ-1 «Лепесток». Технические условия.

ГОСТ 12.4.103-83 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация.

ГОСТ 17.4.4.01-84 Охрана природы. Почвы. Методы определения емкости катионного обмена.

ГОСТ 14192-96 Маркировка грузов.

ГОСТ 17811-78 Мешки полиэтиленовые для химической продукции. Технические условия.

ГОСТ 20851.3-93 Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли калия.

ГОСТ 20851.4-75 Удобрения минеральные. Методы определения воды.

ГОСТ 21560.0-82 Удобрения минеральные. Методы отбора и подготовки проб.

ГОСТ 24297-87 Входной контроль продукции. Основные положения.

ГОСТ 26423-85 Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.

ГОСТ 26427-85 Почвы. Метод определения натрия и калия в водной вытяжке.

**Продолжение приложения 1**  
**к техническим условиям (проект) ТУ ВУ 190341033.001-2013**

ГОСТ 26428-85 Почвы. Метод определения кальция и магния в водной вытяжке.

ГОСТ 26712-94 Удобрения органические. Общие требования к методам анализа.

ГОСТ 26713-85 Удобрения органические. Метод определения влаги и сухого остатка.

ГОСТ 26714-85 Удобрения органические. Метод определения золы.

ГОСТ 26715-85 Удобрения органические. Метод определения общего азота.

ГОСТ 26717-85 Удобрения органические. Метод определения общего фосфора.

ГОСТ 26718-85 Удобрения органические. Метод определения общего калия.

ГОСТ 29329-92 Весы для статического взвешивания. Общие технические требования.

ГОСТ 30178-96 Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.

ТУ РБ 00479190.001-96 Лигнин гидролизный нейтрализованный.

ТУ РБ 03535026.287-97 Удобрения сапропелевые.

СанПиН 2.6.1.8-8-2002 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности» (ОСП-2002).

СанПиН 11-09-94 Санитарные правила организации технологических процессов и гигиенические требования к производственному оборудованию.

СанПиН 11-19-94 Перечень (список) регламентированных в воздухе рабочей зоны вредных веществ.

ГН 2.1.7.12-1-2004 Перечень предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно допустимых концентраций (ОДК) химических веществ в почве.

### **Библиография**

[1] Постановление МЗ РБ от 08.08.2000 № 33 «Порядок проведения обязательных медицинских осмотров работников».

[2] МВИ МН 1866-2003 «Методика выполнения измерений объемной и удельной активности радионуклидов в пищевых продуктах, продукции растениеводства и животноводства, кормах, в разрабатываемом слое торфяной залежи, добытом торфе и продукции на его основе, сырье и готовой продукции целлюлозно-бумажной промышленности с помощью радиометров РУГ-92 и РУГ-92М».

[3] Перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности санитарно-эпидемиологических учреждений и других предприятий и организаций РБ. Согласован Госстандартом РБ и утвержден Главным государственным санитарным врачом РБ от 10. 09. 2002.



## ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ

Изм.	Номера листов (страниц)				Всего листов (страниц) в документе	№ документа	Входящий № сопроводительного документа и дата	Подпись	Дата
	измененных	замененных	новых	аннулированных					

**Рекомендации  
по созданию производства сорбентов радионуклидов  
на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий»**

Разработаны органоминеральные сорбенты различного состава – новые виды экологически безопасных продуктов на основе природного сырья и промышленных отходов, сочетающие в себе в определенных соотношениях компоненты органического и минерального происхождения, обладающие высокой сорбирующей и фиксирующей способностью в отношении радионуклидов цезия и стронция и предназначенные для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

**Глинисто-солевые шламы** – отходы калийного производства, образующиеся при переработке сильвинитовой руды на обогатительных фабриках ОАО «Беларуськалий». К настоящему времени в Солигорском промышленном районе на площади около 8,5 км<sup>2</sup> накопилось свыше 104,3 млн т глинисто-солевых шламов, ежегодное их образование составляет около 2,0–2,5 млн т. Расширение площадей шламохранилищ ведет к накоплению избыточных, не подающихся очистке хлоридно-натриевых рассолов, их поступлению в грунтовые воды и химическому загрязнению окружающей среды. В последние годы показана принципиальная возможность применения глинисто-солевых шламов в качестве заменителя калийных удобрений, исходного сырья для производства сорбентов радионуклидов, мелиорантов малопродуктивных песчаных и торфяных почв, однако основная масса данных отходов на практике не используется.

**Ресурсы сапропелевого сырья и отходы промышленного производства.** Республика Беларусь располагает большими запасами природного сырья (сапропели) и значительными объемами промышленных отходов (глинисто-солевые шламы, гидролизный лигнин), которые необходимы для создания промышленного производства ОМС. Для организации производства ОМС проведен анализ источников сырьевых ресурсов, выполнен выбор месторождений с целью использования участков с наиболее оптимальным расположением и возможностями существующей транспортной сети.

*Сапропели* – донные отложения пресноводных озер, образующиеся из отмерших растительных и животных организмов, минеральных веществ биохимического происхождения и принесенных минеральных компонентов. На территории Беларуси имеется более 1900 озер, в которых накапливаются сапропели, из них более 600 месторождений сапропелей разведано к настоящему времени. В конце 80-х – начале 90-х годов прошлого столетия в Беларуси добыва-

лось более 1 млн т сапропеля, который использовался в основном для производства удобрений, кормовых добавок и другой продукции. В настоящее время созданные мощности реализуются слабо, что связано со значительными затратами при освоении озерных месторождений. Более перспективной и позволяющей применять упрощенные технологии является разработка месторождений сапропелей, залегающих под торфом, общие ресурсы которых составляют 1,26 млрд. м<sup>3</sup>, а извлекаемые запасы на ближайшую перспективу составляют 110 млн т.

*Гидролизный лигнин* – крупнотоннажный отход гидролизно-дрожжевого производства занимает значительное место в объеме промышленных отходов. На Речицком и Бобруйском гидролизных заводах ежедневно образуется около 800 т лигнина, а за год образуется и вывозится на свалки более 280 тыс. т. Объем накопившихся в отвалах отходов к настоящему времени составляет свыше 6 млн т. Лишь 30–40% гидролизного лигнина находит практическое применение при производстве топливных брикетов, в строительной промышленности и ряде производств черной и цветной металлургии, в сельском хозяйстве для получения удобрений, компостов и кормовых добавок и в других областях.

Основной трудностью промышленного использования сапропеля, гидролизного лигнина и глинисто-солевых шламов для организации производства ОМС является их высокая влажность (сапропель, лигнин – 65–70%, глинисто-солевые шламы – 40%). Искусственная сушка данных материалов – технически сложный процесс, требующий значительного расхода тепловой энергии. Поэтому при разработке технологической схемы производства ОМС с использованием сапропеля, лигнина и глинисто-солевых шламов необходимо провести исследования и выбрать оптимальные условия их естественной сушки на местах добычи сапропеля и накопления отходов, что позволит значительно снизить энергозатраты.

Применение гидролизного лигнина вследствие его высокой кислотности требует его предварительной нейтрализации щелочными реагентами, поэтому при производстве ОМС следует применять нейтрализованный гидролизный лигнин или вводить нейтрализующие добавки.

**Требования к сырью для производства ОМС.** Для изготовления ОМС используется сапропель кремнеземистого, органического или карбонатного типов. Карбонатный сапропель применяется в основном для нейтрализации избыточной кислотности почвы. В качестве промышленных отходов используют глинисто-солевые шламы и гидролизный лигнин (нейтрализованный).

ОМС представляют собой рассыпчатую массу темно-коричневого или темно-серого цвета, без запаха, которую получают смешиванием в определенном процентном соотношении сапропеля с добавками промышленных отходов.

По физическим и химическим показателям ОМС в зависимости от вида должны соответствовать следующим показателям: массовая доля влаги не более 40%, содержание органического вещества не менее 45–50%, кислотность ( $pH_{\text{водн}}$ ) не менее 6,0; содержание в сухой массе азота общего не менее 0,15%, фосфора не менее 0,1%, калия не менее 0,2%, емкость катионного обмена не менее 30 мг-экв/100 г.

Дозы и способы применения ОМС целевого или комплексного назначения определяют с учетом специфики рекультивируемого участка, характера и интенсивности загрязнения почвы радионуклидами.

**Технические требования к планируемому производству ОМС.** До настоящего времени в странах СНГ получение ОМС на основе природного органического сырья и промышленных отходов практически не производилось. Известные удобрительные смеси различного состава получали в виде комплексных удобрений (в ряде случаев путем компостирования) и без учета их сорбционных и фиксирующих свойств, что не позволяло оценить их пригодность и эффективность для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

В Республике Беларусь почвенные субстраты и органоминеральные смеси различного состава на основе природного сырья (торф и сапропели) производятся на существующей производственной базе ОАО «Житковичихимсервис» (г. Житковичи Гомельская обл.). Процесс производства смесей на данном предприятии состоит из следующих операций: подготовка органического и/или минерального сырья (очистка, просеивание); загрузка очищенного сырья в бункеры-дозаторы; дозированная подача на ленточный транспортер и принудительное смешение компонентов в роторном смесителе; упаковка готовой продукции.

Существующая технология не предусматривает предварительную подготовку используемого сырья (измельчение), трудно осуществимо дозирование разных по физическому состоянию малосыпучих компонентов и, следовательно, точность заданной дозы и соотношения компонентов. Кроме того, все операции проводятся на технически устаревшем оборудовании, технологический процесс получения смесей не имеет автоматизированной системы управления и отсутствует контроль качества продукции на различных стадиях процесса и в результате – низкая производительность труда и невысокое качество готовой продукции.

Для производства ОМС технологическая линия должна включать следующие основные операции: автоматическую подачу и дозирование сырья, сушку отдельных компонентов сырья до определенной температуры и заданной влажности, смешивание компонентов в определенном соотношении, контроль ре-

жима технологического процесса и качества продукта с использованием современных достижений науки и техники. Необходимо предусмотреть в технологическом процессе измельчение компонентов сырья (гидролизный лигнин, глинисто-солевые шламы) до определенных размеров частиц, так как от степени дисперсности компонентов в значительной степени зависит однородность смеси, длительность процесса смешивания и качество конечного продукта.

УТВЕРЖДАЮ  
 заместитель генерального директора  
 ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси  
 А. Г. Трифонов  
 02.03.2015 г.

СВОДНАЯ ПЛАНОВАЯ КАЛЬКУЛЯЦИЯ  
 затрат на выполнение комплекса работ  
 по производству органоминеральных сорбентов  
 (на производственной базе ОАО «Житковичихимсервис»)

в ценах на 02.03.2015

№ п/п	Наименование статей расхода	Стоимость, руб., за 1 т.
1	Наименование исходного сырья:	
1.1	кремнеземистый сапрпель (оз. Червоное, с доставкой)	39 310
1.2	глинисто-солевые шламы (с доставкой)	59 560
1.3	гидролизный лигнин (с доставкой)	122 098
2	Погрузка для очистки, выгрузка компонентов	6 330
3	Очистка исходных компонентов от примесей	227 800
4	Механическое смешивание исходных компонентов	178 680
5	Затаривание ОМС в 500 л биг-бэги (со стоимостью тары)	223 350
6	Накладные расходы (45,5%)	289 742
7	НДС (20%)	127 232
8	Прибыль (10%)	63 616
	<b>ИТОГО</b>	<b>1 116 750</b>

Примечание: стоимость производства 1 т органоминеральных сорбентов составляет 75 долл. США (по курсу НБ РБ на 02.03.2015).

Главный экономист  
 ОАО «Житковичихимсервис»

А.С. Андросик

Ведущий экономист

Д.К. Короб

Согласовано:  
 Зав. лабораторией 04 «Реабилитации  
 техногенно загрязненных территорий  
 ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси  
 Д.Н. Москальчук



Итоговый технический отчет по проекту МНТЦ № 3189

Проект МНТЦ # 3189

Разработка составов и технологии получения мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв, и прогнозирование эффективности их применения

Итоговый технический отчет по Проекту  
о выполнении работ в период с 1.11.2005 по 31.01.2009

Государственное Учреждение «Научно-производственное Объединение «Тайфун»

Руководитель  
Проекта

Коноплев А.В.  
Доктор биологических наук

Генеральный Ди-  
ректор

Шершаков В.М.  
Доктор технических наук



ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований «Сосны» НАН Беларуси

Помощник  
руководителя  
проекта

Москальчук Л.Н.  
Кандидат сельскохозяйственных  
наук



**План применения технологии (проект МНТЦ № 3189)**

Одним из наиболее крупномасштабных экологических последствий техногенной аварии на Чернобыльской АЭС явилось радиоактивное загрязнение значительных площадей сельскохозяйственных почв и территории Республики Беларусь, России и Украины. Проблемы дальнейшего использования загрязненных радионуклидами почв, возвращения в сельскохозяйственный оборот временно выведенных из землепользования земель, а также получения на данных почвах нормативно безопасной сельскохозяйственной продукции явились основными научными и практическими задачами по минимизации дозовых нагрузок радиации на человека, которые и по настоящее время остаются весьма актуальными.

Наиболее важным в решении данной проблемы является применение экологически безопасных методов и способов, направленных на повышение плодородия почв, увеличение емкости поглощения и снижение подвижности радионуклидов за счет закрепления их в почвенном поглощающем комплексе, и, как результат – уменьшение годовых доз облучения населения.

Целью настоящего проекта явилась разработка эффективных и экологически безопасных мелиорант-сорбентов на основе природного сырья и отходов промышленных производств и создание методов и моделей для прогнозирования эффективности контрмер при реабилитации и оздоровлении почв, загрязненных радионуклидами.

В соответствии с рабочим планом проекта МНТЦ № 3189 в ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси и ГУ НПО «Тайфун» (РФ) выполнены следующие работы:

- Проведены исследования физико-химических, агрохимических и сорбционных свойств исходных материалов (сапропели, гидролизный лигнин, глинисто-солевые шламов, фосфогипс) и дерново-подзолистых почв.
- Изучены основные закономерности и характер процессов сорбции и десорбции  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  почвами, сапропелями и образцами промышленных отходов (гидролизный лигнин и глинисто-солевые шламы).
- Исследована селективная сорбция  $^{137}\text{Cs}$  почвами, исходными материалами и мелиорант-сорбентами.
- Разработаны составы мелиорант-сорбентов и органоминеральных смесей с оптимальными физико-химическими и агрохимическими свойствами.
- Создана методология оценки эффективности мелиорант-сорбентов с целью снижения радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных растений.



- Оценена эффективность применения мелиорант-сорбентов для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

- Разработана нормативная техническая документация на составы и технологию получения мелиорант-сорбентов.

Конечными рыночными продуктами будут новые экологически безопасные, дешевые мелиорант-сорбенты и органоминеральные смеси на основе запасов глинисто-солевых шламов ОАО «Беларусьалий», местного минерального сырья (сапропели) и гидролизного лигнина.

Таблица Д1. Достигнутые и ожидаемые рыночные результаты

№ п/п	Название результата или разработки, возможных для использования	Вид интеллектуальной собственности	Владельцы результатов	Намерения по использованию	Примечание
1	Композиция для реабилитации загрязненных радиоцезием почв	Патент РБ № 10909	ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси	Апробация и внедрение в практику на радиоактивно загрязненных почвах РБ	Сельское хозяйство – Брагинский район
2	Способ фиксации радионуклидов цезия	Патент РБ № 11011	ГНУ «ОИЭЯИ-Сосны» НАН Беларуси	Апробация и внедрение в практику на радиоактивно загрязненных почвах РБ	Частный сектор, Столинский район

Таблица Д2. Стадии развития результатов проекта

№	Стадии разработки	Результаты разработки
1	2	3
1	Исследование физико-химических, агрохимических и сорбционных свойств исходных материалов	Выбраны и усовершенствованы методики по определению физико-химических, агрохимических и сорбционных свойств в отношении Cs-137 и Sr-90 образцов сапропелей, гидролизного лигнина (ГЛ), глинисто-солевых шламов (ГСШ) и фосфогипса (ФГ). Изучены физико-химические и агрохимические свойства: влажность, кислотность, зольность, содержание органического вещества дерново-подзолистых почв различного гранулометрического состава, а также сапропелей (карбонатный, кремнеземистый, органический), ГЛ (кислый, нейтрализованный), ГСШ и ФГ
2	Исследование кинетических закономерностей сорбции-десорбции $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ различными типами сапропелей, ГЛ, ГСШ и ФГ	Определены кинетические параметры сорбции-десорбции $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ почвами и исходными материалами: время и степень равновесной сорбции, коэффициент распределения $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ , кинетический параметр фиксации $^{90}\text{Sr}$
3	Исследование селективной сорбции $^{137}\text{Cs}$ основными типами почв загрязненных районов России и Беларуси и внесенными в них мелиорант-сорбентами	Выбрана методика определения характеристик селективной сорбции $^{137}\text{Cs}$ почвами и мелиорант-сорбентами и определены ее параметры: потенциалы связывания радиоцезия ( $\text{RIP}$ и $\text{RIP}^{\text{ex}}$ )
4	Разработка составов мелиорант-сорбентов и органоминеральных смесей с оптимальными физико-химическими и агрохимическими свойствами	Определены оптимальные соотношения компонентов и условия приготовления мелиорант-сорбентов на основе сапропелей, ГЛ, ГСШ, ФГ и их сочетаний. Изготовлены опытные образцы мелиорант-сорбентов и изучены их агрохимические (состав основных катионов в водной вытяжке и основные обменно-сорбированные катионы), сорбционные свойства, а также электропроводность

## Продолжение таблицы Д.2.

№	Стадии разработки	Результаты разработки
1	2	3
5	Исследование возможности применения микроорганизмов в сочетании с мелиорант-сорбентами для оздоровления и восстановления плодородия почв	Проведен анализ по применению микроорганизмов для оздоровления и восстановления плодородия почв. Проведены исследования по изучению заселенности микроорганизмов в исходных компонентах мелиорант-сорбентов
6	Испытание составов органоминеральных смесей в качестве посадочной смеси и почвенного субстрата	Осуществлен подбор исходных компонентов органоминеральных смесей, предназначенных для выращивания цветов и декоративных растений, а также овощных культур
7	Создание методологии оценки эффективности внесения мелиорант-сорбентов с целью снижения радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных растений	Разработаны новые и усовершенствованы существующие методы оценки перехода $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$ в растения и распределения радионуклидов между почвой и почвенным раствором в зависимости от свойств почвы. Установлен механизм и кинетика трансформации радионуклидов в основных типах почв с внесенными в них мелиорант-сорбентами. Созданы модели трансформации форм нахождения радионуклидов в почвах и новые методы прогнозирования биологической доступности радионуклидов после применения мелиорант-сорбентов
8	Оценка эффективности применения мелиорант-сорбентов для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв и территорий	Исследовано влияние дозы внесения оптимального состава мелиорант-сорбентов на сорбционные свойства почв и на снижение подвижности и биодоступности $^{137}\text{Cs}$ и $^{90}\text{Sr}$
9	Разработка нормативно-технической документации на составы и технологию получения мелиорант-сорбентов	Проведен анализ существующих методов и способов получения мелиорант-сорбентов и органоминеральных смесей по патентно-литературным источникам. Разработан проект технических условий на составы мелиорант-сорбентов. Подготовлены рекомендации по созданию производства мелиорант-сорбентов и органоминеральных смесей и по проведению реабилитации загрязненных радионуклидами почв

Таблица Д3. Статус интеллектуальной собственности на разработки

Тип прав на интеллектуальную собственность	Территории, номера патентных заявок и патентов	Предшествующие или производные права
Патент. Композиция для реабилитации загрязненных радиоцезием почв	Республика Беларусь, патент № 10909	–
Патент. Способ фиксации радионуклидов цезия	Республика Беларусь, патент № 11011	–

Основными задачами, которые следует решить для коммерциализации результатов данного проекта, являются следующие:

- 1) выпуск опытной партии мелиорант-сорбентов с оптимальными свойствами;
- 2) проведение вегетационных опытов и полевых испытаний мелиорант-сорбентов;
- 3) оценка эффективности их применения на загрязненных радионуклидами почвах Беларуси;
- 4) разработка технологии производства и применения мелиорант-сорбентов для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

Таблица Д4. Приблизительный график деятельности для внедрения результатов проекта

Деятельность по внедрению результатов проекта	Привлекаемые партнеры	График работ	Предполагаемые затраты
1. Выпустить опытную партию мелиорант-сорбентов. 2. Провести вегетационные и полевые испытания. 3. Определить эффективность применения мелиорант-сорбентов на загрязненных радионуклидами почвах. 4. Разработать технологию производства мелиорант-сорбентов	Division of Radioactive Waste and Clean-up, SCK/CEN, Mol, Belgium Фермерские хозяйства Брагинского района Гомельской обл.	2009–2012 гг.	Не определены

Выпуск опытной партии мелиорант-сорбентов для дальнейшего проведения полевых испытаний разработанных мелиорант-сорбентов на загрязненных радионуклидами почвах Беларуси планируется осуществить на производствен-

ной базе ОАО «Житковичихимсервис» (г. Житковичи, Гомельская область). Совместно с руководством данного предприятия в настоящее время обсуждается возможность модернизации действующего мини-цеха по производству органо-минеральных смесей с целью создания на его базе промышленного производства разработанных мелиорант-сорбентов, предназначенных для реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

С целью практической реализации результатов исследований, выполненных в рамках проекта МНТЦ 3189 и представленной диссертации, подготовлен проект «Наноструктурированные сорбенты радионуклидов на основе глинисто-солевых шламов для ядерной энергетики и сельского хозяйства», который в настоящее время находится на рассмотрении в ИЦ «Сколково».

### **Дополнение «Государственный сектор»**

а) Типы государственных организаций, сохраняющих интерес в развитии данной технологии – Исполком Хойникского и Брагинского районов Гомельской области и фермерские хозяйства данных районов.

б) Виды государственных организаций, финансирующие исследования (техническая сфера) – Национальная академия наук Беларуси.

### **Дополнение «Частный сектор»**

Потребителями результатов исследований по разработке составов мелиорант-сорбентов и технологии их получения могут стать предприятия Министерства сельского хозяйства Беларуси и фермерские хозяйства (Хойникский, Брагинский и Столинский районы Гомельской, Брестской области).

Разработанные составы мелиорант-сорбентов могут найти применение при прогнозировании эффективности контрмер и проведении реабилитации почв, загрязненных радионуклидами в различных регионах мира.

а) Код промышленного применения (ИСО) ожидаемого результата.

б) Ожидаемый результат может быть отнесен к сложной OEM подсистеме или Integrated System («Интегрированная система»).

в) До выполнения проекта получение мелиорант-сорбентов на основе природного органического и неорганического сырья с промышленными отходами практически не производилось. Известные органо-минеральные смеси и удобрительные составы получают путем компостирования или в виде комплексных удобрений смешиванием органических компонентов с минеральными удобрениями и добавками микроэлементов без учета их сорбционных и фиксирующих свойств, что не позволяет оценить их пригодность и эффективность для проведения реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

Описание существующего в Республике Беларусь производства органических удобрений и органоминеральных смесей *(на примере ОАО «Житковичихимсервис» (г. Житковичи, Гомельская область).*

В настоящий момент органоминеральные смеси на основе природного сырья (торф, сапропели) в небольших объемах (около 200 т/год) производятся на существующей производственной базе ОАО «Житковичихимсервис» (г. Житковичи, Гомельская область) и согласно ТУ РБ 800009966.001-2003. Процесс производства органоминеральных удобрений и смесей различного состава на данном предприятии состоит из следующих операций:

5. подготовка органического и/или минерального сырья (очистка, просеивание);
6. загрузка очищенного сырья в бункеры-дозаторы;
7. дозированная подача и принудительное смешивание компонентов;
8. упаковка готовой продукции (органоминеральных смесей и почвенных субстратов).

Подготовка сырья для производства включает операции, связанные с размещением, очисткой поступающих в производство компонентов и контролем качества сырья. Складирование поступающего сырья ввиду близкого их расположения осуществляется на площадках продавца. Очистка поступающих в производство компонентов, за исключением сапропеля, осуществляется подрядчиком двумя ситами. При этом происходит удаление камней и других крупных включений и примесей.

В зависимости от состава намеченной к производству смеси при помощи специального дозирующего устройства производится дозированная подача каждого компонента смеси на движущиеся транспортеры. Затем компоненты органоминеральной смеси пересыпаются на другой движущийся транспортер, попадают в приемный бункер шнекороторного смесителя, где происходит принудительное (механическое) смешивание всех компонентов смеси.

#### **Оценка технической эффективности сорбентов радионуклидов.**

Разработанные в рамках проекта мелиорант-сорбенты имеют высокие агрохимические, физико-химические и сорбционные свойства и являются инновационными продуктами для решения проблемы реабилитации загрязненных радионуклидами почв Беларуси, России и Украины.

Реализация результатов проекта на практике позволит существенно повысить обоснованность применяемых мер для снижения радиоактивного загрязнения почв, а также степень прогнозирования и оценку эффективности применения мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв.

**Преимущества разработанных продуктов** над известными промышленными образцами.

В результате выполнения проекта получен новый эффективный и экологически чистый продукт – мелиорант-сорбент, сочетающий в себе в определенных соотношениях компоненты органического и минерального происхождения, главным образом слоистой глинистой природы, и обладающий высокой сорбирующей и фиксирующей способностью в отношении радионуклидов цезия и стронция. Разработанные модели поведения и биологической доступности радионуклидов в почвах позволят оценить эффективность и дозы применения мелиорант-сорбентов в зависимости от ключевых почвенных характеристик.

#### **Оценка экономической эффективности продукта.**

Низкие затраты на исходное местное сырье определяют получение дешевого конечного продукта и снижение материальных ресурсов на его производство, а максимальная цена продукта будет приемлемой для потенциального потребителя и определяться спросом на отечественном и мировом рынках.

#### **Оценка экологических последствий использования продукта.**

Применение конечного продукта – экологически безопасных мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв, позволит снизить содержание радионуклидов в почвенном растворе и тем самым предотвратить их поступление в растения, а также обеспечить получение сельскохозяйственной продукции, соответствующей нормативным требованиям. Наиболее высокий реабилитационный эффект от применения мелиорант-сорбентов будет достигаться на бедных гумусом, легких по гранулометрическому составу почвах, преобладающих на территории РБ.

Использование экологически безопасных мелиорант-сорбентов и органоминеральных смесей на основе природного сырья и промышленных отходов даст возможность повысить почвенное плодородие дерново-подзолистых песчаных почв и предотвратить их деградацию, а также снизить уровень радиоактивного загрязнения сельскохозяйственной продукции и степень риска для населения, проживающего на загрязненных радионуклидами почвах.

Применение результата Проекта также будет способствовать уменьшению загрязнения окружающей среды за счет использования значительных объемов отходов гидролизного и калийного производства.

#### **Стратегия образования.**

Разработанные мелиорант-сорбенты и органоминеральные смеси предназначены как для пользователей промышленного рынка, так и целевого потребительского рынка. Потребители промышленного рынка могут использовать конечный продукт в сельском хозяйстве и агропромышленном секторе, на предприятиях Министерства сельского хозяйства РБ:

- при проведении реабилитации загрязненных радионуклидами почв,
- для улучшения структуры почвы и повышения ее плодородия,
- для рекультивации промышленных площадок и выработанных карье-

ров,

- в качестве почвенного субстрата в тепличном хозяйстве и в условиях открытого грунта.

- пользователи внутреннего рынка – в частном секторе (фермерское хозяйство), на дачных и приусадебных участках.

Результаты разработки – мелиорант-сорбенты и органоминеральные смеси, вполне могут удовлетворить потребительский спрос, поскольку они имеют высокие физико-химические характеристики, обладают комплексом агрохимических свойств, технологически легко применимы в рамках традиционного земледелия, экологически безопасны. Конечный продукт представляет собой адсорбент и комплексное удобрение одновременно и поэтому:

- не требует дополнительного внесения удобрений;
- содержит целый набор макро- и микроэлементов, необходимых для роста растений;
- улучшает гумусовое состояние почвы и ее структуру;
- уменьшает загрязнение почвы радиоактивными веществами и тяжелыми металлами.

Полученные результаты Проекта смогут обеспечить потребительскую привлекательность более эффективными и продуктивными, чем у конкурентов способами, поскольку позволяют:

- существенно повысить обоснованность и достоверность оценок по эффективности применения мелиорант-сорбентов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв;
- повысить достоверность прогноза накопления радионуклидов сельскохозяйственными растениями;
- уменьшить степень риска для населения районов с повышенным загрязнением почвы радионуклидами;
- снизить уровни загрязнения окружающей среды за счет утилизации глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» и других отходов.

Слабые стороны – не решены проблемы, связанные с производством опытно-промышленной партии и проведением полевых испытаний мелиорант-сорбентов на загрязненных радионуклидами почвах, а также проведением рекламной деятельности по коммерциализации данной разработки. Рынок для продукции данного класса на территории Беларуси, России и Украины является новым. Следует отметить, что появление на рынке новых видов органоминеральных сорбентов радионуклидов может в полной мере удовлетворить потребительский спрос на данный вид продукции и конкурировать с уже имеющейся на рынке стран СНГ продукцией, преимущественно органическими (навоз) и минеральными удобрениями.



**Информация о регистрации проекта  
«Наноструктурированные сорбенты радионуклидов на основе  
глинисто-солевых шламов для ядерной энергетики и сельского хозяйства»  
в ИЦ «Сколково»**

-----  
От: Startup Village <startupvillage@sk.ru>  
Кому: "leonmosk@tut.by" <leonmosk@tut.by>  
Написано: 28 мая 2015 г., 0:15:28  
Тема: Поздравляем с выходом в полуфинал Startup Village 2015!  
Файлы: Письмо.html  
-----

Уважаемый(ая) Леонид!

Поздравляем! Ваш проект был отобран для участия в конкурсе Startup Village по направлению «Материалы и покрытия».

Ответственный сотрудник за проведение конкурса по вашему направлению - Елена Осипова (eosipova@sk.ru) .

Напоминаем Вам, что полуфинал конкурса по вашему направлению пройдет 2 июня.

Рекомендуем Вам прибыть заранее, чтобы, во-первых, точно не опоздать (могут быть очереди на вход – на мероприятие уже зарегистрировалось более 8 тысяч человек!), а во-вторых принять участие в обширной программе Startup Village, с которой Вы можете ознакомиться на нашем сайте:

<https://startupvillage.ru/symfony/web/ru/agenda>

**Информация по результатам участия  
проекта В-001 «Разработка технологии реабилитации загрязненных  
радионуклидами почв Японии с использованием органоминеральных  
сорбентов (на примере основных типов почв Японии)»  
в конкурсе МНТЦ/УНТЦ по вопросу проведения реабилитации почв в  
поддержку долгосрочного мониторинга территории АЭС «Фукусима» и  
вокруг нее**

INTERNATIONAL  
SCIENCE AND TECHNOLOGY  
CENTER  
Krasnoproletarskaya ul. 32-34,  
P.O. Box 20, 127473 Moscow,  
Russian Federation  
Tel: +7 (495) 982-3200  
Fax: +7 (499) 978-0110  
E-mail: [istcinfo@istc.ru](mailto:istcinfo@istc.ru); <http://www.istc.ru>



МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ  
ЦЕНТР  
Краснопролетарская ул. 32-34,  
я/я 20, 127473 Москва,  
Российская Федерация  
Тел: +7 (495) 982-3200  
Факс: +7 (499) 978-0110  
E-mail: [istcinfo@istc.ru](mailto:istcinfo@istc.ru); <http://www.istc.ru>

Moscow, 20 September 2012

Our ref.: INT-CIS-002.2

**Subject: Call for proposals selected – Results of submission of short-form proposals related to land decontamination and monitoring in view of the Fukushima Nuclear Power Plant Accident**

Dear Sir/Madam,

I would like to thank you very much for your submission of project proposals on "Call for proposals for Projects related to land decontamination and monitoring in view of the Fukushima Nuclear Power Plant Accident" that was launched on June 1. In total 107 applications have been received.

In view of first selection results by ISTC/STCU secretariats and review results by the Evaluation Committee consisting of experts from the EU, Japan and USA, we would like to invite you to prepare full-form project proposals.

Total 11 applicants that have submitted short-form proposals were invited to prepare full-form project proposals using the respective ISTC/STCU templates. The selection for full-form proposals will be carried out according to the following steps:

**Step 1. Decision of applicants**

Based on the lists submitted by parties with their evaluation of short-form proposals, candidates to prepare full project proposals were selected. The individual applicants for this call for proposals will be informed about results of their submission of short-forms by e-mail only.

**Step 2. Submission of full-form proposals**

The ISTC candidates for full-form proposals need to complete their proposals (see Annex) only in the English language and submit them before 31 October 2012 (by the end of working hours) through e-mail (to [call-full@istc.ru](mailto:call-full@istc.ru)).

**Step 3. The meeting in Tokyo / Submission of presentation materials**

All the candidates for full-form proposals are supposed to have an opportunity for making an oral presentation of their proposals in "ISTC/STCU Technical Working Group Meeting on the environmental assessment for long term monitoring and remediation of Fukushima (temporary title)" that will be held on 10-12 December 2012 in Tokyo (Japanese/Russian translators will be arranged).

During the Working Group Meeting, all the candidate proposals will be discussed and may be modified to meet Japan's needs. For the smooth implementation of the funded proposals, some candidate Japanese collaborators will join in this meeting.

Before 23 November, the candidates need to submit presentation materials (PPT) for the Working Group Meeting. The materials are completed only in the English language and sent through e-mail (to call-full@istc.ru).

Step 4. Decision for Funding by Parties

The final selection by Parties of proposals to be funded will be made on December 2012 or January 2013, immediately after Tokyo December Meeting. The individual candidates for full-form proposals will be informed about results of funding decision by e-mail only.

REQUEST

I therefore kindly would like to ask you by 30 September at latest to provide us with your availability for the meeting on 10-12 December 2012 in Tokyo, through e-mail (to call-full@istc.ru). If you can not participant in the meeting, we recommend you to dispatch a substitute.

Yours sincerely,



Takuya Okamoto  
Deputy Executive Director

Москва-визу 11.  
для подготовки отчета  
1.02.13

МНТЦ  
Международный научно-технический центр  
Краснопролетарская ул. 32-34,  
а/я 20, 127473 Москва,  
Российская Федерация  
Тел: +7 (495) 982-32-00  
Факс: +7 (499) 978-01-10  
Эл. Почта: [istcinfo@istc.ru](mailto:istcinfo@istc.ru)  
<http://www.istc.ru>

Академику Гусакову В. Г.  
Действующему председателю  
Президиума Национальной Академии  
Наук Беларуси  
Проспект Независимости, 66  
Минск 220072, РБ

Исх. № ED-GP-007

Москва, 22. 01. 2013

**Рассмотрение возможности проведения процедуры согласования на государственном уровне для белорусского проекта «Разработка технологии для реабилитации загрязненных радионуклидами почв с использованием органоминеральной коррекции (для основных типов почв Японии)»**

Уважаемый господин Гусаков,  
Вследствие аварии на атомной электростанции Фукусима в марте 2011 года Международный научно-технический центр (МНТЦ) и Украинский научно-технологический центр содействовали передаче Японии технологий и ноу-хау для контроля и ликвидации последствий аварии. С целью эффективного обмена научной и технической информацией было предпринято множество инициатив.

Следующим шагом стала организация МНТЦ/УНТЦ конкурсного отбора предложений по реализации проектов, касающихся контроля радиационного загрязнения и очистки территорий от радиоактивных загрязнений ввиду аварии на атомной электростанции Фукусима. Сбор заявок начался 1 июня 2012 года и продолжался до 30 июня 2012. В общей сложности секретариатом МНТЦ было получено 107 предложений по реализации проектов. После официального научного и технического анализа предложенных проектов, проведенного международными экспертами Комитета по оценке тендерных предложений, сторонами, заинтересованными в финансировании проектов, в сентябре 2012 года было отобрано 11 проектов для дальнейшей работы с целью возможной реализации.

В рамках отбора проектов с целью финансирования МНТЦ/УНТЦ попросили 11 отобранных кандидатов представить полноценные проекты к концу октября 2012 года и выступить с устной презентацией на собрании рабочей группы МНТЦ/УНТЦ по вопросам экологической оценки для долгосрочного контроля и очистки от радиоактивных загрязнений на территории Фукусимы и за ее пределами, которая проходила в Токио 11-12 декабря 2012 года. В феврале 2013 года по результатам собрания будет решено какой проект подлежит финансированию.

Наряду с проектами из Армении, Грузии, Казахстана и Украины, проект из Беларуси попал в число 11 проектов-финалистов. Проект Леонида Николаевича Маскальчука из

ГНУ «Объединенный Институт Энергетических и Ядерных Исследований - Сосны» Национальной академии наук Беларуси («Разработка технологии для реабилитации загрязненных радионуклидами почв с использованием органоминеральной коррекции (для основных типов почв Японии)») был выбран Европейским Союзом (ЕС) и Японией с надеждой на то, что реализация проекта поможет в решении проблемы очистки земель от радиоактивных загрязнений на территории Фукусимы и за ее пределами. Г-н Маскальчук посетил собрание рабочей группы в конце декабря 2012 года и отметил, что его метод очистки почвы от радиоактивных загрязнений мог бы внести вклад в решение проблемы очистки земель на территории Фукусимы.

Мы будем очень признательны, если вы рассмотрите возможность проведения процедур согласования на государственном уровне по реализации проекта г-на Маскальчука, так как стороны рассматривают возможность финансирования его проекта в интересах ликвидации последствий аварии на Фукусиме, который основан на техническом опыте Беларуси и ГНУ «Объединенный Институт Энергетических и Ядерных Исследований - Сосны».

С уважением,

Лев Овсяцки,

Исполнительный директор/ Подпись/ Действующий исполнительный директор/  
Печать/ Международный научно-технический центр, МНТЦ, Москва, Россия/

-----  
От: Takuya Okamoto <okamoto@istc.ru>  
Кому: L.Maskalchuk@sosny.bas-net.by,leonmosk@tut.by  
Написано: 11 февраля 2013 г., 16:15:17  
Тема: The notice from the National Academy of Science of Belarus  
(NASB) to your proposal (ISTC\_B\_0001)  
Папка: Входящие / l.maskalchuk@sosny.bas-net.by  
-----

Dear Dr. Leanid Nikolaevich Maskalchuk,

Thank you very much for your attending ISTC/STCU Tokyo Technical Meeting on 11-12 December 2012 and subsequent submission of additional comment.

Your proposal (ISTC\_B\_0001) with the title "Development of technology for rehabilitation of radiocesium contaminated soils with usage of organochemical amendments (in terms of main types of Japanese soils)" was selected as one of 11 final candidate proposals. You attended the Tokyo Meeting on 11-12 December 2012 and made oral presentation there, and submitted additional comment on the applicability of your research to Fukushima.

In January 2013, prior to the final funding decision by the Parties (countries), the ISTC Secretariat asked the National Academy of Sciences of Belarus (NASB) to grant its Host Government Concurrence (HGC) procedure(\*) to your proposal so that your proposal can be smoothly commenced if it is funded.

(\*) HGC is the procedure indispensable for the registration of ISTC project, to be done by the government of host country, as the proof that the government admit ISTC/STCU project be implemented in the host country.

But, last week, the NASB sent a letter (as attached), stating that the Belarusian Party does NOT contemplate sending new project proposals to the ISTC for funding because they are considering

to withdraw from ISTC by 2015, that is, they will NOT take HGC procedure for your proposal even when it is funded.

Sorry for sending this news. It is much regrettable for us, too.  
We thank you for your time and efforts for the recovery of Fukushima.

With Best Regards

Takuya OKAMOTO  
Deputy Executive Director  
International Science and Technology Center (ISTC)  
Krasno proletarskaya Ul. 32/34 P.O.Box 20, 127473 Moscow,  
RUSSIAN FEDERATION  
Tel: +7-(495)-982-3108 Fax: +7-(499)-978-3603  
e-mail: okamoto@istc.ru  
japan@istc.ru (common address to Japan team)

ISTC logo

