

НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

А.В. Гонец, М.П. Чубик, М.В. Чубик, А.Н. Третьяков

Томский политехнический университет, Томск, Россия, tretyakov@tpu.ru

NEW EXPERIMENTAL DATA ON WASTEWATER TREATMENT FROM RADIONUCLIDES

A.V. Gonets, M.P. Chubik, M.V. Chubik, A.N. Tretyakov

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

Использование ядерной энергии дает человечеству возможность избежать энергетического кризиса путем использования энергии, выделяемой при некоторых реакциях атомных ядер. Однако с развитием ядерной энергетики и родственных ей отраслей промышленности, загрязнение объектов окружающей среды радиоактивными ионами стало серьезной экологической проблемой, которая несет потенциальную угрозу здоровью людей, поскольку долгоживущие радионуклиды не разлагаются, а наоборот, имеют тенденцию к накоплению, легко переносятся на большие расстояния и не редко включаются в биологический круговорот веществ. До 80% токсичных радиоактивных загрязнений поступает в природные водные среды, превращая их в наиболее мощное депо радионуклидов.

Ключевой проблемой в разработке технологий для удаления радиоактивных ионов из окружающей среды заключается в изобретении материалов, которые могут невосвратимо, эффективно и в больших количествах очищать сточные воды от радиоактивных ионов.

В последние годы во многих странах мира активно развиваются исследования по созданию сорбентов нового класса, состоящих из веществ биогенного происхождения или включающих эти вещества как основной элемент – биосорбентов. Например, их производят из микробной массы или грибов, являющихся отходами микробиологической промышленности. Кроме того, перспективным представляется использование различных наночастиц оксидов металлов в качестве сорбента.

Целью данной работы является разработка гибридного сорбента, в качестве компонентов которого выступают различные наночастицы оксидов металлов и модифицированный этими наночастицами мицелий непатогенных плесневых грибов различных видов.

Предпосылками для использования наночастиц оксидов металлов в качестве сорбента служат предположения о том, что металлические наночастицы могут быть применены в качестве матриц для иммобилизации плутония, технеция, урана и трансураниевых элементов благодаря своей способности к поглощению радиоактивных ионов [1] сопровождаемому деформацией наноматериала, в результате которой уловленные радионуклиды оказываются перманентно заключены в структуре сорбента [2].

Предпосылками для использования в качестве компонента композитного сорбента мицелий непатогенных плесневых грибов служат предположения о том, что основные характеристики металлических наночастиц,

осажденных на мицелий растущих плесневых грибов, практически не отличаются от свойств наночастиц, взвешенных в растворе. При этом для адсорбции наночастиц на поверхности растущего мицелия не требуется предварительная модификация ни частиц, ни плесени. Причем осаждение наночастиц на плесени не сопровождается их агрегацией друг с другом [3].

Для исследования использовали модельные растворы уранила азотнокислого $UO_2(NO_3)_2$ необходимых концентраций. Как основной компонент, для экспериментов использовали нанотрубки диоксида титана (TiO_2), полученные методом низкотемпературного спекания электровзрывных нанопорошков и нанопорошок CuO , полученный методом электрического взрыва медного проводника в атмосфере воздуха. Нанотрубки визуализировали на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N с приставкой для микроанализа (разрешающая способность до 3,0 нм), на которой проводили флуоресцентно-спектральный анализ наноматериалов. Длина данных нанотрубок 300–600 нм, диаметр около 8 нм, толщина стенок около 2,5 нм.

Для исследования использовали непатогенные плесневые грибы рода *Aspergillus niger*, ввиду их широкой распространенности в природе и устойчивости к воздействию факторов внешней среды [4].

Для культивирования посев микроорганизма производился петлей Пастера в ГРМ-бульон (рН 4–5) объемом 100 мл при соблюдении условий стерильности. Культивирование микроорганизмов проводилось в круглодонных колбах вместимостью 250 мл при температуре 37 °С в термостате до появления на поверхности среды пленки грибов определенного размера (2–3 мм). Затем колбы помещали на шейкер и инкубировали при постоянном перемешивании с подогревом (350 об/мин) в течение 7 суток. Рост микроорганизмов регистрировали визуально (появление пленки, помутнение среды, появление осадка, изменение рН). По окончании культивирования мицелий непатогенных плесневых грибов трижды промывали дистиллированной водой.

Осаждение наноматериалов на мицелий непатогенных плесневых грибов

В отдельные колбы вместимостью 250 мл добавляли по 100 мл дистиллированной воды и навеску наноматериалов (TiO_2 , CuO). Известно, что наноразмерные материалы плохо образуют устойчивые суспензии [5]. Высокая способность к агрегации наночастиц в водной среде не позволяет достичь максимальной поверх-

ности, а, следовательно, и сорбционной активности материала. Для разрушения агрегатов наночастиц предварительно была использована ультразвуковая диспергация. Затем в каждую колбу помещали по 1 г (влажного веса) промытого мицелия, закрывали колбы ватно-марлевыми пробками и перемешивали на шейкере (350 об/мин, 37 °С) в течение суток.

Сорбция уранил-ионов

Исследование процесса сорбции уранил-ионов проводили в статических условиях при комнатной температуре. Во всех экспериментах объем исследуемого раствора составлял 5 мл, а масса навески композитного сорбента 1 г. Время контакта сорбента с раствором составляло от 1 до 14 суток. По окончании процесса сорбции растворы отделяли от твердой фазы центрифугированием или фильтрацией.

В серии экспериментов были проведены исследования, направленные на изучение изменений сорбционных свойств композитного сорбента в зависимости от варьирования массы навески наноматериала, показателя pH раствора, а также временных и температурных условий процесса сорбции.

Измерения величины pH раствора проводили на иономере И-130 со стеклянными электродами ЭСЛ-63-07. Погрешность измерения pH составляла 0,05. Содержание уранил-ионов в водной фазе определяли люми-

несцентным методом по стандартной методике на спектрофлюориметре "Флюорат-02 Панорама".

Сорбционную способность оценивали с помощью показателя степени сорбции:

$$S = [(C_{исх} - C_{кон}) / C_{исх}] \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{исх}$ и $C_{кон}$ – исходная и конечная концентрации уранил-ионов, мг/дм³.

Результаты и обсуждение

Изменение pH раствора. Эксперимент проводился при исходной концентрации уранил-ионов 1,212 мг/дм³. Было выявлено, что оптимальное значение pH находится в интервале от 4 до 5. Это можно объяснить тем, что в более кислой среде (pH=2) возникает конкуренция уранил-ионов с протонами за места связывания на поверхности сорбента, а при pH=7 уранил-ионы могут связываться не только сорбентом, но и с гидроксид-ионами (рис. 1).

Изменение временных рамок процесса сорбции. Эксперимент проводился при исходной концентрации уранил-ионов 1,17 мг/дм³. В ходе эксперимента было установлено, что максимальное значение сорбции достигается по истечении суток и в течение следующих двух недель практически не изменяется (рис. 2).

Изменение температуры. Эксперимент проводился при исходной концентрации уранил-ионов 1,17 мг/дм³. Перепад температур мало влияет на эффективность степе-

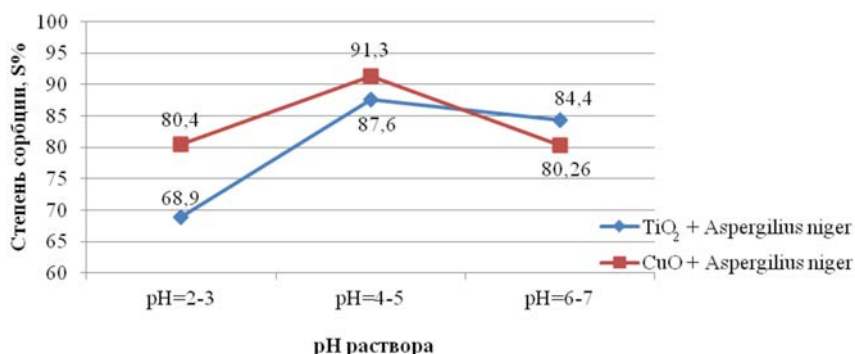


Рис. 1. Зависимость степени сорбции от pH раствора

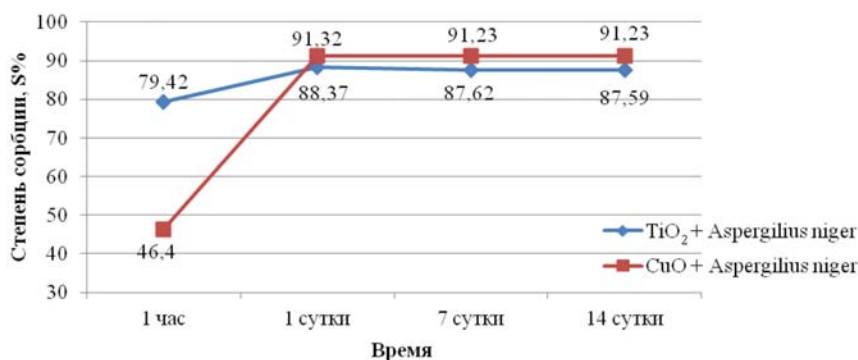


Рис. 2. Зависимость степени сорбции от длительности сорбционного процесса

ни сорбции (в пределах 10%). Это можно объяснить тем, что стенка мицелия настолько плотная, что не изменяет свою структуру в зависимости от температуры, соответственно степень сорбции практически не изменяется (рис. 3).

Изменение величины массы навески наноматериала. Эксперимент проводился при исходной концентрации уранил-ионов 0,4 мг/дм³. При исследовании влияния величины массы навески сорбента было выявлено, что оптимальным для достижения хороших результатов сорбции является соотношение наноматериал/мицелий 1:100 (рис. 4), при этом остаются доступными места связывания уранил-ионов на поверхности мицелия, что повышает эффективность гибридного сорбента.

Такие результаты могут указывать на то, что при соотношении наноматериал:мицелий 1:200 уранил-ионы

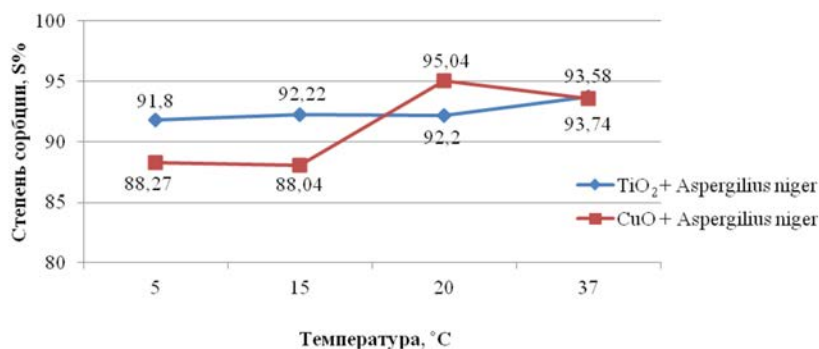


Рис. 3. Зависимость степени сорбции от температурных условий

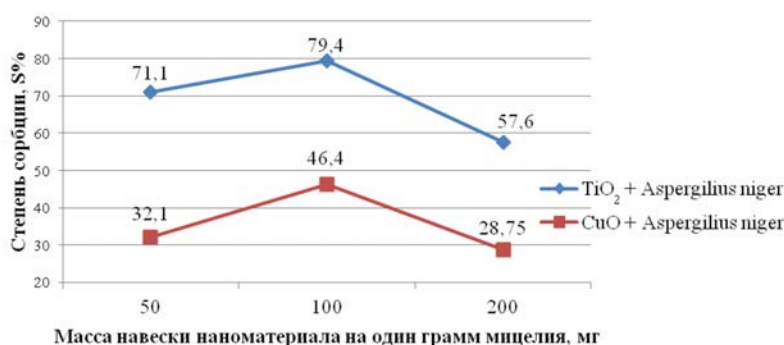


Рис. 4. Зависимость степени сорбции от соотношения масс навесок компонентов

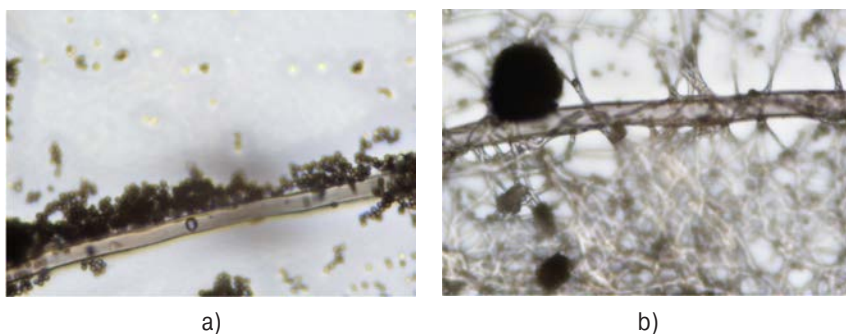


Рис. 5. Снимок непатогенных плесневых грибов рода *Aspergillus niger*: чистой культуры (а) и после совместного культивирования с нанотрубками TiO₂ (б)

преимущественно сорбируются мицелием. Увеличению навески наноматериала (соотношение наноматериал:мицелий 1:100) приводит к увеличению степени сорбции до 79,4% при использовании TiO₂, до 46,4% при использовании CuO. При дальнейшем увеличении навески наноматериала (соотношение наноматериал:мицелий 1:50) степень сорбции снижается до 71,1 и 28,75% соответственно. В данном случае можно предположить, что сорбция протекает преимущественно за счет наноматериала, а не мицелия, т.к. они в большей степени покрывают сорбционную поверхность мицелия и тем самым снижают его сорбционную активность.

При визуальном контроле процесса сорбции гибридного материала с использованием светового микроскопа (увеличение 40^x) отмечалось, что осаждение наночастиц на поверхности мицелия или их проникновение внутрь мицелиальной трубки не приводит к ухудшению роста плесени или к изменению ее культуральных свойств. Это является свидетельством того, формирование гибридной матрицы не сопровождается агрегацией наночастиц друг с другом. Итоговый гибридный материал представляет собой трубчатую грибницу плесневых грибов, окутанную несколькими слоями наночастиц. На рисунках 5а и 5б представлены снимки плесневых грибов рода *Aspergillus niger* до и после совместного культивирования с нанотрубками диоксида титана.

Благодаря тому, что наночастицы металлов остаются разделенными, грибковые матрицы сохраняют все свойства исходных наночастиц. А отсутствие агрегации способствует значительному повышению активности модифицированного мицелия по сравнению с наночастицами, взвешенными в растворе. Кроме того, важным преимуществом использования плесневых матриц является то, что гибридный мицелий очень легко отделяется от реакционной смеси.

Заключение

За счет применения непатогенных плесневых грибов в качестве активной матрицы для

осаждения наночастиц оксидов металлов, предполагается безопасный и упрощенный процесс эксплуатации и утилизации, чем при использовании самостоятельных наносорбентов.

В серии экспериментов определены оптимальные условия для обеспечения высоких сорбционных способностей разрабатываемого композитного нанобиосорбента для очистки водной среды от радиоактивных элементов.

Литература

1. *Nanoscale tubules in uranyl selenates* / S.V. Krivovichev, V. Kahlenberg, R. Kaindl et al. // *Angew. Chem. Int.* – 2005. – [Vol.] 44(7). – P. 1134.

2. Dong J.Y., Zhan F.Z., Huai Y.Z. titanate nanofibers as intelligent absorbents for the removal of radioactive Ions // *Water Adv. Mater.* – 2008. – [Vol.] 20(14). – P. 2777.
3. Fungal Templates for Noble-Metal Nanoparticles and Their Application in Catalysis / N.C. Bigall, M. Reitzig, W. Naumann et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – [Vol.] 47(41). – P. 7876–7879.
4. On the safety of *Aspergillusniger* / E. Schuster, N. Dunn-Coleman, J. Frisvad et al. // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 2002. – [Vol.] 59. – P. 426–435.
5. RF Patent / M.V. Suetin, A.Yu. Fedorov, A.V. Vahrushev et al. – No. 2301771. – *Byull. Izobret.*, No. 18. – 2007.

ЭВОЛЮЦИОННО-ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УРАНОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ТИПА "НЕСОГЛАСИЯ" ДЛЯ УСЛОВИЙ ВОСТОЧНОГО ПРИСАЯНЬЯ

Н.А. Гребенкин¹, Н.Я. Бабкин¹, А.П. Долгушин², С.У. Зайцев³, А.И. Корявко¹,
В.М. Куличенко¹, С.И. Мельников¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение "Всероссийский институт минерального сырья им. Н.М. Федоровского" (ФГБУ "ВИМС"), Москва, Россия, vims@df.ru

²Сибирский филиал "Березовгеология", Новосибирск, Россия, dolgushin1960@mail.ru

³Акционерное общество "Сосновгео", п. Уст-Куда, Иркутск, Россия, zaytcev-sosnovgeo@mail.ru

EVOLUTIONARY-GEOLOGICAL MODEL OF UNCONFORMITY-ASSOCIATED URANIUM ORE DEPOSITS IN TERMS OF THE EAST PRISAYANIE REGION

N.A. Grebenkin¹, N.Y. Babkin¹, A.P. Dolgushin², S.U. Zaytsev³, A.I. Koryavko¹,
V.M. Kulichenko¹, S.I. Melnikov¹

¹Federal state budgetary institution "All-Russian scientific-research institute of mineral resources named after N.M. Fedorovsky" (FSBI "VIMS"), Moscow, Russia

²Siberian branch of "Berezovgeologia", Novosibirsk, Russia

³Joint Stock Company "Sosnovgeo", Ust-Cuda, Irkutsk, Russia

В результате анализа геологической позиции и вещественного состава разновозрастной урановой минерализации Восточного Присяянья предложен макет эволюционно-геологической модели формирования "слепых" и слабопроявленных месторождений урана на границе кристаллического фундамента с протоплатформенными отложениями раннерифейской молассы и сохранности этих месторождений от последующих эрозионных процессов.

By analysis of the geological position and material composition of the different ages uranium mineralization of the Eastern Sayan proposed prototype of the evolutionary-geological model of hidden uranium ore deposits formation on the boundary of the crystalline basement with proto-platform sediments of the early Riphean molasses and preservation of these deposits from subsequent erosion processes.

Месторождения урана типа структурно-стратиграфического несогласия (СН), приуроченные к границе докембрийского фундамента и протоплатформенного чехла, в большинстве случаев уникальны по сочетанию высокого качества руд, компактности рудных залежей и значительных запасов, в связи с чем проблема поисков таких месторождений является крайне актуальной. Вероятность наличия подобных рудных объектов на востоке России, в частности в Восточном Присяянье, достаточно велика [1–6], однако сложность их выявления обусловлена тем, что даже на изученных территориях они могут быть погребенными или перекрытыми, очень сложными для обнаружения современными методами поисков. В этом плане реконструкция истории образования и последующей эволюции месторождений "несогласия" для конкретных регионов может принести большую пользу для определения комплекса поисковых признаков и методики выявления таких объектов.

Территория Восточного Присяянья охватывает юго-западное обрамление Сибирской плиты и геологически

представляет собой кристаллическое основание с архей-нижнепротерозойскими гранито-гнейсовыми купольными структурами, частично перекрытое образованиями протоплатформенного чехла (рис. 1). На юго-востоке она осложнена линейным Урикско-Ийским грабеном, осевая часть которого выполнена протоплатформенными образованиями нижнего рифея. На северо-западе значительная часть кристаллического основания с несогласием перекрыта терригенно-осадочными отложениями среднего и верхнего рифея, выполняющими Присяянский прогиб. Тектонический план территории определяют зоны крупных разломов северо-западного направления, оперяющие Саянский краевой шов. Район неоднократно претерпевал тектоно-магматические активизацию (ТМА), выраженную оживлением тектонической деятельности и внедрением даек и силлов основного состава.

В северо-западной части района известно урановое месторождение Столбовое, локализованное в породах нижнепротерозойского кристаллического фундамента,