

<sup>1</sup>Сиваченко Л.А., д-р техн. наук, проф.

<sup>1</sup>Щур А.В., канд. техн. наук, доц.

<sup>1</sup>Курочкин Н.В., асп.

<sup>2</sup>Шапшеева Т.П., дир.

(1 - ГУ ВПО Белорусско-Российский университет",

г. Могилев;

2 - Могилевский филиал РНИУП "Институт радиологии", г. Могилев, Беларусь)

## ТЕХНОЛОГИЯ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРБЕНТОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ ЦЕОЛИТОВ С ЦЕЛЬЮ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПОЛЛЮТАНТОВ В БИОСФЕРЕ

*В статье рассмотрены вопросы снижения радионуклидов стронция и цезия путем внесения в почву доломитовой муки и трепела. Установлено, что снижена удельная активность стронция и цезия в растениях и увеличена их урожайность.*

*Ключевые слова: радионуклиды, трепелы, доломитовая мука, удельная активность.*

**Введение.** В комплексе защитных мер в растениеводстве на территории радиоактивного загрязнения важная роль отводится устранению избыточной кислотности почв. Многочисленные исследования доказали, что внесение извести является эффективным способом снижения поступления радионуклидов <sup>90</sup>Sr и <sup>137</sup>Cs из почвы в растения. Данный прием обеспечивает снижение поступления радионуклидов в урожай в пределах 1,5-3 раз в зависимости от типа почв и степени кислотности. В

настоящее время в качестве известкового мелиоранта используется доломитовая мука. Однако в научной литературе обсуждается возможность использования при слабокислой реакции почвенной среды иных мелиорантов, обладающих, по возможности, комплексными свойствами, в том числе и трепела [1]. Так, исследования, проведенные в РНИУП «Институт радиологии» в 2000-2002 гг., выявили высокую эффективность трепела по сравнению с доломитовой мукой. Было установлено, что трепел в комплексе с минеральными и органическими удобрениями является эффективным средством стимуляции развития растений, повышения урожайности сельскохозяйственных культур и снижения накопления ими радионуклидов. Однако к настоящему времени выполнены лишь единичные научно-исследовательские работы данного направления.

Для изучения перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в растения при применении различных известковых мелиорантов были проведены полевые эксперименты. Определена удельная активность зерна овса, яровой пшеницы и люпина узколистного, коэффициенты перехода ( $K_p$ )  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в продукцию.

**Физико-химические свойства трепела.** Трепелы (карбонатные силициты) месторождения «Стальное» представляют собой сложное полиминеральное образование, состоящее из пяти минеральных фаз. Термин «трепел» используется здесь как обобщающее наименование для силицитов смешанного состава [2].

По физико-химическим свойствам трепел аналогичен диатомиту, но содержит мало или почти лишён органических остатков. Сложен преимущественно мелкими сферическими опаловыми, иногда халцедоновыми тельцами (глобулами) размером 0,01-0,02 мм. Обычно в небольшом количестве содержит глинистое вещество, зёрна глауконита, кварца, полевых шпатов. Цвет от белого и сероватого до бурого, красного и чёрного. Плотность  $T$ . 2000-3000 кг/м<sup>3</sup>; пористость 60,2-64%; твёрдость 1-3. Залежи трепела известны среди морских отложений мела, реже - среди палеогеновых и каменноугольных [3].

Порода слагается в основном глинистым веществом, содержащим до 40% скелетов диатомовых водорослей опалового состава. Количество  $\text{SiO}_2$  достигает в среднем 56-58%. Фракция 0,01- 0,005 мм составляет 26-31, а менее 0,005 мм - 26-30%. Активность трепельных глин колеблется от 150 до 255 мг/л. Месторождение трепела «Стальное» одно из крупнейших в Европе и относится к классу известковых. Трепел обладает низкой теплопроводностью, огнестойкостью, повышенной гигроскопичностью, очень малыми размерами частиц, огромной поверхностью пористой структуры.

Трепелы месторождения «Стальное» состоят из пяти минеральных фаз: рентгеноаморфного опала, опал-кristобалита, цеолитов, кальцита и глинистых минералов. Основную массу трепела составляет органогенный кремнезем, преимущественно аморфный (опал) или частично раскристаллизованный, имеющий неупорядоченную структуру (опал-кristобалит). Химический состав трепелов (%):  $\text{SiO}_2$  - 42-67,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 5-8,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 2-3,  $\text{CaO}$  - 11-24,  $\text{MgO}$  - 0,6-1,2, другие компоненты - 11-21.

По своей кристаллической структуре цеолиты состоят из алюмокремнекислородного каркаса, содержащего пустоты и каналы, где расположены катионы щелочных и щелочноземельных металлов и молекулы воды. Катионы и вода, связанные с каркасом, могут быть частично или полностью замещены или удалены путем ионного обмена и дегидратации. Этот процесс обратимый, без разрушения каркаса цеолита. После удаления воды минерал представляет собой микропористую кристаллическую «губку» с объемом пор до 50% от объема каркаса. При этом цеолиты обладают высокой обменной емкостью катионов, что достаточно ценно для длительного питания растений. Другое ценное химическое свойство цеолитов – это их селективность в отношении к катионам. Обмен одновалентных катионов протекает с резко выраженной избирательностью к крупным катионам  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{K}^+$ , наблюдается постоянная избирательность к  $\text{Na}^+$ . На цеолите осаждаются ионы тяжелых металлов. Обмен ионов щелочноземельных элементов протекает с высокой избирательностью к  $\text{Sr}^{2+}$ , который можно извлекать из растворов с низкой концентрацией. Для ионов  $\text{NH}_4^+$  во всем интервале концентраций наблюдается резкая избирательность и сорбция его внутри кристаллической решетки цеолита. Последнее играет особую роль при применении азотных удобрений и в других вопросах химизации сельского хозяйства. При насыщении и «хранении» в поглощенном состоянии  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  на цеолитах их можно рассматривать как комплексное удобрение с «продолжающим» действием.

**Материалы и методы.** Объектами исследований являлись растения овса, яровой пшеницы, люпина узколистного, а также агродерново-подзолистая легкосуглинистая почва, загрязненная радионуклидами  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

Исследования включали использование комплекса методов: полевых [4], лабораторных и аналитических исследований [5]. При проведении исследований использовались данные последнего тура почвенных, агрохимических и радиологических исследований.

Пробы почвы были отобраны согласно методике отбора проб (СТБ1056-98, ГОСТ 28168-89).

Полевой опыт был заложен в апреле 2014 года.

1. Контроль; 2. NPK; 3. NPK+доломитовая мука (полная доза); 4. NPK+трепел 1 (полная доза); 5. NPK+трепел 0,5 (половинная доза).

Под овес и яровую пшеницу внесли минеральные удобрения в дозах N90P60K120, под люпин узколистый – в дозах N90P60. Указанные дозы удобрений были внесены в виде карбамида, аммонизированного суперфосфата (марка 8-30), хлористого калия.

Мелиоранты внесены в следующих дозах:

- доломитовая мука - 6 000 кг/га (полная доза);
- цеолитсодержащий мелиорант (трепел) – 16216 кг/га (полная доза);
- цеолитсодержащий мелиорант (трепел) – 8108 кг/га (половинная доза).

Таблица 1

Исходная агрохимическая и радиологическая характеристика  
опытного участка

pH	Гумус, %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , мг/кг поч- вы	K <sub>2</sub> O, мг/кг почвы	<sup>137</sup> Cs, Ки/км <sup>2</sup>	<sup>90</sup> Sr, Ки/км <sup>2</sup>
5,85	1,85	42	226	17,86	0,19

Характеристика цеолитсодержащего минерала (трепела) месторождения «Стальное» представлена в табл. 2.

Таблица 2

Характеристика цеолитсодержащего минерала (трепела)  
месторождения «Стальное»

Состав	Содержание от, %	Содержание до, %	Содержание ср., %
CaO	16,72	25,08	20,68
K <sub>2</sub> O	0,89	1,01	0,94
MgO	0,81	1,5	1,1

Размер делянки 1x4=4 м<sup>2</sup>. Учетная площадь делянки – 4 м<sup>2</sup>. Учетная площадь делянки с трепелом – 3 м<sup>2</sup>. Между делянками защитные полосы по 0,5 м.

Повторность опыта – трехкратная. Размещение делянок – полная рендомизация.

При проведении исследований известняковый трепел, взятый из Хотимского карьерного месторождения Стальное, подвергался предварительной переработке на молотковой установке. Молотковая дробилка (рис. 1) имеет цилиндрическую камеру, установленную на жесткой раме, внутри которой находится рабочее оборудование, состоящее из ротора с закрепленными на нем секциями бил, загрузочный и выгрузочный люки, привод, состоящий из двигателя и клиноременной передачи.

Диаметр рабочей камеры 400 мм, производительность установки 2...2,5 т/час.

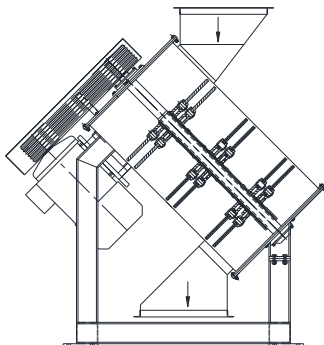


Рис. 1. Схема молотковой дробилки.

Исходный продукт имел различную крупность, поэтому был разделен на 3 группы, которые измельчали по отдельности, в результате чего отобраны 6 образцов переработанного материала, которые были просеяны, по полученным данным составлены гистограммы фракционного состава конечного продукта (рис. 2).

Как видно на гистограммах незначительный наклон корпуса дробилки привел к снижению содержания крупной фракции в конечном продукте, что подтверждает эффективность установки дробилки под углом. Это обусловлено тем, что в случае наклона корпуса изменяется характер движения материала в рабочей камере, тем самым уменьшается вероятность проскока материала, а также незначительно увеличивается время нахождения материала в рабочей камере.

**Результаты исследований.** Максимальная удельная активность  $^{137}\text{Cs}$  была зафиксирована у люпина узколистного, которая в среднем по культуре составила 214,4 Бк/кг и варьировала в диапазоне от 171,7 до 253,3 Бк/кг. Активность зерна овса и пшеницы яровой характеризовалась значительно меньшими показателями и в среднем составила 11,6 и 6,7 Бк/кг соответственно.

Установлено, что величина  $K_{\text{п}}^{137}\text{Cs}$  в зерно люпина узколистного была в 40-60 раза выше, чем в зерно яровой пшеницы и в 25-40 раз, чем в зерно овса (при стандартной влажности 14%) (табл. 3).

Было отмечено статистически значимое снижение перехода  $^{137}\text{Cs}$  при внесении трепела в полной дозе. Также наблюдалась тенденция к снижению перехода радионуклида при применении доломитовой муки в полной и трепела в половинной дозах, но снижение не превышало наименьшую существенную разницу.

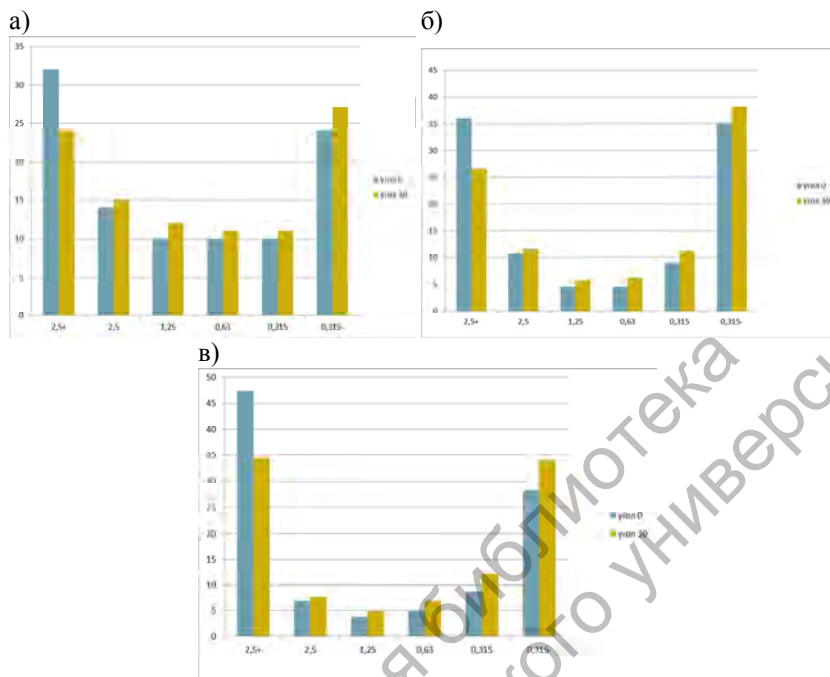


Рис. 2. Фракционный состав переработанного трепела: *а* - исходный продукт крупностью 3-8 мм; *б* - исходный продукт крупностью 8-20 мм; *в* - исходный продукт крупностью 20-60 мм.

Таблица 3

Коэффициенты перехода  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в зерно (при влажности 14%) при применении различных мелиорантов (Кп, Бк/кг : кБк/м<sup>2</sup>)

Варианты удобрений	Культура		
	люпин узколиственный	пшеница яровая	овес
Контроль (без удобрений)	0,877	0,015	0,022
НРК	0,676	0,015	0,017
НРК+дол. мука	0,639	0,014	0,020
НРК+трепел 1	0,502	0,012	0,020
НРК+трепел 0,5	0,657	0,011	0,020
НСР <sub>05</sub>	0,156		
$F_{\text{факт.}} (F_{05}=3,48)$	7,34	0,62	0,86

На посевах пшеницы яровой и овса переходы  $^{137}\text{Cs}$  были низкими и

Кп по вариантам опыта находились в одной статистической группе.

Результаты корреляционно-регрессионного анализа выявили влияние цеолитсодержащего мелиоранта на переход из почвы в растения люпина узколистного ( $R^2=0,6$ ), уровень значимости критерия Фишера меньше, чем 0,05 и равен 0,019.

Эксперимент, проведенный с использованием полевого метода исследований, дал возможность судить о параметрах перехода  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в растения люпина узколистного, пшеницы яровой и овса при применении минеральных удобрений и известковых мелиорантов.

Максимальные переходы  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в зерно были зафиксированы при возделывании люпина узколистного: значения Кп составили 5,99-8,58 (табл. 4). Минимальный переход  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в почву в зерно данной культуры был зафиксирован в варианте с внесением трепела в полной дозе, однако достоверность различий по результатам однофакторного анализа не была доказана. Значения Кп находились в одном интервале – различия между вариантами опыта не превышали  $\text{НСР}_{05}$ .

Таблица 4  
Коэффициенты перехода  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в зерно (при влажности 14%) при применении различных мелиорантов (Кп, Бк/кг :  $\text{кБк/м}^2$ )

Варианты удобрений	Культура		
	люпин узколистный	пшеница яровая	овес
Контроль (без удобрений)	8,58	1,07	1,82
НРК	6,87	1,09	1,41
НРК+дол. мука	7,97	0,93	1,41
НРК+трепел 1	5,99	0,77	1,27
НРК+трепел 0,5	7,36	1,01	1,24
$\text{НСР}_{05}$		0,155	0,118
$F_{\text{факт.}} (F_{05}=3,48)$	0,88	7,02	38,2

Внесение трепела в полной дозе на фоне минеральных удобрений снижало переход  $^{90}\text{Sr}$  в зерно люпина, яровой пшеницы и овса как в сравнении с контролем, так и с фоном и с внесением доломитовой муки однако достоверность различий между вариантами опыта по результатам статистической обработки опыта была доказана только по зерну яровой пшеницы и овса.

При применении трепела в половинной дозе переход  $^{90}\text{Sr}$  также уменьшался, но снижение было недостоверным.

Результаты корреляционно-регрессионного анализа выявили влияние цеолитсодержащего мелиоранта на переход  $^{90}\text{S}$  из почвы в растения пшеницы яровой ( $R^2=0,73$ ) и овса ( $R^2=0,5$ ). Влияние трепела на переход

данного радионуклида в зерно люпина узколистного не было доказано, уровень значимости критерия Фишера больше, чем 0,05 и равен 0,5.

Таким образом, было установлено, что различия по накоплению  $^{90}\text{S}$  при внесении мелиорантов имеют тенденцию к снижению по отношению к фону, причем при возделывании овса и яровой пшеницы данное снижение существенное.

Известкование является одним из наиболее важных приемов повышения продуктивности сельскохозяйственных угодий. В результате исследований было выявлено определенное влияние внесенного в почву цеолитсодержащего мелиоранта на продуктивность растений.

При возделывании яровой пшеницы и овса в вариантах с внесением минеральных удобрений получена достоверная прибавка урожая, в то время как при внесении трепела она статистически не была подтверждена (табл. 5).

Таблица 5

Урожайность исследуемых культур при внесении мелиорантов, ц/га

Варианты опыта	Культуры		
	пшеница яровая	овес	люпин узколистный
Контроль	13,0	13,8	14,9
НРК	23,2	39,2	15,0
НРК+дол. мука	25,8	39,8	16,1
НРК+трепел 1	24,8	43,7	16,4
НРК+трепел 0,5	27,1	42,6	15,4
НСР 05	6,1	9,6	1,0
	$F_{\text{факт.}}=8,45;$ $F_{05}=3,48$	$F_{\text{факт.}}=16,8;$ $F_{05}=3,48$	$F_{\text{факт.}}=4,20;$ $F_{05}=3,48$

Прибавка урожая зерна люпина узколистного была существенной при внесении цеолитсодержащего мелиоранта в полной дозе.

Корреляционно-регрессионный анализ не выявил существенной зависимости влияния цеолитсодержащего мелиоранта (трепела) на урожайность исследуемых культур. Коэффициенты корреляции составили 0,2-0,3.

**Выводы.** Трепел характеризуется ценнейшими свойствами, что дает большие возможности для применения его в различных отраслях. Вследствие особенностей вещественного состава трепелы обладают рядом специфических физико-химических свойств и широко используются в промышленности: в одних случаях как сорбент (в том числе для очистки сточных вод) [2, 6, 7]; в других – как катализатор некоторых химических процессов [2, 8], в третьих – как оптимизирующий компо-



мент в производстве цемента, строительных материалов [4], и как мелиорант комплексного действия – в сельском хозяйстве [6, 9].

Результаты исследований свидетельствуют об эффективности использования силицитов месторождения «Стальное» при возделывании многолетних кормовых трав на различных типах почв, загрязненных в результате аварии на Чернобыльской АЭС радионуклидами. Установлено, что трепел способствует оптимизации агрохимических свойств торфяно-болотной почвы, повышает продуктивность многолетних злаковых трав и снижает поглощение ими радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Подчеркивается, что силициты белорусских месторождений характеризуются высокой карбонатностью, что позволяет их использовать как известковый мелиорант [6].

Было установлено, что влияние трепела на величину урожайности изучаемых культур существует как в чистом виде, так и при совместном внесении с минеральными удобрениями. Изменение урожайности под действием внесения трепела в обоих случаях характеризовалось положительно – отмечались прибавки урожайности. Максимальная прибавка независимо от типа почвы и культуры была достигнута при совместном применении трепела и минеральных удобрений. При этом пайза отличалась более высокими прибавками урожайности (более 50%), чем яровой рапс (до 33,5%), что характеризует ее как культуру более отзывчивую к внесению почвенных мелиорантов и минеральных удобрений.

Кроме того, было отмечено влияние трепела на поглощение растениями  $^{137}\text{Cs}$ , что подтверждает наличие у трепела белорусского происхождения сорбционных свойств. Было установлено достоверное влияние трепела на снижение величины перехода  $^{137}\text{Cs}$  в зеленую массу, что указывает на возможность регулирования качества продукции при применении трепела в качестве почвенного мелиоранта в условиях радиоактивного загрязнения [10-12].

К настоящему времени выполнены лишь единичные научно-исследовательские работы, направленные на изучение полезных свойств белорусских трепелов и физико-химических механизмов их реализации в условиях почвенной среды, а также способности трепела влиять на биологическую доступность радионуклидов в почвах. По нашему мнению, перспективы использования трепела в сельскохозяйственном производстве хотя и не вызывают сомнения, но требуют конкретизации условий, режимов и форм внесения его в разные по составу почвы и под различные культуры. Способности трепела оптимизировать агрохимические, агрофизические свойства почв, остаются недостаточно выясненными и требуют дальнейшего изучения на почвах Беларуси.

### Библиографический список

1. Клебанович Н.В. Влияние известкования на поступление радиоцезия в растениеводческую продукцию / Третий съезд по радиационным исследованиям: Радиобиология. Радиозкология. Радиационная безопасность. Тез. докл. науч. конф., Москва, 14–17 окт. 1997 г. Пушино, 1997. С. 453–454.

2. Башарин, А.В., Вишневская, А.А., Другаченок, М.А. и др. Сорбционное выделение  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  карбонатсодержащим природным минералом трепелом // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 3. С. 262–264.

3. Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г. Справочник по геохимии. М.: Недра, 1990. 480 с.

4. Агеец, В. Ю., Автушко, М. И., Сарасеко, Е. Г., Стрельчик, Н. В. Агрономическая эффективность карбонатных трепелов месторождения «Стальное» // Природные ресурсы (Межведомственный бюллетень). 2006. № 4. С. 32–41.

5. Пригодность почв Республики Беларусь для возделывания основных сельскохозяйственных культур: рекомендации / В.В. Лапа [и др.]. Минск: Ин-т почвоведения и агрохимии, 2011. 64 с.

6. Водяницкий, Ю.Н. Дефицит кремния в некоторых почвах и пути его устранения (обзор) // Агрохимия. 1984. №2. С. 127–131.

7. Шашкова, И.Л., Ратько, А.И., Вечер, В.А., Горбацевич, Н.В. [Об очистке сточных вод от тяжелых металлов] / Весці АН Беларусі. 1997. № 1. С. 32–37.

8. Ермолаев, С.А., Шильников И.А., Аканова Н.И. Эффективность применения силикатных форм химических мелиорантов // Плодородие. 2004. № 2. С. 13–16.

9. Агеец, В.Ю. Система радиозкологических контрмер в агрофере Беларуси. Минск, 2001. 250 с.

10. Агрохимические методы исследования почв / Почвенный институт им. В.В. Докучаева; отв. ред. А.В. Соколов. М.: Наука, 1975. 656 с.

11. Крупномасштабное агрохимическое и радиологическое обследование почв сельскохозяйственных угодий Беларуси. Методические указания / Под ред. И.М. Богдевича. Минск: Бел. Изд. Тов-во «Хата», 2001. 60 с.

12. МВИ, МН 1932-2003 «Методика радиохимического определения  $^{90}\text{Sr}$  в почвах и растениях без разделения в системе стронций-кальций».