

УДК 546.79:543.31

Формы существования и миграция актиноидов в окружающей среде

А. П. Новиков, С. Н. Калмыков, В. В. Ткачев

АЛЕКСАНДР ПАВЛОВИЧ НОВИКОВ — доктор химических наук, ведущий научный сотрудник Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН). Область научных интересов: радиоэкологический мониторинг.

СТЕПАН НИКОЛАЕВИЧ КАЛМЫКОВ — кандидат химических наук, доцент кафедры радиохимии Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Область научных интересов: коллоидный транспорт радионуклидов.

ВЛАДИМИР ВИКТОРОВИЧ ТКАЧЕВ — младший научный сотрудник ГЕОХИ РАН. Область научных интересов: радиохимический анализ. E-mail tkachev@geokhi.ru

119991 Москва, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ РАН, тел. (095)137-19-17, (095)939-70-07, E-mail novikov@geokhi.ru

119899 Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии, тел. (095)939-32-20, E-mail stepan@radio.chem.msu.ru

Введение

Испытания ядерного оружия, сброс радиоактивных отходов в открытые водоемы, а также технологические нарушения и аварийные ситуации на предприятиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ) привели к появлению в окружающей среде искусственных радионуклидов, включая наиболее опасные изотопы трансурановых элементов (ТУЭ). Даже при весьма низком содержании вследствие высокой удельной радиоактивности они способны вносить значительный вклад в суммарную альфа-активность природных объектов.

Радиомониторинг территории страны и особенно промышленных зон предприятий ядерной энергетики — одно из важнейших звеньев в закрытой цепочке ЯТЦ. Несмотря на то, что АЭС и другие предприятия ЯТЦ имеют развитую сеть лабораторий внешней дозиметрии, включая автоматизированные системы контроля радиационной обстановки в пределах 30 км зоны наблюдений, определение общей концентрации радионуклидов не является полноценным мониторингом. Экологический мониторинг должен включать не только наблюдения, но и прогноз развития ситуации, определение отклика подвергшейся радиоактивному заражению экосистемы и заранее продуманную программу реабилитации при различных внештатных ситуациях [1]. Без знания закономерностей распределения и динамики миграции радионуклидов в наземных и водных экосистемах невозможна корректная оценка радиационной обстановки, ее прогнозирование и разработка мероприятий по реабилитации уже загрязненных территорий. Однако в научной и специализированной литературе крайне мало информации о физико-химических формах радионуклидов в природной среде. Именно они определяют подвижность и биодоступность радионуклидов, а соответственно и потенциальное воздействие на человека [2].

Для водонасыщенных сред как основные обычно рассматривают следующие процессы: осаждение (растворимость), комплексообразование, сорбцию и коллоидообразование [3]. В окружающей среде радионук-

лиды могут находиться как в легко-, так и в трудно-растворимых формах [4], что определяется источниками их поступления и механизмами их миграционного поведения. Традиционно считалось, что радионуклиды в легкорастворимых формах (прежде всего в ионной форме) обладают существенно большей подвижностью в окружающей среде, чем радионуклиды в труднорастворимых формах. Однако последние могут мигрировать в составе коллоидных частиц различной природы [5]. Было установлено, что ^{106}Ru и ^{239}Pu в составе коллоидных частиц обладали существенно большей подвижностью, чем было предсказано с позиций термодинамического моделирования [6, 7].

Специфической особенностью миграции актиноидов в окружающей среде является возможность их нахождения в нескольких состояниях окисления. Химическая активность актиноидов и соответственно склонность к комплексообразованию и сорбции, а также образованию нерастворимых соединений определяется плотностью заряда и изменяется в ряду: $\text{An(IV)} \gg \text{An(III)} \approx \text{An(VI)O}_2^{2+} > \text{An(V)O}_2^+$.

Источники поступления техногенных актиноидов в окружающую среду

Химические формы, в которых техногенные актиноиды поступают в окружающую среду в результате газо-аэрозольных выбросов, сброса жидких радиоактивных отходов в водоемы, закачки отходов в глубинные геохимические формации, а также в результате инцидентов и аварий на предприятиях ЯТЦ, очень разнообразны. Это могут быть оксиды, ацетаты, оксалаты, нитраты, комплексные соединения с высокомолекулярными органическими соединениями. После попадания актиноидов в окружающую среду их первоначальные формы нахождения изменяются под воздействием ряда физико-химических и биохимических процессов [8], что приводит к перераспределению актиноидов в наземных и водных экосистемах с образованием зон выноса и вторичного накопления в геохимических барьерах [9]. Радионуклиды, поступившие в окружающую среду, могут находиться в составе так называемых «горячих»

частиц, отличающихся высокой кинетической стабильностью. «Горячие» частицы субмикронного размера имеют высокую подвижность в поверхностных водных экосистемах [10].

Размещение радиоактивных отходов (РАО) в глубинные геологические горизонты рассматривают как один из наиболее безопасных способов обращения с такими отходами [11–13]. При этом породы, вмещающие РАО, остаются основным защитным барьером на пути распространения радионуклидов как при захоронении отвержденных, так и жидких отходов. Отходы, поступающие через нагнетательные скважины в водоносный горизонт, вытесняют пластовую воду из порового пространства пород, замещают ее, занимая определенный объем пласта, и при этом взаимодействуют с компонентами природной геологической среды. Состав отходов определяет формы нахождения в них актиноидов, поэтому при моделировании процессов разбавления отходов природными водами, особенно при небольших степенях разбавления, важно учитывать происходящие процессы новообразования вторичных твердых фаз, сорбции и соосаждения на них радионуклидов, радиолитизации компонентов образующейся неравновесной системы, изменение состава растворенных соединений и коллоидных частиц за счет протекания взаимосвязанных процессов гидролиза, комплексообразования и сорбции на микроминералах [14].

Состояние окисления актиноидов в природных водах и почвенных растворах

Расчет формальных окислительно-восстановительных потенциалов пар актиноидов при их низкой концентрации и учете только реакций гидролиза показал [15], что в природных водах возможно существование следующих форм: U(IV, VI), Np(IV, V, VI), Pu(III, IV, V, VI) и Am(III). Учитывая, что природные системы содержат значительные количества минералов и органических веществ, для которых характерны как окислительные, так и восстановительные свойства, теоретический расчет преобладающих окислительных форм актиноидов для реальных объектов затруднителен и может привести к ошибочным результатам. В связи с этим особую значимость приобретают экспериментальные результаты по определению физико-химических форм радионуклидов в природных объектах.

Прямые физико-химические (спектральные) методы могут быть использованы в основном для исследования лабораторных модельных систем, вследствие относительно низкой чувствительности этих методов [16]. Для исследования реальных природных объектов обычно применяют химические методы фракционирования различных физико-химических форм с последующим определением содержания компонентов во фракциях [17]. Эти методы могут основываться на жидкостной экстракции [18, 19], сорбции [20, 21], соосаждении [22], мембранных методах разделения [17, 20]. Несмотря на то что подобными методами возможно определение физико-химических форм радионуклидов при их следовых содержаниях, в процессе разделения может происходить изменение исходного распределения форм. По этой причине химические методы носят условный характер и по возможности следует использовать несколько доступных методов для проверки экспериментальных результатов.

Нахождение таких актиноидов как уран, нептуний и плутоний в нескольких валентных формах подтверждается результатами анализа образцов загрязненных природных вод и почвенных растворов из зон влияния предприятий ЯТЦ (табл. 1). Как видно из полученных данных, формы актиноидов существенно зависят от свойств среды. В окислительных условиях поверхностных и близповерхностных вод уран и нептуний представлены высшими валентными формами, характерными для окружающей среды — U(VI) и Np(V). Плутоний обнаружен не только в состоянии окисления 4+, но и в высших состояниях окисления. В почвенных растворах плутоний в значительной степени находится в форме Pu(V), однако общее количество плутония, переходящее в раствор из почвы, невелико (1–3%). Это объясняется прочным связыванием плутония малоподвижными гуматами, по-видимому, в виде Pu(IV). В восстановительных условиях пластовых вод не только плутоний, но и нептуний и в значительной степени уран, могут существовать в форме An(IV). Природный уран в незагрязненной части этой же зоны ведет себя подобно U(VI).

Таким образом, восстановление актиноидов происходит или в источнике поступления, или в ближайшей зоне разбавления закачиваемых пульп, для которой характерно высокое содержание нитритов.

Таблица 1

Содержание валентных форм актиноидов в различных загрязненных пробах, отобранных в зонах воздействия предприятий ЯТЦ (в % от общего содержания в образце)

Объект (глубина отбора, м)	Eh, мВ	pH	Формы нахождения актиноидов							
			U(IV)	U(VI)	Np(IV)	Np(V)	Pu(IV)	Pu(V)	Pu(VI)	Am(III)
Почвенные растворы, (0–0,1)	—	—	нет данных	нет данных	не обн.	100	20	80*	не обн.	100
Поверхностные воды, (0)	0–300	7–8	не обн.	100	не обн.	100	20–50	40–70	10–20	100
Грунтовые воды, (50–100)	100–400	6–8	не обн.	100	не обн.	100	60–100	0–40	0–7	100
Пластовые воды, (300–450)	–200–(–100)	7–8	49–71	29–51	62–89	11–38	100	не обн.	не обн.	100

* 1,3% от общего содержания плутония в почве

Растворимость актиноидов в модельных растворах

В литературе приводятся существенно различающиеся значения растворимостей гидроксидов актиноидов в водных растворах, в том числе в модельных грунтовых водах. Для урана(VI) эта величина составляет 10^{-6} – 10^{-5} М [3].

По нашим данным среднее значение растворимости гидроксида U(VI) в модельной грунтовой воде (PNC TN 141298-013, Япония) в диапазоне значений pH 6–11 составило $(2,9 \pm 1,3) \cdot 10^{-4}$ М [23]. Растворимости гидроксида U(VI) в синтетической морской воде и в модельной грунтовой воде в присутствии гидроксида Pu(IV) равны $(4,5 \pm 2,5) \cdot 10^{-5}$ М. Минимальное значение растворимости гидроксида U(VI) составляет $(4,5 \pm 2,0) \cdot 10^{-6}$ М и наблюдается для состаренных смесей гидроксидов U(VI)–Pu(IV) или U(VI)–Am(III), находящихся в контакте с модельной грунтовой водой.

Растворимости гидроксида Np(V) в модельной грунтовой и морской воде практически одинаковы, и их среднее значение составляет $(0,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ М. Эти значения близки к величинам растворимости свежесажженного гидроксида Np(V) в модельной грунтовой и морской воде и к средним значениям растворимости гидроксида Np(V) как для пересажженной $(0,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ М, так и для выдержанной $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ М смеси гидроксидов U(VI)–Np(V).

Растворимости чистого гидроксида Pu(IV) в модельной грунтовой и морской воде составляют 10^{-8} М и 10^{-7} М, соответственно. Растворимости гидроксида Pu(IV) в выдержанной и пересажженной смеси с гидроксидом U(VI) в модельной грунтовой воде составляют около $4 \cdot 10^{-7}$ М и $7 \cdot 10^{-7}$ М, соответственно. Таким образом, равновесные концентрации плутония для этих типов осадков близки, но существенно больше, чем для свежесажженных чистых гидроксидов Pu(IV). Возраст смешанных гидроксидов не оказывает существенного влияния на растворимость гидроксида Pu(IV).

Значения растворимости гидроксида Am(III) в U-насыщенных и чистых модельных растворах грунтовой и морской воды лежат в пределах $1 \cdot 10^{-6}$ – $6 \cdot 10^{-6}$ М в зависимости от pH раствора [23]. На рис. 1 представлены диапазоны растворимости актиноидов в трех различных средах: модельной грунтовой воде,

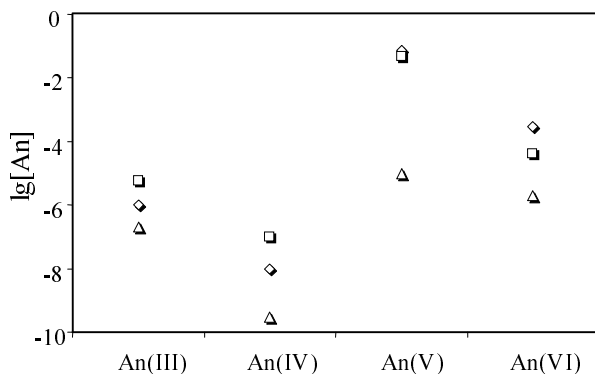


Рис. 1. Растворимости гидроксидов актиноидов в различных модельных растворах:

◇ — грунтовая вода; □ — морская вода; △ — 0,01 М раствор NaClO₄

синтетической морской воде и 0,01 М растворе NaClO₄ с pH = 7, находящемся в равновесии с атмосферой [P(CO₂) = 10^{-3,5} атм].

Образование коллоидных растворов

Принимая во внимание обычные уровни содержания актиноидов в загрязненных подземных и поверхностных водах, можно сделать вывод, что только уран потенциально может образовывать в них истинные коллоидные частицы. Однако необходимо учитывать, что такие частицы техногенных актиноидов могут проникать в природные воды из источника загрязнения, где концентрация радионуклидов значительно выше. Как известно устойчивость продуктов гидролитической полимеризации актиноидов весьма высока [24], поэтому в процессе разбавления загрязненных вод природными водами скорость разрушения истинных коллоидных частиц может быть ниже скорости их транспорта. Установлено [25], что коллоидные полимеры Pu(IV) устойчивы в течение многих лет и могут быть выделены из раствора. Размеры таких коллоидных частиц изменяются от единиц нанометра до десятых микрона [26, 27]. В работе Крауса [28] показано, что U(IV) также образует коллоидные полимеры, свойства которых близки к свойствам полимерного Pu(IV), однако они образуются только в восстановительной среде.

Коллоидные фракции разделяют по размеру частиц обычно методами микро- и ультрафильтраций, диализа, проточного фракционирования. При применении ультрафильтрации необходимо соблюдать следующие условия:

- скорость фильтрации должна быть достаточно высокой, чтобы избежать возможных изменений свойств фильтруемого раствора, но давление при этом должно быть минимальным, чтобы не допустить разрушения структуры коллоидных частиц;

- количество осадков на мембране должно быть достаточным для химического и спектрального анализа его состава, но при большой плотности гель-слоя на мембране ее фильтрующие свойства изменяются.

Для проб природных вод, отобранных в зонах воздействия предприятий ЯТЦ, наблюдаются закономерности коллоидообразования с участием актиноидов, приведенные на рис. 2.

В грунтовых водах актиноиды находятся преимущественно в мелких фракциях коллоидных частиц (5–50 нм) и фильтрате. Массовая доля включения в коллоидный материал уменьшается в ряду: Pu > Zr ≥ Am ≥ Eu >> Np > U. По мере разбавления техногенных вод доля урана и плутония, связанных с коллоидным веществом, увеличивается, причем уран накапливается во фракции частиц 3–10 нм, а плутоний — во фракции частиц крупнее 10 нм. Возможно происходит образование истинных коллоидных частиц U(IV) по мере смещения равновесия между карбонатными комплексами и гидролизованной формами. Плутоний, концентрация которого существенно ниже, по-видимому сорбируется на минеральных частицах (оксидах и оксигидроксидах Fe, Mn и пр.).

В загрязненных пластовых водах уран и другие актиноиды в основном обнаружены в более крупных фракциях коллоидных частиц (10–50 нм). Это резко

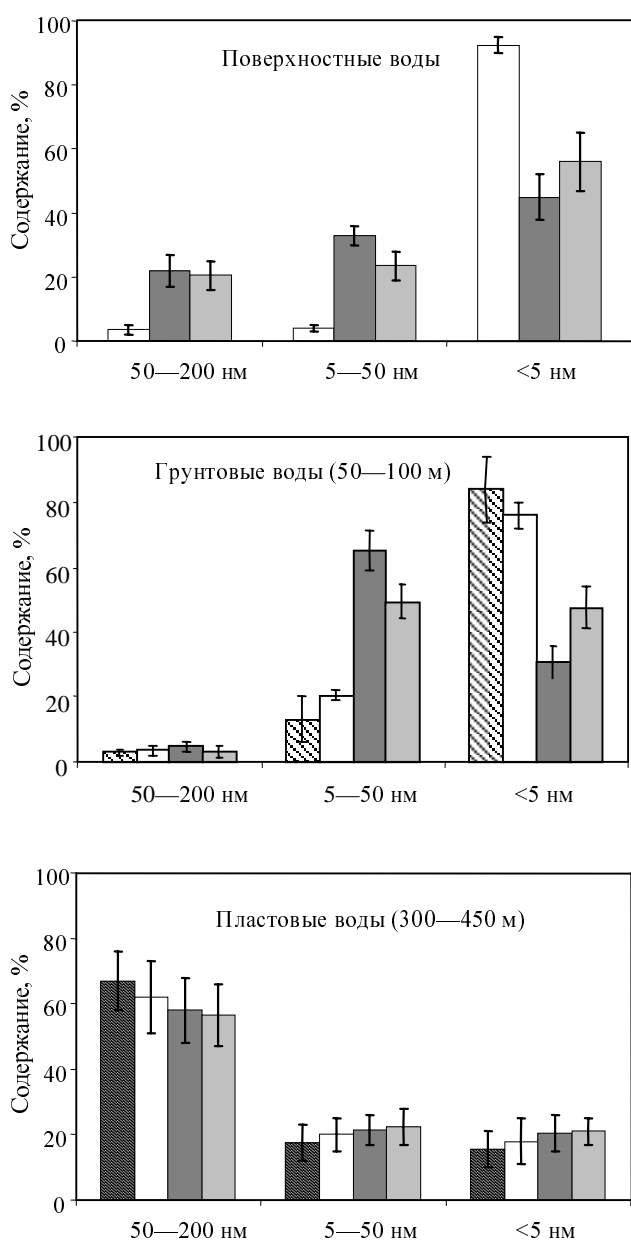


Рис. 2. Распределение актиноидов по фракциям коллоидного вещества:

■ — U; □ — Np; ▒ — Pu; □ — Am

отличает поведение техногенного урана от природного в незагрязненной пластовой воде. В последнем случае уран практически не связан с коллоидными фракциями и находится в состоянии окисления 6+ (см. выше). Для загрязненных пластовых вод характерен отличный от грунтовых вод ряд включения актиноидов и других техногенных элементов в коллоидный материал: $U > Np > Pu \geq Am \geq Zr \geq Zn \geq Eu$.

Представленный ряд включения актиноидов в коллоидный материал для грунтовых вод вполне объясним, учитывая результаты оценки степеней их окисления. Для пластовых вод можно было ожидать другой закономерности, однако, учитывая, что актиноиды в основном находятся в одном состоянии окисления (4+

или 3+ для ТПЭ), можно предполагать, что этот ряд обусловлен их концентрацией в воде, уменьшающейся в том же ряду: $U \gg Np \gg Pu > Am$.

Проведенная оценка состояния окисления плутония в фильтратах грунтовых вод после 5 нм мембраны показала, что хотя доля Pu(V) в них несколько выше, чем после 200 нм фильтра (на 5—12%), ожидаемого преобладания этой формы в истинно растворимом состоянии не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что в коллоидный материал включаются все формы актиноидов, одновременно все эти формы находятся и в растворимом состоянии.

Электрофоретическое исследование заряда коллоидных частиц после фильтрации через фильтр 450 нм для проб грунтовых вод показало, что доля анионных форм плутония составляет от 31 до 63%. Остальное приходится на нейтральные формы, тогда как доля катионных форм не превышает нескольких процентов. Для сравнения: в поверхностных водах доля анионных форм плутония находится в тех же пределах, но доля катионных форм значительно выше. Этот факт очень важен, поскольку степень сорбции на основных природных минералах анионных и нейтральных форм ниже, чем катионных [29].

Коллоидные частицы, отобранные как в окислительных, так и в восстановительных условиях, относительно гетерогенны по составу и распределению микропримесей. В окислительных условиях основную долю составляют частицы аморфного оксигидроксида Fe с примесями Si и Ca. Другими фазами являются рансит (CaMn₅O₉), кварц (SiO₂), плагиоклаз ((Na,Ca)(Si,Al)₄O₈), рутил (TiO₂), гематит (Fe₂O₃), барит (BaSO₄), монацит (фосфат РЗЭ). Среди коллоидных частиц была обнаружена частица, размером около 2 мкм, содержащая Ti и Sm. Хотя среднее содержание TiO₂ во вмещающих породах данной зоны составляет 0,84%, наиболее вероятно, что эта частица имеет искусственное происхождение, так как не содержит других РЗЭ, кроме самария.

В пробах, отобранных в восстановительных условиях, преобладают частицы относительно крупного размера (единицы мкм), которые образованы в процессе коагуляции мелких частиц субмикронного размера. В основном частицы представлены сульфидами металлов — пирит (FeS₂), халькопирит (CuFeS₂) и в меньшей степени глинами. Встречаются отдельные частицы барита (BaSO₄), гематита (Fe₂O₃) и монацита (фосфата РЗЭ).

Исследование элементного распределения по поверхности коллоидного материала методом масс-спектрометрии вторичных ионов с субмикронным разрешением (nanoSIMS-50, Cameca) показало, что в окислительных условиях уран предпочтительно связан с оксигидроксидом Fe (рис. 3), что свидетельствует об образовании псевдоколлоидных частиц. Однако в образцах загрязненных пластовых вод, для которых характерны восстановительные условия, нами были впервые обнаружены истинные коллоидные частицы урана (рис. 4).

Для пластовых вод в условиях значительного комплексообразования, смещающего формальные окислительные потенциалы, и наличия потенциальных восстановителей — NO₂⁻, Fe²⁺, Mn²⁺, уран частично или полностью восстанавливается до U(IV). Это приводит

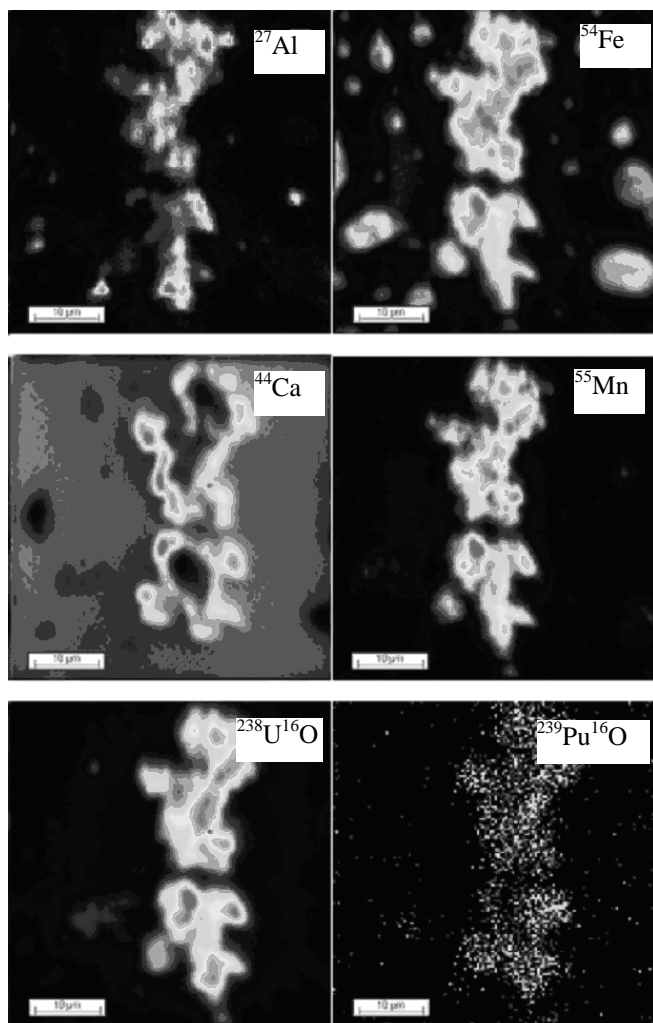


Рис. 3. Распределение элементов по коллоидному веществу загрязненных грунтовых вод

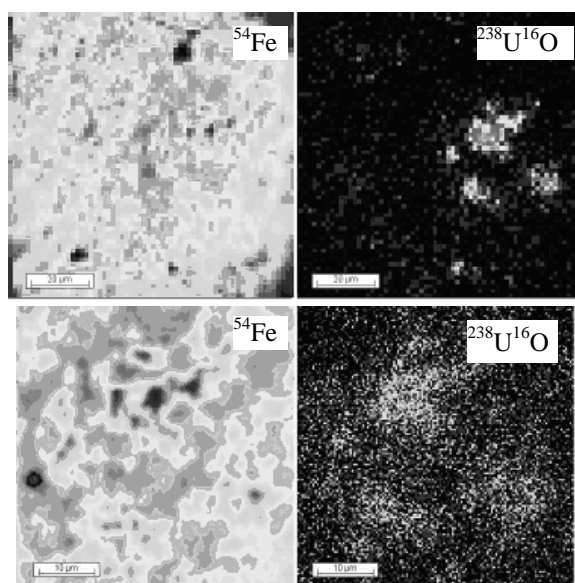


Рис. 4. Распределение элементов по коллоидному веществу загрязненных пластовых вод

к образованию истинных коллоидных частиц урана, являющихся активными сорбционными центрами для других актиноидных, редкоземельных и ряда переходных элементов. Поэтому коллоидные фракции пластовых вод содержат до 70–90% всех актиноидов (см. рис. 2).

Сорбция актиноидов на вмещающих породах и коллоидных частицах

Как было показано в предыдущем разделе, оксигидроксиды железа являются одними из наиболее сорбционно-активных компонентов природных вод. Сорбция радионуклидов стронция и плутония гидроксидами железа обнаружена в почвах, донных отложениях эстуариев и других объектах природной среды [30–32]. Известно, что гидроксидами железа и глинистые минералы, в отличие от силикатных пород и первичных минералов, характеризуются высокой сорбционной способностью и прочностью поглощения радионуклидов [33, 34].

Сорбция An(III,IV) на оксидах железа изучена достаточно полно. Однако возможность существования плутония и нептуния в поверхностных и грунтовых водах в пентавалентном состоянии вызывает интерес к изучению кинетики и термодинамики сорбции An(V) на различных природных минералах.

На рис. 5 представлены зависимости коэффициентов распределения Np(V) от pH в среде минеральные коллоидные частицы — 0,1 M раствор NaClO₄. Значения K_d выражены в мл/м², для того чтобы учесть различия в свободной поверхности частиц различных препаратов. Как видно из рис. 5, наибольший коэффициент распределения наблюдается при сорбции Np(V) уранинитом (UO₂). Это косвенно указывает на то, что образующиеся в восстановительных условиях истинные коллоидные частицы U(IV) способны эффективно сорбировать другие актиноиды, включая Pu(V) и Np(V). Сорбционная способность глин по отношению к актиноидам существенно меньше, чем оксидов и оксигидроксидов железа. Это также подтверждается данными масс-спектрометрии вторичных ионов с субмикронным разрешением для окислительных условий.

При исследовании сорбции Pu(V) коллоидными частицами различных минералов (α -FeOOH, α -Fe₂O₃,

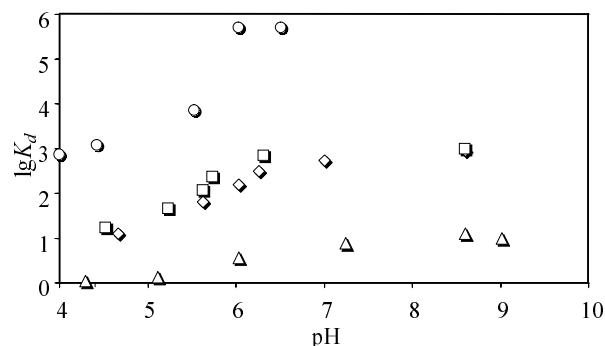


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения Np(V) от pH среды на минеральных коллоидных частицах — 0,1 M раствор NaClO₄:

◇ — гетит α -FeOOH; □ — гематит α -Fe₂O₃; Δ — монтмориллонит (Na,K,Ca)(Al,Fe,Mg)[(Si,Al)₄O₁₀](OH)₂ · nH₂O; ○ — уранинит UO₂

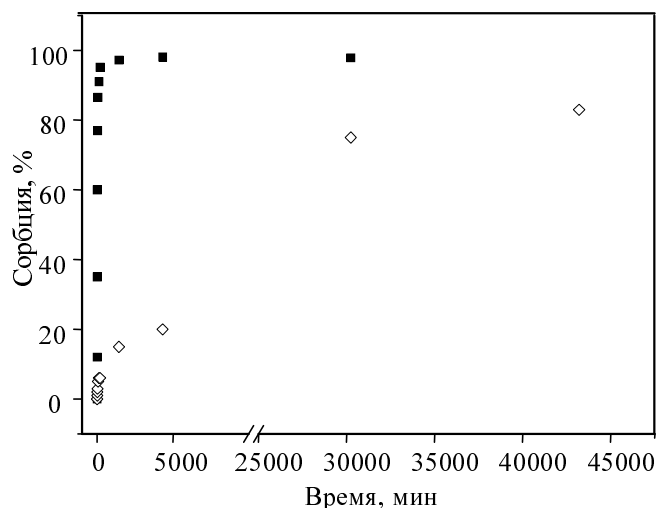


Рис. 6. Кинетика сорбции плутония [исходный Pu(V)] на гетите (■) и гематите (◇)

γ -Fe₂O₃ и σ -MnO₂) было установлено, что она сопровождается окислительно-восстановительными реакциями. Так, сорбция Pu(V) и Pu(IV) коллоидными частицами σ -MnO₂ сопровождается его окислением до Pu(VI). При сорбции Pu(V) на α -FeOOH происходит его диспропорционирование с образованием Pu(IV) и Pu(VI), причем эта реакция проходит за счет высокого градиента концентрации плутония в двойном электрическом слое сорбента. Протекание окислительно-восстановительных реакций отражается на кинетике сорбции радионуклидов. На рис. 6 приведены результаты измерения сорбции плутония [исходный Pu(V)] на гетите (α -FeOOH) и гематите (α -Fe₂O₃).

Полученные данные для Pu(V) на обоих материалах линеаризируются в традиционных координатах — $\ln(C_t/C_0) - K \times a_i \times t$, где C_t и C_0 — текущая и исходная концентрации плутония, K — константа скорости процесса, t — время. Для сорбции на гетите величина K не зависит от концентрации плутония в диапазоне 10^{-6} – 10^{-10} М (стационарный режим сорбции) и остается постоянной при значительном изменении величины межфазной поверхности a_i . Причем измеренные значения констант скорости реакции хорошо совпадают с литературными данными [35].

Сорбционная способность первичных минералов уступает таковой для вторичных минералов. Это отражено на приведенных на рис. 7 результатах модельных экспериментов по сорбции ряда радионуклидов на порфиритах района расположения ФГУП ПО «Маяк» различной степени выветривания. Данные усреднены по 4 образцам для каждой зоны выветривания и трем фракциям измельчения пород (0,5; 0,25 и 0,1 мм). Как видно из рис. 7, коэффициенты распределения радионуклидов увеличиваются в ряду: $^{237}\text{Np} < ^{241}\text{Am} \approx ^{90}\text{Sr} < ^{239,240}\text{Pu} < ^{137}\text{Cs}$. Причем для ^{137}Cs , ^{237}Np и ^{241}Am они возрастают при переходе от порфирита к глинам, а коэффициенты сорбции ^{239}Pu и ^{90}Sr не зависят от степени выветривания породы. Последний факт для плутония объясняется определяющей ролью гидролитической полимеризации этого нуклида в процессе сорбции на активных микроминералах вмещающих пород.

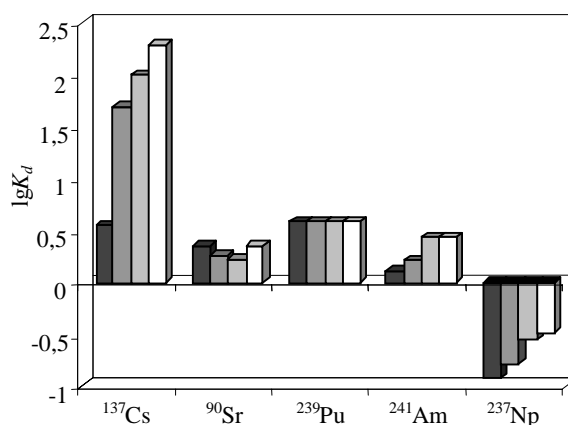


Рис 7. Коэффициенты распределения радионуклидов между вулканитами разных зон выветривания и синтетической грунтовой водой:

■ — порфириды; □ — переходная зона; ▒ — выветривание; ▒ — глины

Значения коэффициентов распределения даже на измельченных породах исследуемой зоны оказались невелики. Это означает, что локальное равновесие между твердой и жидкой фазами будет определяться составом последней. Действительно с ростом концентрации карбонатов в грунтовых водах Карачаевского ореола загрязнения (ФГУП ПО «Маяк») в них возрастает содержание плутония [36].

Комплексообразование с органическим веществом почв и донных отложений

Органическое вещество почв, донных отложений, поверхностных и подземных вод оказывает значительное влияние на миграцию техногенных актиноидов [37–40]. В настоящей работе обсуждаются данные, полученные в ходе мониторинга почв и донных отложений промышленной зоны водоемов-накопителей ФГУП ПО «Маяк» и реки Енисей вблизи ФГУП «ГХК».

Для изучения форм нахождения элементов в почвах и донных отложениях обычно применяют методы селективного выщелачивания и фракционирования органического вещества [40]. Методом селективного выщелачивания было установлено, что доля ТУЭ в мобильных формах занимает промежуточное положение между радионуклидами стронция и цезия и в среднем составляет 10–30% для Pu, 40–70% для Am и Cm и еще выше для Np. Обнаружение радионуклидов в обменной, легкорастворимой и подвижной формах позволяет сделать вывод о невысокой прочности их связи с компонентами донных отложений. В связи с этим в промышленных и естественных водоемах вряд ли возможна эффективная естественная дезактивация воды от радиоактивного стронция, америция и кюрия.

Для ТУЭ влияние места отбора образцов на формы их нахождения в донных отложениях существенней, чем для радионуклидов стронция и цезия. Это объясняется существенным влиянием химического состава отложений на коэффициенты накопления ими ТУЭ. Так, содержание в донных отложениях ^{239}Pu и ^{241}Am в отличие от содержания ^{237}Np , ^{90}Sr и ^{137}Cs возрастает с

Таблица 2

Распределение радионуклидов по группам органического вещества донных отложений водоема В-10 (в % от общего содержания в образце)

Группы органического вещества	Горизонт 0–3 см					Горизонт 20–23 см			
	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	^{239,240} Pu	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	^{239,240} Pu	²⁴¹ Am
Декальцинат	59	14	5	84	85	76	не обн.	7	71
Фульвокислоты	11	10	5	2	4	9	35	37	12
Гуминовые кислоты	12	12	29	7	5	3	6	28	8
Остаток	18	64	61	7	6	12	59	28	9

увеличением содержания в них органического вещества, причем со значительной величиной параметрической чувствительности [40].

Данные по фракционированию органического вещества донных отложений позволяют объяснить различия в формах нахождения в них радионуклидов (табл. 2). Так, большая подвижность радионуклидов стронция, америция и кюрия по сравнению с подвижностью цезия и плутония в исследованных донных отложениях согласуются с высоким содержанием их в декальцинате — фракции, содержащей свободные фульвокислоты и органические вещества неспецифической природы (низкомолекулярные и аминокислоты, полисахариды и т.д. и их соединения с подвижными гидроксидами железа и алюминия, кальцием и другими химическими элементами). Фульво- и низкомолекулярные кислоты — сильные комплексообразующие лиганды, и образуемые ими соединения с химическими элементами определяют интенсивность миграции в природных средах.

Меньшая подвижность плутония по сравнению с подвижностью америция и кюрия обусловлена более низким содержанием его в декальцинате и высоким в остатке, состоящем из гумусовых кислот, связанных с глинистыми минералами, малоподвижными гуматами, гидроксиды железа и алюминия и минеральной фракцией.

Несмотря на то что коэффициенты накопления плутония и ТПЭ донными отложениями весьма велики (10^3 – 10^5 л/кг), эти радионуклиды заметно мигрируют по системе промышленных водоемов ФГУП ПО «Маяк» (содержание ТУЭ на выходе В-11 только на порядок меньше, чем в В-10). Этому, способствует как перенос растворимых соединений высших форм окисления, так и коллоидных форм ТУЭ. Последний процесс еще более заметен в системах с интенсивным гидрологическим режимом, например в экосистеме реки Енисей вблизи ФГУП «ГХК» [42]. Однако и в последнем случае плутоний в большей степени связан с малоподвижными фракциями органических веществ донных отложений и пойменных почв. Так, в наиболее подвижной части органических веществ в декальцинате (фульво- и низкомолекулярные кислоты) донных отложений и пойменных почв найдено в среднем 14 и 12% плутония и 75 и 83% америция, соответственно. В гумусовых кислотах содержание плутония и америция выше в донных отложениях, чем в пойменных почвах; содержание плутония в обоих случаях выше, чем америция. В остатке (минеральная часть и высокомолекулярные органические вещества) всех

исследованных образцов содержание плутония превышало содержание америция.

Приведенные данные по формам нахождения ТУЭ в донных отложениях и пойменных почвах, а также распределение их по группам и фракциям органического вещества показывают, что плутоний в отличие от америция более прочно связан с твердой фазой исследованных образцов реки Енисей. Это объясняет тот факт, что отношение концентраций ²⁴¹Am/^{239,240}Pu в донных отложениях возрастает по мере удаления от ФГУП «ГХК». В еще большей степени по мере удаления от ГХК возрастает отношение концентраций ²³⁷Np/^{239,240}Pu [43]. Последнее связано с тем, что нептуний в поверхностных водах находится в виде неорганических соединений Np(V) и слабо связан с органическим веществом почв и донных отложений.

Заключение

Показано, что для наземных систем, подвергшихся многолетнему воздействию ФГУП ПО «Маяк» и ФГУП «ГХК», основное влияние на прочность удерживания ТУЭ почвами и донными отложениями оказывает содержание в них органического вещества. В почвах и донных отложениях основное состояние окисления плутония — 4+, однако в поверхностных водах и почвенных растворах доля форм, поведение которых отлично от поведения Pu(IV), может достигать 80%. Подвижность актиноидов в подземных средах со слабоокислительными свойствами возрастает в ряду Pu < Am < Np < U. Установлено, что заметная миграция плутония и америция объясняется коллоидным транспортом частиц размером 3–10 кДа и относительно невысокими коэффициентами их сорбции на вмещающих породах. Во всех изученных природных системах америций обнаружен в значительной степени во фракциях наиболее подвижных фульвокислот и низкомолекулярных веществ неспецифической природы, а плутоний, наоборот, — во фракциях малоподвижных гуматов кальция, железа и алюминия, а также гидроксидов последних. Поэтому интенсивность миграции америция выше, чем плутония.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крышев И.И., Рязанцев Е.П. Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России. М.: Атомиздат, 2000, 383 с.
2. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974, 215 с.
3. Silva R.J., Nitsche H. Radiochemica Acta, 1995, v. 70/71, p. 377–396.

4. Павлоцкая Ф.И., Мясоедов Б.Ф. Радиохимия, 1984, т. 26, вып. 4, с. 554–567.
5. Novikov A.P., Myasoedov B.F. Radiochemical procedures for speciation of actinides in the Environment. Environment Protection against Radioactive pollution, 2003, p. 147–154.
6. Coles D.G., Ramspott L.D. Science, 1982, v. 215, № 5, p. 1235–1237.
7. Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L. e. a. Nature (London), 1999, v. 396, № 6714, p. 56–59.
8. Смирнова Е.А., Савоненков В.Г., Дубасов Ю.В. Искусственные радионуклиды в окружающей среде. М.: ЦНИИАтоминформ, 2000, 81 с.
9. Павлоцкая Ф.И., Тюрюканова Э.Б., Баранов В.И. Глобальное распределение радиоактивного стронция по земной поверхности. М.: Наука, 1970, 159 с.
10. Кузнецов Ю.В., Легин В.К., Струков И.Р. и др. Радиохимия, 2000, т. 42, № 6, с. 519–529.
11. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. и др. Геоэкология, 2002, № 1, с. 3–12.
12. Мясоедов Б.Ф. Там же, 1997, № 4, с. 3–18.
13. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П. и др. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов. М.: ИздАТ, 1994, 256 с.
14. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Курочкин М.К. Геоэкология, 1999, т. 2, с. 128–132.
15. Allard B., Kipatsi H., Liljenzin J.O. J. Inorg. Nucl. Chem., 1980, v. 42, p. 1015–1027.
16. Kim J.I. Proc. of Speciation Work Shop, October 25–28, 1999, Tokai-Mura, Japan, p. 39–47.
17. Myasoedov B.F., Novikov A.P. Proc. of Speciation Work Shop, October 25–28, 1999, Tokai-Mura, Japan, p. 3–21.
18. Saito A., Choppin G.R. Anal. Chem., 1983, v. 55, p. 2454–2560.
19. Choppin G.R. J. Radioanal. Nucl. Chem., 1991, v. 222, p. 109–130.
20. Novikov A.P., Shkinev V.M., Spivakov B.Ya. e. a. Radiochimica Acta, 1989, v. 45, p. 35–41.
21. Molochnikova N.M., Scherbinina N.I., Myasoedova G.V., Myasoedov B.F. Радиохимия, 1997, т. 39, с. 280–291.
22. Чоппин Дж.Р., Бонд А.Ч. Ж. анализ. химии, 1996, т. 51, с. 1240–12-50.
23. Kuyako Yu.M., Fujiwara A., Malikov D.A. e. a. Int. conf. «MIGRATION – 01», Bregenz, Austria, September 16–21, 2001.
24. Кац Дж., Сиборг Г., Морсс Л. Химия актиноидов. М.: Мир, 1991, т. 1, с. 522.
25. Costanzo D.A., Biggers R.E., Bell J.T. J. Inorg. Nucl. Chem., 1973, v. 34, p. 609–622.
26. Ichikawa F., Sato T. Ibid., 1984, v. 84, p. 269–275.
27. Triay I.R., Hobart D.E. e. a. Radiochim. Acta, 1991, v. 52–53, p. 127–131.
28. Kraus K.A. Proc. Int. Conf. On Peaceful Using of Atomic Energy, Geneva, Switzerland, 1956, v. 7, p. 245–257.
29. Hobart D.E. Proc. Foundation Conf. on Chem. Research, Houston, Texas, October 22–23, 1990.
30. Горяченкова Т.А., Неуен Тхань Бинь, Павлоцкая Ф.И. Формы нахождения плутония в почвах. Радиохимия, 1990, т. 32, № 2, с. 47–54.
31. Yamamoto M., Yamaushi Y., Komura K. e. a. J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 1991, v. 154, № 5, p. 299–308.
32. Matkar V.M., Narayanan U., Bhat T.S. e. a. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 1992, v. 156, № 11, p. 119–127.
33. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974, 215 с.
34. Павлоцкая Ф.И. Проблемы радиогеохимии и космохимии. М.: Наука, 1992, с. 148–179.
35. Keeney-Kennicutt W.L., W. Morse J.W. Geochimica and Cosmochimica Acta, 1985, v. 49, p. 2577–2588.
36. Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А. и др. Радиохимия, 1998, т. 40, № 5, с. 468–473.
37. Choppin G.R. In: Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management, 1999, p. 247–260.
38. Matsunaga T., Ueno T., Amano H. e. a. J. Contaminant Hydrology, 1998, v. 35, p. 101–111.
39. Clark D.L. New Chem. Rev., 1995, v. 95, p. 25–48.
40. Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А. и др. Радиохимия, т. 40, № 5, с. 453–462.
41. Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. Там же, 1998, т. 40, № 5, с. 447–453.
42. Павлоцкая Ф.И., Горяченкова Т.А., Казинская И.Е., Новиков А.П., Мясоедов Б.Ф. Там же, 2003, т. 45, № 5, с. 471–478.
43. Болсуновский А.Я., Ермаков А.И., Мясоедов Б.Ф., Новиков А.П., Соболев А.И. Докл. АН, 2002, т. 387, № 6, с. 233–236.