

УДК 614.087.12

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ
МОДИФИЦИРОВАННОГО БЕНТОНИТА ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ
ТЕХНОГЕННО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ****И.Д.Ахмедов¹, Н.Е.Мельникова¹, М.Ф.Фараджов², А.С.Абдуллаев², З.Х.Дадашов²**

¹*Институт химических проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: itpcht@lan.ab.az*

²*Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул.Ф.Агаева,9; e-mail:nukl@box.az*

Исследован процесс модификации природного бентонита из Дашсалахлинского месторождения гуминовыми кислотами с применением метода ЭПР-спектроскопии. Изучены биологическая активность и сорбционные свойства модифицированного бентонита на модельных растительных объектах и растворах солей тяжелых металлов и радионуклидов. Оценены перспективы применения и эффективность модифицированного бентонита для восстановления и рекультивации техногенно-загрязненных и деградированных почв.

Ключевые слова: адсорбция, бентониты, гуминовые кислоты, ремедиация, тяжелые металлы, радионуклиды.

Почва - один из основных компонентов в природе, где происходит локализация токсических веществ, сбрасываемых в окружающую человека среду вследствие его техногенной деятельности. Загрязнение вызывает большие изменения физико-химических и химических свойств, а также структуры почвы. Среди загрязняющих веществ по масштабам загрязнения и воздействию на биологические объекты особое место занимают тяжелые металлы и радионуклиды. Благодаря сорбционной способности почвы они накапливаются в верхних горизонтах почвы и могут мигрировать по сельскохозяйственным цепочкам. Наибольшую опасность представляют подвижные формы токсичных веществ, то есть более доступные для растений. Одним из самых экологически неблагоприятных регионов Азербайджана является Апшеронский полуостров, на котором при добыче нефти скопилось большое количество промышленных отходов. В связи с этим возникает необходимость разработки новых технологий восстановления нефтезагрязненных и нарушенных земель. Поиск эффективных методов рекультивации

техногенно-загрязненных почв является главной задачей для решения сложившейся проблемы. Для этих целей используют биотехнологические, фиторемедиационные, технические и адсорбционные методы. Наиболее перспективными являются методы, основанные на использовании природных материалов, обладающих сорбционными свойствами. В данной работе исследованы сорбционные свойства и биологическая активность природного бентонита из Дашсалахлинского месторождения, модифицированного гуминовыми кислотами. Гуминовые кислоты как природные высокомолекулярные системы имеют сложный состав и представляют собой широкий класс гомологов, состоящих из соединений, отличающихся структурой, составом, количеством и топографией молекулярных фрагментов [1]. В настоящее время при исследовании биологической активности гуминовых кислот распространенным тестом является изучение ростостимулирующей активности при прорастании семян (пшеницы, кукурузы и пр.) в ранних стадиях развития растений и при созревании с помощью лабораторно-вегетационных опытов [2].

Актуальны исследования группы китайских ученых по изучению механизма адсорбции изотопов радиоактивного цезия в диапазоне от 10^{-9} до 10^{-4} моль/л на бентонитах. Было, в частности, доказано, что сорбция цезия необратима и существенно уменьшается при совместном использовании бентонита с гуминовыми кислотами [3]. Другая работа, направленная на исследование поведения радиоактивных изотопов цезия на торфяных почвах Швеции, показала, что внесение цеолита уменьшает накопление цезия в тканях озимой пшеницы до 8 раз [4]. Результаты исследования показывают сходную картину адсорбции радиоактивных изотопов цезия и стронция на природном и синтетическом мордените и клиноптилолите [5]. Клиноптилолит был использован в смеси с гуминовыми кислотами в составе органо-минерального комплекса для сорбции из почвы пентахлорфенола. В этом случае

совместное применение оказалось более эффективным, нежели адсорбция на отдельных компонентах этого комплекса [6]. Совместное применение клиноптилолита и компоста ограничило проникновение тяжелых токсичных металлов в растения и увеличило влагоемкость почвы [7]. Наибольшее количество работ посвящено исследованиям по использованию природных и синтетических цеолитов для ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами. Доказано, что цеолит адсорбирует в 20–30 раз больше свинца, чем минералы почвы. Адсорбция практически не зависит от pH среды, но сопровождается увеличением содержания ионов кальция, натрия и калия в почвенном растворе. Итогом исследования стала рекомендация к использованию клиноптилолита для ремедиации почв, загрязненных свинцом, в широком диапазоне pH-фактора [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для создания модифицированного сорбента использовали пробы из Дашсалахлинского бентонита и биогумуса. Образец бентонита измельчали, добавляли 0.1%-ный раствор гумата К и интенсивно перемешивали смесь. Гумат К был получен обработкой биогумуса 2 %-ным раствором КОН. Известно, что в щелочной среде образуются щелочные бентониты, обладающие высокой пластифицирующей способностью. Кроме этого, подвижность ионов тяжелых металлов и радионуклидов в щелочной среде уменьшается. Полученная смесь подвергалась ультразвуковой обработке для достижения наибольшей гомогенизации, затем - термической обработке при температуре 250 – 300°C в течение 5-6 часов.

Опыты по изучению эффективности модифицированного бентонитового сорбента проводились в лабораторных и полевых условиях. С этой целью были подготовлены делянки по 1кв.м. После запашки в почву вносили растворы радионуклидов и тяжелых металлов

(растворы солей UO_2SO_4 , $RaCl_2$, Cu^{+2} , Fe^{+3} , Pb^{+4} , Mn^{+2}). Модифицированный сорбент вносили в почву в количестве 50 гр на 1кг почвы.

Для изучения физико-химических характеристик, адсорбционных свойств сорбента и обнаружения гуминовых кислот в модифицированном бентоните были применены ЭПР- и радиоспектроскопические методы исследований.

ЭПР-исследования проводили на радиоспектрометре BRUKER-EMX-micro X (длина волны λ 3 см, изменение магнитного поля от 0 до 6000 Гс) при комнатной температуре.

Были проведены лабораторные исследования по изучению активности образцов модифицированного бентонитового сорбента на модельных растворах солей тяжелых металлов и радионуклидов. Измерения концентрации радионуклидов проводили на радиоспектрометре CANBERRA. Измерения концентрации тяжелых металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре ZEE nit 700 P.

Биологическую активность модифицированного сорбента исследовали на модельных растениях – на проростках

пшеницы и кукурузы. Измерения содержания хлорофильных пигментов проводили на спектрофотометре SPECOL.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электронный парамагнетизм является важным свойством гуминовых кислот, характеризующим своеобразие их молекулярной структуры в целом.

Анализ спектров ЭПР позволяет извлекать многообразные сведения о среде, в которой находится парамагнитная частица. Для идентификации процесса модификации был проведен сравнительный анализ ЭПР-спектров образцов исходного и модифицированного бентонитов.

Гуминовые кислоты, обладая парамагнетизмом, дают узкий сигнал ЭПР. На рисунке 1 представлен типичный спектр бентонитового образца в диапазоне изменения магнитного поля от 2200 до 5000 Гс. В спектре присутствует ярко выраженный секстет линий, представляющий собой спектр Mn^{+2} , который естественно распределен в бентонитовом образце. Фактор g образца равен 2.0603, постоянная СТВ 96.3 Гс.

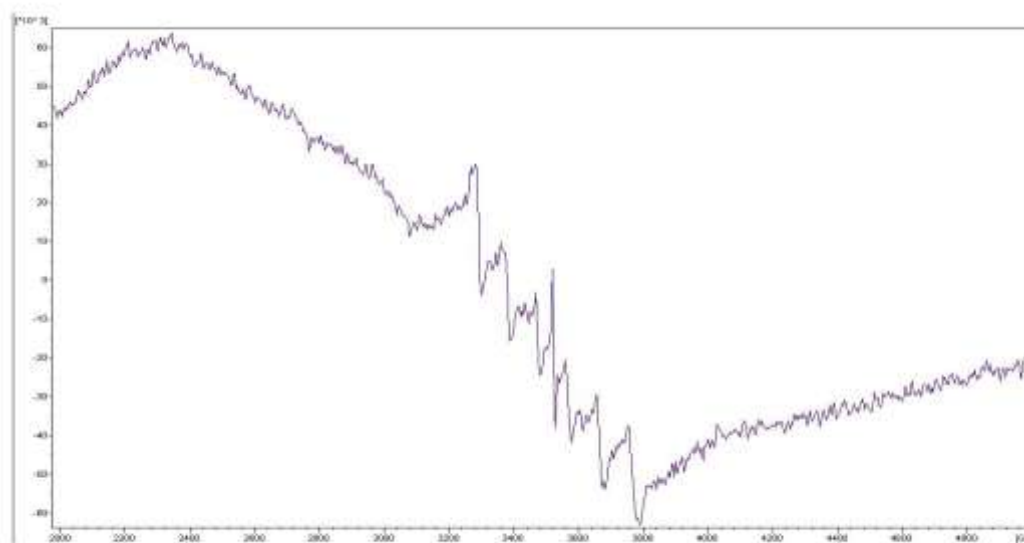


Рис. 1. ЭПР-спектр образца исходного бентонита из Дашсалахлинского месторождения

На рисунке 2 показан спектр бентонита, модифицированного гуминовыми кислотами. На спектре отчетливо виден дополнительный узкий сигнал с g – фактором, равным 2.0047, и шириной линии ΔB 6.54 Гс. Это свидетельствует о том, что при модифицировании бентонита происходит внедрение гуминовых кислот в состав исходного бентонита.

Поступая в клетки, тяжелые металлы реагируют с функциональными группа-

ми белков и других соединений, что приводит к многочисленным нарушениям метаболизма и лежит в основе высокой токсичности тяжелых металлов и радионуклидов. Опыты по изучению образцов модифицированного бентонитового сорбента в модельных растворах солей тяжелых металлов и радионуклидов показали его высокие сорбционные свойства (95 -97 %).



Снимок 2. ЭПР-спектр образца модифицированного бентонита

Внесение в почву модифицированного сорбента в модельных опытах с растениями показало существенное повышение содержания хлорофильных пигментов у проростков пшеницы и кукурузы по сравнению с контрольными образцами. Отмечается повышение морфофизиологических показателей в экспериментах с применением модифицированного сорбента.

Исследования по изучению эффективности модифицированного бентонитового сорбента в почвах с радионуклидами в модельных условиях у проростков кукурузы показали, что применение его блокирует миграцию радионуклидов в

растения, снижает накопление загрязнителей в растениях от 75% до 95% и оказывает высокое стимулирующее действие на энергию прорастания семян кукурузы: она увеличивается на 10.4 % в сравнении с контрольными опытами.

Таким образом, результаты проведенных лабораторных и полевых исследований по изучению физико-химических свойств и биологической активности модифицированного бентонитового сорбента открывают возможность применения его в реабилитации техногенно-загрязненных и деградированных почв.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 5361.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бамбалов Н.Н., Марыганова В.В., Прохоров С.Г., Стригуцкий В.П. О механизме образования гуминовых веществ. // Доклады НАН Беларуси. Сер. химических наук. 1998. Т. 42. № 6. С. 95–99.
2. Бояркин А.П. Некоторые усовершенствования метода количественного определения активности ростовых веществ. // Доклады АН СССР. 1948. Т. 59. № 9. С. 1651–1652.
3. Chun-Nan Hsu, Kwo-Ping Chang. Sorption and desorption behavior of cesium on soil components. // Applied Radiation and Isotopes. 1994. Vol. 45, Is. 4. pp. 433–437.
4. Shenber M.A. Johanson K.J. Influence of zeolite on the availability of radiocesium in soil to plants. // The Science of the Total Environment. 1992. Vol. 113. Is. 3. pp. 287–295.
5. Valcke E. Engels B., Cremers A. The use of zeolites as amendments in Cs (134), Sr

- (90) – contaminated soils: A soil-chemical approach. Part I: Cs–K exchange in clinoptilolite and mordenite . // Zeolite. 1997. Vol. 18. Is. 2–3. pp. 205–211.
6. Dercova K., Sejakova Z., Skokanova M. Potential use of organomineral complex (OMC) for bioremediation of pentachlorophenol in soil. // International Biodeterioration and Biodegradation. 2006. Vol. 58. Is. 3–4. pp. 248–253.
7. Leggoa, P.J. Ledesertb B., Christies G. The role of clinoptilolite in organo-zeolite systems used for phytoremediation. // Science of the of Total Environment. 2006. Vol. 363. Is. 1–3. Pp. 1–10.
8. Alexander, A. Tsadilasb. Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite cation balance and pH effect. // Geoderma. 2003. Vol. 115. Is. 3–4. pp. 303–312.

TEXNOGEN ÇIRKLƏNMİŞ TORPAQLARIN TƏMİZLƏNMƏSİ MƏQSƏDİLƏ HUMİN TURŞULARI İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ BENTONİTİN ALINMASI VƏ SORBSIYA XÜSUSİYYƏTLƏRİNİN TƏDQIQI

İ.D.Əhmədov, N.Y.Melnikova, M.F.Fərəcov, A.S.Abdullayev, Z.X.Dadaşov

Daş-salahlı yatağından götürülmüş nümunə əsasında humin turşuları ilə modifikasiya olunmuş bentonit alınmış və onun fiziki–kimyəvi xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur. Bentonitin modifikasiyası EPR – spektroskopiya metodu vasitəsi ilə təyin olunmuşdur. Model bitki və su nümunələrində modifikasiya olunmuş bentonitin sorbsiya xüsusiyyətləri və bioloji aktivliyi öyrənilmişdir. Modifikasiya olunmuş bentonitin texnogen çirklənmiş torpaqların təmizlənməsi və rekultivasiyası məqsədi ilə istifadəsi perspektivləri qiymətləndirilmişdir.

Açar sözlər: adsorbsiya, bentonit, humin turşuları, remediya, ağır metallar, radionuklidlər.

PRODUCTION AND EXAMINATION OF SORPTION PROPERTIES OF MODIFIED BENTONITE FOR REMEDIATION TECHNOGENIC-CONTAMINATED SOILS

İ.D.Akhmedov, N.Y.Melnikova, M.F.Farajov, A.S.Abdullaev, Z.Kh.Dadashov

Process of modification of natural Dashsalahli bentonite by means of humic acid with the help of ESR spectroscopy has been studied. Biological activity and sorption properties of modified bentonite onn model vegetation objects and solutions of heavy metal salts and radionuclide have examined. Prospects of application and effectiveness of modified bentonite forv restoration and recultivation of anthropogenic contaminated and degraded soils.

Keywords: adsorption, bentonite, humic acids, remediation, radionuclide.

Поступила в редакцию 29.12.2012.