

УДК 631.445:504.5:[546.44 + 546.791/.795]

**ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УРАНА, ТОРИЯ И РАДИЯ
В ПРОФИЛЕ ТЕХНОПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ****Шапошникова Л.М., Шуктомова И.И.***Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,
e-mail: lmn06@mail.ru, shaposhnikova.l.m@ib.komisc.ru*

Исследована миграционная способность урана, тория и радия в подзолистой почве, загрязненной отходами производства ^{226}Ra в Ухтинском районе Республики Коми. Показано, что наибольшая удельная активность радионуклидов находится в верхнем слое почвенного профиля, непосредственно связанном с радиоактивными отвалами. При этом только 2% валового содержания радия находится в подвижном состоянии (водорастворимые и обменные формы), а 67,4% – в прочносвязанном. Изучено влияние физико-химических параметров почвы на потенциальную подвижность в ней исследуемых радионуклидов. Показано, что распределение удельных активностей радия и тория в почвенном профиле напрямую связано с содержанием в ней фосфора. Распределение урана более подвержено изменениям физико-химических свойств почвы. Обогащение почвы кальцием и фосфором снижает, а калием – увеличивает мобильность урана в почве. Кроме того, удельная активность урана в почве обратно пропорционально зависит от ее pH (диапазон pH в почве 4,6–7,6).

Ключевые слова: уран, торий, радий, радиоактивное загрязнение, подвижность радионуклидов, подзолистая почва, физико-химические свойства почвы

**DISTRIBUTION OF URANIUM, THORIUM AND RADIUM
IN THE PROFILE OF TECHNOGENIC PODZOLIC SOIL****Shaposhnikova L.M., Shuktomova I.I.***Institute of Biology, Komi Scientific Centre, Ural Branch, RAS,
Syktyvkar, e-mail: lmn06@mail.ru, shaposhnikova.l.m@ib.komisc.ru*

Mobility of uranium, thorium and radium in the podzolic soil, contaminated with radium production waste in the area of Ukhta region, Komi Republic, were investigated. It is shown that the highest content of radionuclides is in the upper layer of the soil profile directly associated with radioactive waste. Only 2% of the gross radium content is in a mobile state (water soluble and exchangeable forms) and 67,4% is strongly adsorbed in soil. The influence of soil physical and chemical parameters on radionuclides mobility in soil was investigated. It is shown that the distributions of radium and thorium contents in the soil profile are directly related to the content of phosphorus. Distribution of uranium is more susceptible to changes in physical and chemical properties of the soil. Enriching the soil with calcium and phosphorus decreases the mobility of uranium, while enriching with potassium – increases its mobility. Furthermore, the uranium content in the soil depends inversely on its pH (range of pH 4,6–7,6).

Keywords: uranium, thorium, radium, radioactive pollution, radionuclide mobility, podzolic soil, physico-chemical properties of the soil

Вопросы, связанные с миграционной способностью радионуклидов как непосредственно в почвах, так и в сопредельные среды и далее в живые компоненты экосистем, в настоящее время остаются актуальными [1, 10]. В случае урана, тория и радия, загрязнение окружающей среды которыми с каждым годом нарастает в результате работ уранодобывающей, нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности, это имеет особое значение, так как данные радионуклиды обладают большими периодами полураспада, высокой токсичностью, а в случае радия и высокой мобильностью в звеньях пищевой цепи [9].

Изучение подвижности радионуклидов, которая в значительной степени зависит от физико-химических свойств почв, является важной составляющей данной проблемы. Поиск физико-химических параметров, оказывающих влияние на миграционную способность радионуклидов, имеет важ-

ное значение для понимания процессов их перераспределения в почвах, а также для возможности прогнозирования дальнейших путей миграции в экосистемах. Особую актуальность это приобретает в случаях радиоактивного загрязнения почв, когда ее физико-химические параметры могут быть сильно изменены и напрямую связаны с типом загрязнения [6].

Цель данной работы заключалась в оценке влияния физико-химических характеристик загрязненной подзолистой почвы на содержание и распределение в ней урана, тория и радия.

Материалы и методы исследования

Пробы почв отбирали в Ухтинском районе Республики Коми на участке с подзолистой почвой, загрязненной более 60 лет назад отходами производства радия-226. Почвенный покров участка характеризуется наличием подстилки A_0 мощностью 0–4 см, под которой находится слой радиоактивных отвалов черного цвета (выщелоченный спек), толщиной 7–23 см.

Ниже отвалов идентифицированы горизонты A_2 , В, B_1 , ВС. Тип почвы определили как техноподзолистая [2]. На участке было заложено 3 почвенных разреза. На небольшом удалении от территории, загрязненной отвалами, был заложен контрольный разрез, в профиле которого идентифицированы горизонты A_1 , A_2 , В, ВС.

Физико-химические характеристики почвенных образцов загрязненной части и контрольного разреза отличаются. Так, верхние горизонты техноподзолистой почвы (A_0 + отвалы) характеризуются рН, близкими к нейтральным (5,84–7,56). С глубиной кислотность почвы повышается (рН = 4,65–6,80). Верхние горизонты почвы обогащены фосфором (P_2O_5) и калием (К), содержания которых достигают 210 и 207 мг/100 г, а также обменными кальцием (Ca^{2+}) и магнием (Mg^{2+}), максимальные содержания которых составляют 109 и 7,12 ммоль/100 г соответственно. При этом их концентрации превышают соответствующие значения в образцах почв контрольного разреза. Содержание органического углерода ($C_{орг}$) в загрязненной и незагрязненной почве примерно одинаково и в верхних слоях достигает 23–43%.

^{226}Ra в почве определяли эманационным методом на приборе «Альфа-1». Чувствительность метода – 0,07 Бк/г, ошибка измерений – 15% [8]. Уран определяли люминесцентным методом по свечению перлов с NaF. Интенсивность свечения измеряли на фотометре «ЛЮФ-57». Чувствительность метода – 0,34 мБк/г, ошибка измерений составляет $\pm 20\%$ [4]. Торий определяли фотоколориметрически с арсенатом III после отделения примесей на катионите КУ-2.

Чувствительность метода 0,04 мБк/г, ошибка измерений – 15% [5]. Содержания урана и тория приведены в расчете на ^{238}U и ^{232}Th .

Для получения информации о потенциальной подвижности ^{226}Ra в почве изучали формы его нахождения методом последовательных вытяжек. Для определения водорастворимой формы использовали дистиллированную воду, обменной – 1М NH_4Ac , кислоторастворимой – 1М HCl. Соотношение твердой и жидкой фаз составило 1:10, время взаимодействия фаз – 24 часа при периодическом перемешивании.

Результаты исследования и их обсуждение

По результатам исследований содержания радионуклидов в различных горизонтах почвы заметно отличаются (рис. 1). Удельные активности урана и радия в верхнем слое загрязненной почвы значительно превышают соответствующие значения в контроле. При этом установлен сходный тип распределения в почвенном профиле урана и радия – высокие удельные активности радионуклидов в подстилке и отвалах, которые с глубиной резко снижаются. В подзолистом горизонте содержание радионуклидов немного выше, чем в иллювиальных горизонтах. Коэффициент корреляции (r)

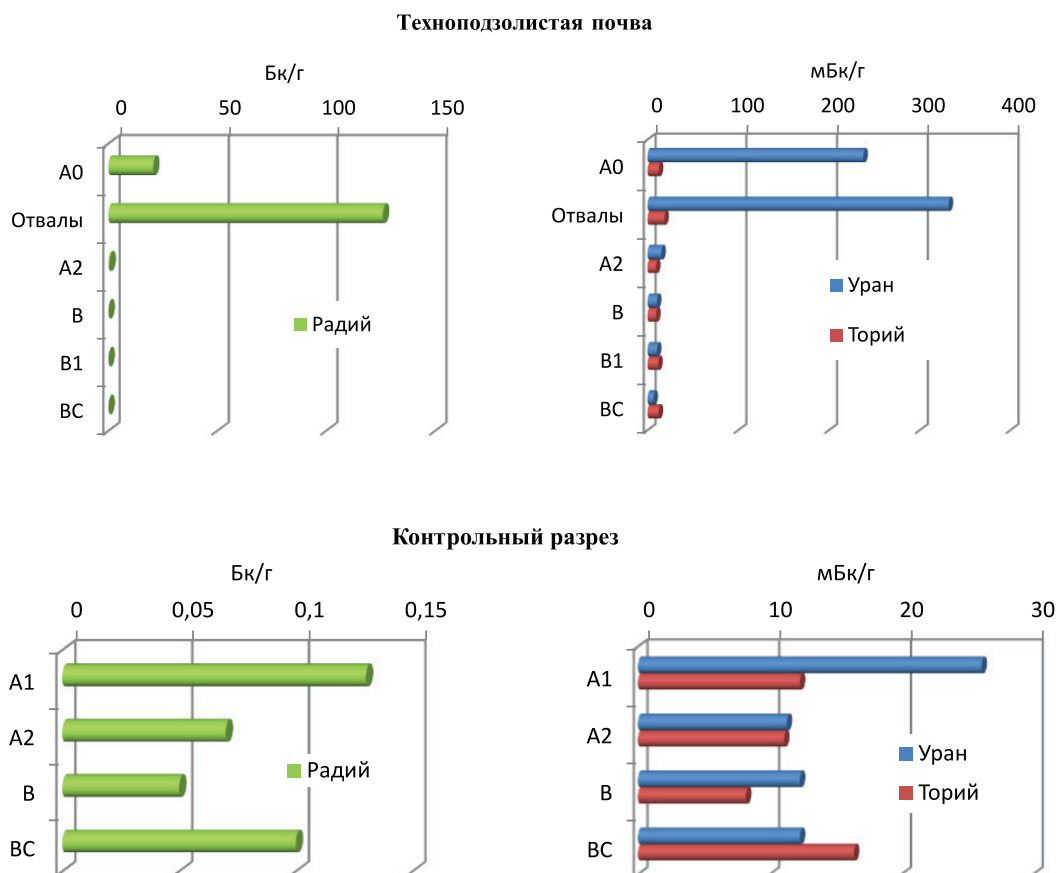


Рис. 1. Удельные активности радионуклидов в исследуемой почве

между удельными активностями урана и радия в почве составил 0,80, $p \leq 0,001$. Распределение тория отличается иллювируванием его в нижние горизонты почвенного профиля. Однако коэффициенты корреляции между удельными активностями тория и радия, тория и урана также показали тесную связь и составили 0,67 ($p \leq 0,001$) и 0,59 ($p \leq 0,01$) соответственно.

Наиболее полную информацию о миграционной способности радионуклидов дает изучение форм их нахождения в почвах. Мы исследовали формы нахождения ^{226}Ra , являющегося основным поллютантом исследуемой почвы. Результаты показали (рис. 2), что в верхних горизонтах, где удельная активность радия максимальна, наблюдается наименьшее количество подвижных (водорастворимых и обменных) форм радионуклида, доля которых составляет около 2% его общей удельной активности. На долю кислоторастворимых соединений приходится 30,8%. Остальная доля – 67,4% – приходится на прочносвязанные формы. Для нижних слоев почвенного профиля, сосредоточенных под отвалами, где удельная активность радия значительно ниже, соотношение форм меняется в сторону увеличения доли соединений радия, переходящих в водную и обменную вытяжки

(до 34,5%), доля фиксированного радия заметно снижается. Доля соединений, переходящих в кислый раствор, остается такой же. В незагрязненной почве в прочносвязанной и кислоторастворимой форме находится от 80 до 90% радия, оставшаяся доля приходится на подвижные формы. Таким образом, соотношение форм радионуклида в загрязненной и незагрязненной почве отличается. При этом мы видим, что радий сосредоточен в верхних слоях загрязненной почвы в прочносвязанной и потенциально подвижной форме.

Зависимости между удельными активностями различных форм нахождения ^{226}Ra и его общей удельной активностью выражаются уравнениями линейной регрессии, на что указывают результаты регрессионного анализа (табл. 1). При этом коэффициенты регрессии в уравнениях значительно отличаются – низкие значения для водорастворимой и обменной форм и высокие значения для кислоторастворимой и прочносвязанной. Это подтверждает, что с ростом удельной активности радия доля его прочносвязанных и кислоторастворимых форм, по сравнению с обменной и водорастворимой, заметно увеличивается, а значит, и в целом подвижность радионуклида снижается.

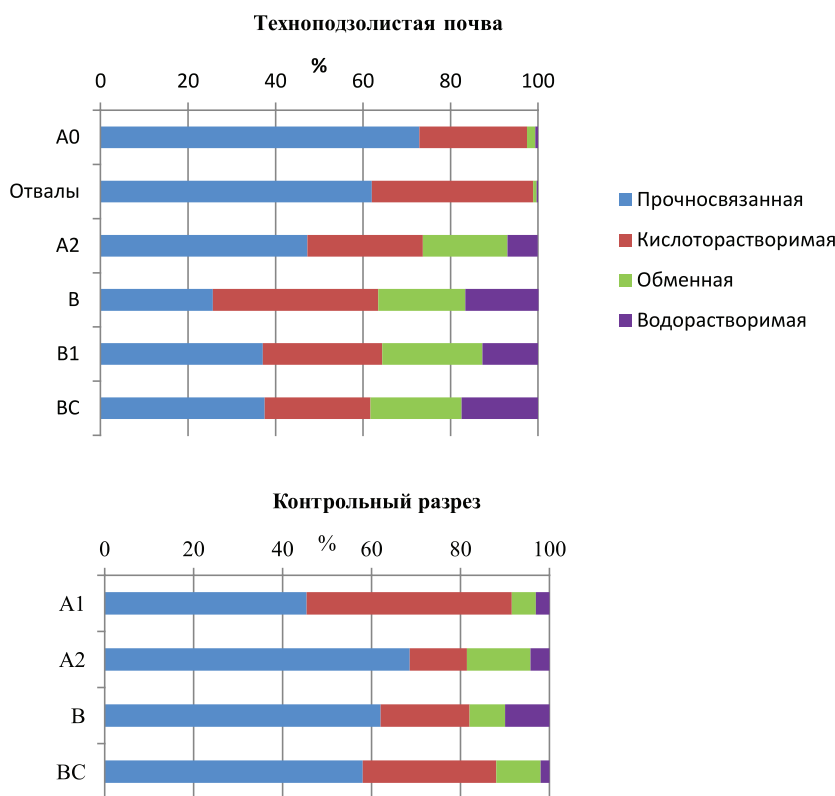


Рис. 2. Распределение различных форм нахождения радия в исследуемой почве

Таблица 1

Уравнения связи между удельными активностями различных форм нахождения ²²⁶Ra (Бк/г) и его общей удельной активностью (Бк/г) в почве

Форма нахождения радия	Уравнение	R ²	p
Водорастворимая	$C_{Ra(вод)} = 0,002 \cdot C_{Ra(общ)}$	0,230	0,023
Обменная	$C_{Ra(обм)} = 0,008 \cdot C_{Ra(общ)}$	0,903	0,000
Кислоторастворимая	$C_{Ra(кисл)} = 0,295 \cdot C_{Ra(общ)}$	0,618	0,000
Прочносвязанная	$C_{Ra(проч)} = 0,695 \cdot C_{Ra(общ)}$	0,899	0,000

Примечание. R² – коэффициент детерминации, p – уровень значимости.

Подвижность радионуклидов в значительной степени определяется физико-химическими характеристиками почвы. К числу важных показателей относят содержание органического вещества, присутствие комплексообразователей, кислотность почвенного раствора и др. Так, показано, что в подзолистых почвах радий в основном, сорбируется органомным горизонтом, меньше – подзолистым. При этом максимум сорбции радия в подзолистом горизонте обусловлен в основном органическими коллоидами, в горизонтах В₁ и В₂ – минеральными [3].

Мы изучили влияние физико-химических параметров исследуемой почвы, таких как актуальная и гидролитическая кислотности, содержания органического вещества, фосфора, калия, ионов кальция и магния на распределение в ней урана, тория и радия. Результаты пошагового мультирегрессионного анализа показали, что содержания радия и тория в почве напрямую связаны с содержанием фосфора, с которым данные радионуклиды образуют нерастворимые

или слабо растворимые соединения и концентрации которого в верхних слоях загрязненной почвы значительно превышают показатели в образцах контроля. Уравнения, описывающие зависимости между этими показателями, имеют вид

$$C_{Ra} \text{ (Бк/г)} = 0,839 \cdot C_{P_2O_5} \text{ (мг/100 г)} \\ \text{(мг/100 г)} (R^2 = 0,885, p = 0,002);$$

$$C_{Th} \text{ (мБк/г)} = 0,690 \cdot C_{P_2O_5} \text{ (мг/100 г)} \\ (R^2 = 0,600, p = 0,014).$$

Подвижность урана зависит от большего количества параметров. Так, полученные результаты указывают, что обогащение почвы кальцием и фосфором снижает, а калием – увеличивает подвижность урана в почве. Кроме того, удельная активность указанного радионуклида в почве обратно пропорционально зависит от ее pH. Уравнение, связывающее содержание урана в почве с этими показателями, имеет следующий вид (R² = 0,985, p ≤ 0,05):

$$C_U \text{ (мБк/г)} = 1,211 \cdot C_{Ca} \text{ (ммоль/100 г)} + \\ + 0,596 \cdot C_{P_2O_5} \text{ (мг/100 г)} - 0,70 \cdot C_K \text{ (мг/100 г)} - 0,40 \cdot pH_{вод}.$$

Таблица 2

Коэффициенты корреляции Пирсона между удельными активностями (Бк/г) различных форм нахождения ²²⁶Ra и физико-химическими параметрами исследуемой почвы

Формы нахождения радия	pH		ГК	Ca ²⁺	Mg ²⁺	P ₂ O ₅	К	C _{орг} %
	вод	сол						
Водорастворимая	0,59*	0,68*	0,82*	0,10	0,01	0,77*	0,38	0,23
Обменная	0,56*	0,69*	0,43*	0,43*	0,08	0,74*	0,33	0,36
Кислоторастворимая	0,66*	0,77*	0,69*	0,15	-0,08	0,76*	0,31	0,24
Прочносвязанная	0,40	0,49*	0,26	0,24	-0,02	0,65*	0,22	0,25

Примечание. * – достоверно при p ≤ 0,05.

Подобная зависимость согласуется с результатами работ других авторов. Так, показано, что обогащение типичной подзолистой почвы калием снижает поглощение урана почвой, а с содержанием кальция и фосфора наблюдается прямая корреляционная связь [7]. Присутствие фосфатов в почве может вызвать осаждение уранил-фосфатных комплексов, низкая растворимость которых ведет к иммобилизации урана, а снижение концентрации урана в почве с ростом ее pH может объясняться тем, что в почвах с нейтральной и щелочной средой присутствие карбонат-иона может вызывать образование растворимых уранил-карбонатных комплексов, что снижает сорбцию урана почвой и увеличивает его подвижность [9].

Слабые корреляционные связи обнаруживаются также между удельной активностью ^{226}Ra и $pH_{\text{вод}}$ (0,54), $pH_{\text{сол}}$ (0,40), $C_{\text{орг}}$ (0,40). Тесная корреляция ($p \leq 0,01$) обнаружена между удельной активностью ^{238}U и $C_{\text{орг}}$ (0,60).

Выявление связей между отдельными формами нахождения ^{226}Ra и физико-химическими параметрами почвы показало, что содержания всех форм радия тесно связаны с содержанием в почве фосфора (табл. 2). При этом удельная активность прочносвязанной формы достоверно связана только с этим показателем и в меньшей степени с pH, в то время как удельные активности других форм радионуклида тесно связаны с изменениями актуальной и гидролитической кислотностей (ГК) почвы. В случае обменной формы радия была получена прямая корреляция с содержанием иона кальция, в присутствии которого радионуклид способен соосаждаться. С другими физико-химическими характеристиками почвы значимых корреляций не было получено.

Заключение

Миграционная способность радионуклидов в значительной степени зависит от физико-химических свойств почвы. При исследовании влияния различных физико-химических характеристик подзолистой почвы, загрязненной радиоактивными отходами, на подвижность урана, тория и радия методом пошагового мультирегресс-

сионного анализа было выявлено, что их удельные активности напрямую зависят от уровня содержания фосфора, который находится в значительных количествах в верхнем слое исследуемой почвы и способен образовывать с указанными радионуклидами нерастворимые или слабо растворимые соединения. На распределение урана, помимо содержания фосфора, оказывает влияние содержание обменного кальция, который также снижает подвижность урана в почве, и содержание калия, с увеличением концентрации которого подвижность радионуклида в почве возрастает. Кроме того, подвижность урана зависит от pH, с ростом которого в рассматриваемом диапазоне кислотности почвы миграционные свойства радионуклида увеличиваются.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 15-2-4-26.

Список литературы

1. Анисова Ж.М., Якушев Б.И. Природные изотопы урана в почвах и растениях сосновых лесов Минской возвышенности. – Минск: Беларус. наука, 2008. – 163 с.
2. Антропогенные почвы: генезис, география, рекультивация (Под ред. Добровольского Г.В.) / М.И. Герасимова, М.Н. Строганова, Н.В. Можарова, Н.В. Прокофьева. – Смоленск: Ойкумена, 2003. – 268 с.
3. Гиль Т.В. Влияние pH среды на поглощение радия типичной сильноподзолистой почвой (в экспериментальных условиях) // Миграция и биологическое действие естественных радионуклидов в условиях северных биогеоценозов (Тр. Коми филиала АН СССР, № 48). – Сыктывкар, 1980. – С. 58–64.
4. Добролюбская Т.С. Люминесцентный метод // Аналитическая химия урана. – М.: Наука, 1962. – С. 143–165.
5. Кузнецов В.И., Саввин В.Б. Чувствительное фотометрическое определение тория с реагентом арсеназо III // Радиохимия. – 1961. – Т. 3, № 1. – С. 79–86.
6. Носкова Л.М., Шуктомова И.И. Особенности распределения радия в техногенных почвах в зависимости от их физико-химических и минералогических характеристик // Геохимия. – 2015. – № 11. – С. 1043–1050.
7. Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве. – СПб.: Наука, 2006. – 146 с.
8. Старик И.Е. Основы радиохимии. – Л.: Наука, 1969. – 247 с.
9. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Р.М. Алексахин, Н.П. Архипов, Р.М. Бархударов и др. – М.: Наука, 1990. – 368 с.
10. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах / Т.А. Горяченкова, И.Е. Казинская, Е.А. Лавринович, А.П. Новиков // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека: материалы IV Международной конференции (Томск, 4–8 июня 2013 г.). – Томск, 2013. – С. 151–154.