

УДК 661.183: 552.577.2

ОЦЕНКА СВЯЗЫВАНИЯ Cs-137 ВЕРХОВЫМ ТОРФОМ ЕВРОПЕЙСКОГО СЕВЕРА РОССИИ

© 2023 г. А. С. Орлов^{1,*}, И. Н. Зубов^{1,**}, Е. Ю. Яковлев^{1,***}, Н. И. Богданович^{2,****}

¹ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики им. акад. Н.П. Лаверова УрО РАН
(ФИЦКИА УрО РАН), 163002 Архангельск, Россия

²Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В. Ломоносова (САФУ), 163002 Архангельск, Россия

*e-mail: alseror@yandex.ru

**e-mail: zubov.ivan@fciaarctic.ru

***e-mail: yakov24lev99@mail.ru

****e-mail: n.bogdanovich@narfu.ru

Поступила в редакцию 30.03.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Проведено исследование сорбционных свойств верхового торфа и продуктов его последовательной разборки, а также дана оценка связывания Cs-137 исследуемыми материалами. По результатам низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность пор исследуемых материалов варьируется в диапазоне от 1.48 до 5.96 м²/г, суммарный объем пор от 0.002 до 0.009 см³/г. Величина предельной адсорбции Cs-137 для исследуемого верхового торфа варьируется в диапазоне от 1 до 51 Бк/г, что существенно превышает фоновые значения активности Cs-137, определяемые в торфяной залежи, и указывает на высокую сорбционную емкость верховых торфяников по отношению к техногенным радионуклидам. Для производных торфа, полученных методом последовательной разборки, величины предельной сорбции составляют от 2 до 61 Бк/г в области исследуемого диапазона pH. Выявлено, что pH среды и природа сорбента – ключевые факторы, определяющие эффективность сорбции Cs-137. Установлено, что значения предельной сорбции Cs-137 для торфа и продуктов на его основе увеличиваются с ростом pH.

Ключевые слова: *верховой торф, структура торфа, химическая обработка, pH, сорбционные свойства, Cs-137*

DOI: 10.31857/S0023117723050055, EDN: GVDGBN

ВВЕДЕНИЕ

Торфяные залежи, как неотъемлемый компонент болотных экосистем, выполняют роль сложного геохимического барьера. Его функционирование обусловлено в первую очередь обилием в составе торфа органических соединений с большим количеством активных функциональных групп и развитой капиллярно-пористой структурой, что позволяет связывать и удерживать экотоксиканты различной природы, в частности радионуклиды атмосферных выпадений [1, 2]. Одним из них является Cs-137 (“радиоцезий”), поступивший в окружающую среду в результате радиационных аварий и испытаний ядерного оружия [3–5]. В настоящее время он составляет наибольшую активность среди техногенных радионуклидов и, как следствие, оказывает существенное влияние на радиоэкологическую обстановку. Cs-137 является геохимическим аналогом калия и имеет высокую биодоступность [6, 7], поэтому оказывает существенную дозовую нагрузку

на биоту [8, 9]. Снижение нагрузки возможно за счет естественного распада радионуклида, а также за счет уменьшения биодоступности либо удаления радиоцезия из природных объектов с помощью сорбционных материалов. На сегодняшний день наиболее внимание исследователей сосредоточено на вопросах связывания радиоцезия различными минеральными субстратами (глины, граниты, цеолиты и др.), при этом отмечается существенное влияние физико-химических условий, таких как pH, наличие конкурирующих ионов, гранулометрический и функциональный состав поглощающих материалов [10–14]. Для торфяных залежей подобные исследования, как правило, ограничены определением вертикального распределения Cs-137, с привязкой к историческим событиям, с акцентом на возможность его миграции [1, 15, 16], однако практически никак не учитывается роль торфа и отдельных его компонентов в иммобилизации Cs-137.

Таким образом, изучение связывания Cs-137 верховым торфом и его компонентами с оценкой

влияния рН является актуальной задачей как с точки зрения исследования процессов его миграции в природных средах, так и в рамках разработки новых сорбционных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований использовали образец верхового торфа низкой степени разложения, содержащий: битумы $4.40 \pm 0.07\%$; гуминовые кислоты (ГК) $13.89 \pm 0.40\%$; фульвовые кислоты (ФК) $7.76 \pm 0.21\%$; легкогидролизуемые вещества (ЛГВ) $36.54 \pm 0.02\%$; трудногидролизуемые вещества (ТГВ) $12.64 \pm 0.09\%$; негидролизуемые вещества $24.77 \pm 0.04\%$.

В качестве сорбционных материалов использовали образец верхового торфа и его производные, полученные методом последовательной разборки согласно [17]. Образец 1 — исходный верховой торф; 2 — торф, обработанный этилацетатом, для удаления фракции битумов; 3 — гумин (остаток торфа, последовательно обработанного этилацетатом и щелочью); 4 — гумин, обработанный разбавленной кислотой; 5 — негидролизуемый остаток.

Анализ пористой структуры торфа и продукта его последовательной разборки проводился методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости *ASAP 2020 MP (Micromeritics, USA)*. Предварительно образцы подвергали дегазации при температуре 110°C в течение 2 ч до остаточного давления 667 Па. Навеска образца составила 0.4 г. По полученным изотермам адсорбции-десорбции с помощью программного обеспечения прибора рассчитывались параметры пористой структуры образцов. Исследование сорбционной емкости по метиленовому голубому (МГ) проводили согласно [18], по йоду (I_2) — согласно [19].

ИК-спектры образцов записывали в диапазоне волновых чисел $4000...390\text{ см}^{-1}$ на ИК-Фурье спектрофотометре *FTIR-8400 S (Shimadzu, Япония)* с помощью приставки однократного отражения *MIRacle™ Single Reflection Horizontal ATR Accessory*. Перед измерениями прописывали базовую линию. Результаты измерения подвергали *ATR*-коррекции.

Сорбцию цезия Cs-137 проводили в статических условиях. Аликвоты раствора нитрата Cs-137 объемом 25 мл (с активностью 26.7 Бк) добавляли к суспензии сорбента (0.4 г сорбента в 15 мл дистиллированной воды) в тefлоновых пробирках, при этом концентрация сорбента в полученной смеси составила 10 г/л. После добавления радионуклида рН измеряли с помощью анализатора Эксперт-001 (Эконикс, Россия) в комплекте с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10603. Эксперимент проводили при трех значениях рН: 2, 4, 6. Значения рН регулировали добавлением небольших количеств разбавленных растворов HNO_3 или NaOH . Образцы выдерживали 72 ч с периодическим перемешиванием с помощью

лабораторного шейкера. После этого измеряли рН и разделяли жидкую и твердую фазы путем центрифугирования при 11000 об/мин (ЦЛн-16, Россия) в течение 10 мин.

Удельную активность радионуклида Cs-137 в жидкой и твердой фазе определяли на полупроводниковом гамма-спектрометрическом комплексе с азотным охлаждением *ORTEC* с детектором *GEM 10 (Ametek Ortec, США)* с относительной эффективностью около 15% в комплекте со свинцовой защитой по радионуклиду $^{137\text{m}}\text{Ba}$ (в условиях равновесия) с линией гамма-излучения 661.65 кэВ с квантовым выходом 89.98%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая тот факт, что связывание Cs-137 может проходить как по пути физической, так и химической сорбции, то можно ожидать, что изменение способности к иммобилизации радиоцезия исследуемыми образцами связано не только с вариациями свойств их поверхности, но и с химическими особенностями структуры и функциональной природой. Физико-химические характеристики исследуемых материалов представлены в табл. 1, спектральные характеристики — в табл. 2.

В процессе последовательной разборки торфа происходит изменение структуры и химического состава исходного торфа. На стадиях извлечения битумов и гуминовых веществ (ГК и ФК) происходит снижение относительного содержания N, H и C. Минимальное содержание C и N характерно для образца 3 и составляет 43.303 и 1.671% соответственно. Минимальное содержание H характерно для образца 2 и составляет 4.503%. На стадиях удаления ЛГВ и ТГВ происходит науглероживание образцов до 52.895%, а также рост относительного содержания N и H. Более подробно происходящие изменения представлены в работе [17].

По результатам низкотемпературной адсорбции азота удельная поверхность пор исследуемых материалов варьируется в диапазоне от 1.48 до $5.96\text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор от 0.002 до $0.009\text{ см}^3/\text{г}$. Максимальное значение удельной поверхности характерно для образца 1, суммарного объема пор — для образца 5. Дебитумизация торфа приводит к снижению удельной поверхности пор более чем на треть (с 5.96 до $3.79\text{ м}^2/\text{г}$), и росту общего объема пор с 0.0064 до $0.0074\text{ см}^3/\text{г}$, при этом наблюдается увеличение среднего размера пор с 4.3 до 7.8 нм . Данный факт обусловлен, в первую очередь, процессами укрупнения микропор как за счет извлечения экстрактивных соединений, заполняющих поры, так и слияния последних в более крупные.

Извлечение гуминовых веществ (ГК и ФК) приводит к дальнейшему снижению удельной поверхности пор (до $1.81\text{ м}^2/\text{г}$) и общего объема пор (до $0.002\text{ см}^3/\text{г}$), что является минимальным значением для исследуемых материалов. При этом

Таблица 1. Физико-химические характеристики сорбционных материалов

Показатель	1	2	3	4	5
Выход, % от исходного торфа	100	95.6	73.95	37.41	24.77
Элементный состав, %:					
N	2.076 ± 0.063	2.076 ± 0.107	1.671 ± 0.051	1.779 ± 0.024	1.941 ± 0.026
C	47.151 ± 1.248	46.778 ± 1.153	43.303 ± 1.651	49.419 ± 1.383	52.895 ± 0.331
H	7.559 ± 0.215	4.503 ± 0.126	6.641 ± 0.186	9.073 ± 0.254	6.215 ± 0.178
Удельная поверхность пор (BET), м ² /г	5.96	3.79	1.81	1.48	3.23
V _{Σпор} (BET), см ³ /г	0.0064	0.0074	0.0020	0.0020	0.0089
Средний размер пор (BET), нм	4.3	7.8	4.4	5.3	11.1
Осветляющая способность по МГ, мг/г	94.7 ± 1.6	91.1 ± 1.5	63.1 ± 0.4	34.8 ± 0.8	31.8 ± 0.7
Сорбция I ₂ , мг/г	183.8 ± 5.9	158.2 ± 6.5	158.75 ± 6.3	145.9 ± 6.3	247.4 ± 6.2

Таблица 2. Спектральные характеристики сорбционных материалов

Волновое число, см ⁻¹	Происхождение полосы	ООП*				
		1	2	3	4	5
1720	Карбоксильные группы	0.821	0.796	0.401	0.828	0.861
3000–3400	Фенольные и спиртовые – OH	0.963	0.960	0.868	0.846	0.573
2950	CH – алифатические	0.905	0.795	0.676	0.831	0.749
1025	C–O–C – углеводные	3.292	3.177	2.873	2.554	1.272

*Величину ООП рассчитывали как отношение поглощения при заданном волновом числе к поглощению при 1630 см⁻¹.

средний размер пор снижается до значений, характерных для исходного торфа (4.4 нм). Эти изменения, вероятно, связаны с отмывкой фрагментов гумуса с поверхности растительных остатков, а также извлечением биополимеров гумусовой природы из частично гумифицированных оболочек [17]. Дальнейшая обработка материалов разбавленными и концентрированными растворами кислот приводит к увеличению удельной поверхности пор (до 3.23 м²/г), общего объема пор (до 0.0089 см³/г) и их среднего диаметра до 11.1 нм.

Сорбционная емкость по МГ и I₂ также позволяет дать оценку структурных особенностей сорбционных материалов. Осветляющая способность исследуемых материалов по красителю метиленовому голубому изменяется в диапазоне от 31.8 до 94.7 мг/г. Максимальные значения характерны для образцов 1, 2. Сорбционная способность исследуемых материалов по I₂ изменяется в интервале от 145 до 247 мг/г. Максимум характерен для образца 5. В целом полученные данные согласуются с результатами по низкотемпературной сорбции азота.

Некоторые представления о влиянии последовательной обработки торфа органическими и неорганическими реагентами щелочной и кислотной природы на его структурно-функциональные

свойства могут быть получены, в частности, методом ИК-спектроскопии (табл. 2).

Для исследованного образца торфа и продуктов последовательной разборки на ИК-спектрах четко проявляются максимумы на волновых числах 3000–3400, 2950, 1720, 1630 и 1025 см⁻¹. Полоса поглощения 1025 см⁻¹ обусловлена симметричными валентными колебаниями в группах C–O–C. Поглощение на 1630 см⁻¹ указывает на наличие ароматических колец в химических структурах органического вещества торфа. Полоса на 1720 см⁻¹ показывает наличие свободных карбоксильных групп, при этом ее интенсивность напрямую зависит от их содержания и снижается по мере замещения H⁺ катионами металлов. Поглощение на 2950 см⁻¹ относится к валентным колебаниям C–H-связей в алифатических CH₂-группах. Исследователями отмечается высокая интенсивность этой полосы для органического вещества переувлажненных почв, в частности торфа [20], что, по-видимому, связано с высокой сохранностью углеводной составляющей. Наличие широкой полосы в области 3000–3400 см⁻¹, как правило, относят к спиртовым и фенольным группам, связанным водородными связями.

Сопоставление данных по отношениям оптического поглощения для характеристических

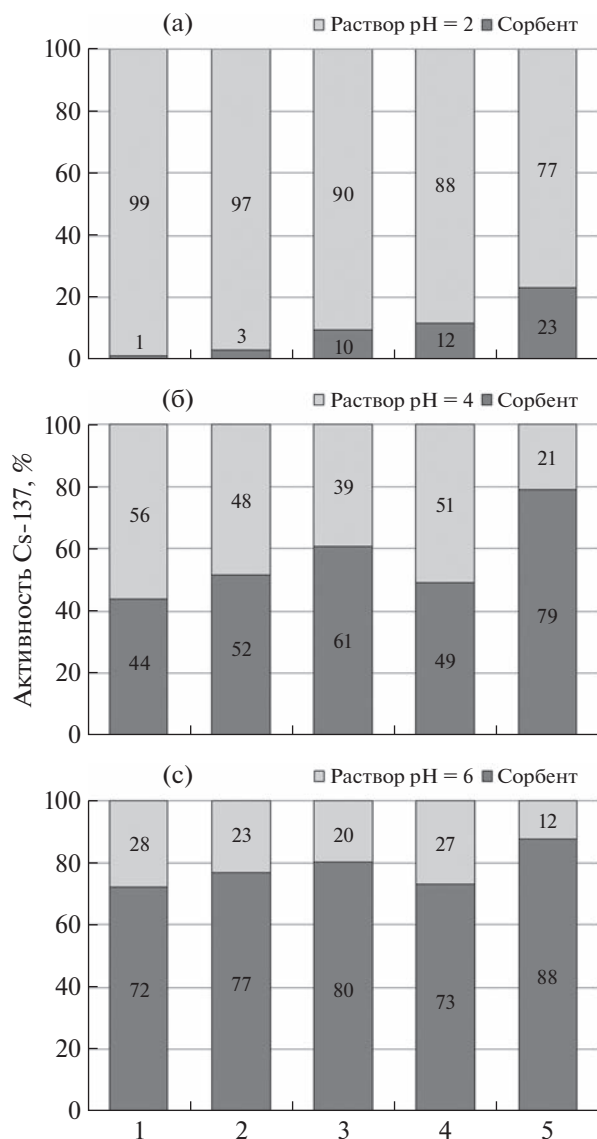


Рис. 1. Диаграммы распределения Cs-137 в системе раствор–сорбент при различных значениях pH: (а) pH = 2; (б) pH = 4; (в) pH = 6.

волновых чисел указывает в первую очередь на существенное снижение доли углеводных фрагментов, содержащих С–О–С-связи, в ходе последовательной обработки торфа этилацетатом, 0.1 N NaOH, 5% HCl и 80% H₂SO₄. Также снижается интенсивность поглощения, обусловленного фенольными и спиртовыми гидроксилами, что для образцов 2 и 3 обусловлено, по-видимому, удалением битумной составляющей, а также гуминовых и фульвокислот. Дальнейшее снижение данного параметра для образцов 4 и 5, вероятно, является следствием окислительных и конденсационных процессов в ходе воздействия кислотными реагентами (гидролиза) при повышенных температурах. Удаление битумов и гуминовых кислот (образец 2 и 3) сопровождается снижением поглощения, характерного для С–Н-связей

в алифатических СН₂-группах, что является закономерным, поскольку битумы и гуминовые кислоты верхового торфа низкой степени разложения представлены преимущественно соединениями с преобладанием алифатических структур. При этом для образцов 2 и 3 наблюдается снижение поглощения, обусловленного свободными карбоксильными группами. Последовательная обработка кислотами (образцы 4 и 5), напротив, приводит к увеличению поглощения при 1720 см⁻¹, что, по-видимому, обусловлено замещением остаточного Na⁺, а также образованием дополнительных карбоксильных групп в ходе окислительных процессов.

Результаты эксперимента по сорбции цезия представлены на рис. 1. Согласно полученным данным в сильноокислой области (pH = 2) сорбция Cs-137 исследуемыми материалами из раствора минимальна и варьируется в диапазоне от 1.31 до 23.27%. Исходным торфом из раствора извлекается менее 1.5%. Последовательное извлечение отдельных групп компонентов торфа приводит к постепенному увеличению степени извлечения Cs-137 из раствора. Максимум приходится на негидролизующий остаток (образец 5). При pH = 4 (в условиях, максимально приближенных к естественным) наблюдается резкий скачок связывания Cs-137 из раствора. Твердой фазой связывается от 44.02 до 79.12% Cs-137. Минимум также характерен для исходного торфа, максимум для негидролизующего остатка. Промежуточный минимум наблюдается для образца 4 и составляет 49.38%. В нейтральных условиях (pH = 6) процент связываемого из раствора Cs-137 максимален, и варьируется в диапазоне от 72.33 до 87.77%. Минимальные значения 72.33 и 73.09% характерны для образцов 1 и 4 соответственно.

На рис. 2 представлена зависимость предельной сорбции Cs-137 от pH среды. Величина предельной адсорбции Cs-137 для исследуемого верхового торфа варьируется в диапазоне от 1 до 51 Бк/г, что существенно превышает значения, определяемые в торфяной залежи [21], и указывает на высокую сорбционную емкость верховых торфяников по отношению к техногенным радионуклидам. Для производных торфа, полученных методом последовательной разборки, величины предельной сорбции составляют от 2 до 61 Бк/г в области исследуемого диапазона pH, что позволяет сделать вывод о перспективности использования верхового торфа и продуктов на его основе в качестве эффективных сорбентов для связывания Cs-137.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно полученным экспериментальным данным последовательное извлечение отдельных групп компонентов лигноуглеводного комплекса верхового торфа приводит к существенным изменениям структуры и сорбционных свойств.

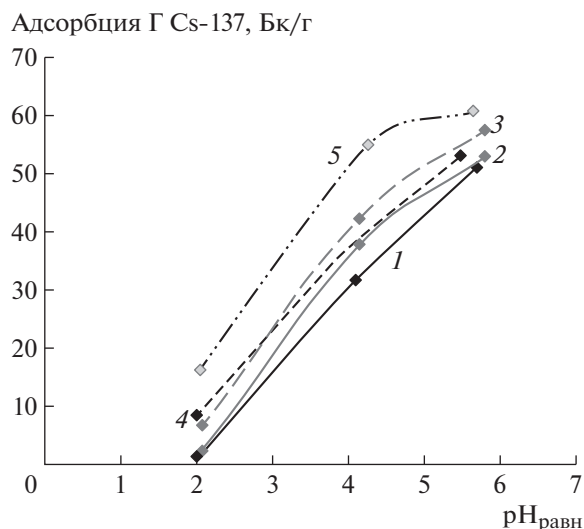


Рис. 2. Зависимость предельной адсорбции Г Cs-137 от рН раствора для различных сорбентов.

Показано, что величина предельной адсорбции Cs-137 для исследуемых материалов на основе торфа существенно превышает значения, определяемые в торфяной залежи. Как следствие, верховые торфяники, выполняющие геобарьерные функции, являются эффективными концентраторами техногенных радионуклидов. При этом верховой торф и продукты на его основе можно рассматривать в качестве эффективных сорбентов для связывания Cs-137.

Экспериментально показано, что ключевыми факторами, определяющими эффективность сорбции Cs-137, являются рН среды и природа сорбента. Установлено, что значения предельной сорбции Cs-137 для торфа и продуктов на его основе увеличиваются с ростом рН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ. Изучение физико-химических характеристик торфа и продуктов его последовательной разборки выполнено в рамках научного проекта № 23-27-10029; изучение процессов связывания Cs-137 выполнено в рамках научного проекта № 22-27-20085.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schleich B.N., Degering D., Unterricker S. // *Radiochim. Acta*. 2000. V. 88. P. 803. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.803>
2. Savichev O., Soldatova E., Rudmin M., Mazurov A. // *Appl. Geochem.* 2020. V. 113. № article 104519. P. 243. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.104519>
3. Gwynn J.P., Dowdall M., Lind B. The radiological environment of Svalbard. *Stralevern Rapport 2*. Osteras: Norwegian Radiation Protection Authority, 2004. 55 p.
4. Dowdall M., Gwynn J.P., Moran C., Davids C., O'Dea J., Lind B. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2005. V. 266. № 2. P. 217. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0895-2>
5. Fiałkiewicz-Kozieł B., Kołaczek P., Piotrowska N., Michczyński A., Łokas E., Wachniew P., Woszczyk M., Sensuła B. // *Radiocarbon*. 2014. V. 56. № 1. P. 109. <https://doi.org/10.2458/56.16467>
6. Mietelski J.W., Kubica B., Gaca P., Tomankiewicz E., Błazej S., Tuleja-Krysa M., Stobiński M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2007. V. 275. № 3. P. 523. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-7026-1>
7. Mroz T., Łokas E., Kocurek J., Gasiorek M. // *J. Environ. Radioact.* 2017. V. 175–176. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.04.012>
8. Mihalik J., Bartuskova M., Holgye Z., Jezkova T., Henych O. // *J. Environ. Radioact.* 2014. V. 134. P. 14. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.015>
9. Hoshino Yu., Komatsuzaki M. // *Soil and Tillage Research*. 2018. V. 178. P. 179. <https://doi.org/10.1016/j.still.2017.12.024>
10. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В. // *Радиохимия*. 2012. Т. 54. № 1. С. 71. [*Radiochemistry*, 2012, vol. 54, no 1, p. 75. <https://doi.org/10.1134/S1066362212010110>]
11. Субботин С.Б., Дубасов Ю.В., Коровина О.Ю., Смирнова Е.А. // *Радиохимия*. 2014. Т. 56. № 5. С. 477. [*Radiochemistry*, 2014, vol. 56, no 5, p. 560. <https://doi.org/10.1134/S106636221405018X>]
12. Стрелко В.В., Милютин В.В., Гелис В.М., Псарева Т.С., Журавлев И.З., Шапошникова Т.А., Мильгранд В.Г., Бортун А.И. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 1. С. 64. [*Radiochemistry*, 2015, vol. 57, no 1, p. 73. <https://doi.org/10.1134/S1066362215010117>]
13. Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семеничев В.С., Афонин Ю.Д. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57. № 5. С. 446. [*Radiochemistry*, 2015, vol. 57, no 5, p. 522. <https://doi.org/10.1134/S1066362215050124>]
14. Дубасов Ю.В., Пилютик А.А., Шагин Б.О. // *Радиохимия*. 2017. Т. 59. № 2. С. 179. [*Radiochemistry*, 2017, vol. 59, no 2, p. 203. <https://doi.org/10.1134/S1066362217020151>]
15. Thomson J., Dyer F. M., Croudace I.W. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. № 6. P. 1011. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00825-0](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00825-0)
16. Le Roux G., Marshall W.A. // *Mires and Peat*. 2011. V 7. № article 08.
17. Зубов И.Н., Орлов А.С., Попов А.Н., Пономарева Т.И., Лосюк Г.Н. // *ХТТ*. 2022. № 5. С. 18. [*Solid Fuel Chem. Industry*, 2022, vol. 56, no 5, p. 330. <https://doi.org/10.31857/S0023117722050127> <https://doi.org/10.3103/S0361521922050123>]
18. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия (Переиздание с изменениями). Дата введения 1976-01-01. М.: Издательство стандартов, 1993. 23 с.
19. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. Технические условия (с Изменениями № 1, 2, 3, 4). Дата введения 1976-01-01. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003. 8 с.
20. Сартанов М.П., Чумак В.А. // *Вестник КрасГАУ*. 2013. № 8 С. 53. eLibrary ID: <https://elibrary.ru/item.asp?id=21298306>
21. Yakovlev E., Orlov A., Kudryavtseva A., Zykov S. // *Appl. Sci.* 2022. V. 12. № article 10870. P. 142. <https://doi.org/10.3390/app122110870>