

УДК 550.4:546.791

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ПОЧВЕ, ПОВЕРХНОСТНЫХ ВОДАХ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ РАЙОНА БЫВШЕГО РАДИЕВОГО ПРОМЫСЛА

Рачкова Н.Г., Шапошникова Л.М.

Институт биологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, e-mail: nata.rachkova67@mail.ru

Методами фильтрации поверхностных вод и химического фракционирования почв и донных отложений исследованы абсолютные и относительные содержания форм нахождения урана в природных комплексах района бывшего предприятия по добыче радия из подземных вод (Республика Коми). Основная часть урана в загрязненных аллювиально-дерновой и подзолистой почвах и донных осадках обнаруживается в малоподвижной фракции «нерастворимая», что определяет низкую интенсивность рассеяния элемента с поверхностными водами и его слабое концентрирование в речных отложениях. В почвах долевое распределение урана между подвижными формами нахождения соответствует возрастающему ряду: водорастворимая < аморфные силикаты ≤ обменная < полуторные оксиды и гидроксиды < карбонаты < органическое вещество. Подтверждено заметное влияние природных органических соединений на геохимическую подвижность элемента, что выявляется по его значительному содержанию в соответствующей фракции как в почвах (до 19%), так и в донных осадках (до 9%). В речных отложениях зоны влияния радиоактивного загрязнения уран фракций «полуторные оксиды и гидроксиды» и «органическое вещество» характеризуется максимальными концентрациями, что отличает их от фоновых илов, имеющих практически равное распределение элемента по подвижным формам нахождения. Вне зависимости от места пробоотбора уран преимущественно мигрирует с растворимой компонентой природных вод. Его транспорт со взвешенным веществом второстепенен (до 15%) и зависит от pH и концентрации ионов железа в водах. Разгрузка радиоактивно загрязненных вод в реку сопровождается ассоциацией урана с органическим веществом, что обнаруживается по увеличению содержания элемента в соответствующей фракции речных донных осадков.

Ключевые слова: радиоактивное загрязнение, уран, формы нахождения, поверхностные воды, почва, донные отложения, химическое фракционирование, взвешенное вещество

URANIUM SPECIATION IN SOILS, SURFACE WATERS AND BOTTOMS FROM FORMER RADIUM PLANT AREA

Rachkova N.G., Shaposhnikova L.M.

*Institute of Biology of FRC Komi Scientific Centre of Ural Branch of RAS, Syktyvkar,
e-mail: nata.rachkova67@mail.ru*

The absolute and relative contents of uranium speciations in natural complexes of the area of former enterprise for extraction of radium from underground waters (Komi Republic) were studied by surface water filtration and chemical fractionation of soils and bottom sediments. The main part of uranium in contaminated alluvial-soddy and podzolic soils, and bottom sediments is found in immobile fraction «insoluble», which determines low intensity of dispersion of the element from surface waters and its weak concentration in river sediments. In soils, the uranium distribution between mobile forms corresponds to an increasing series: watersoluble < amorphous silicates ≤ exchangeable < one-and-a-half oxides and hydroxides < carbonates < organic matter. A noticeable effect of natural organic compounds on uranium geochemical mobility was confirmed, which is revealed by its significant content in the corresponding fraction both in soils (up to 19%) and in bottom sediments (up to 9%). In river deposits of the impact zone of radioactive contamination, uranium fractions «one-and-a-half oxides and hydroxides» and «organic matter» are characterized by maximum concentrations, which distinguishes them from background silts with almost equal distribution of the element over mobile forms. Regardless of the location of sampling, uranium mainly migrates with soluble component of natural waters. Its transport with suspended matter is secondary (up to 15%) and depends on pH and concentration of iron ions in waters. The discharge of radioactively contaminated waters into river is accompanied by uranium association with organic matter, which is detected by an increase of element content in corresponding fraction of river sediments.

Keywords: contamination of radionuclides, uranium, radionuclide speciation, surface waters, soil, bottoms, successive chemical extracting, suspended matter

Повышенные концентрации урана в окружающей среде опасны из-за его радиоактивности и биотоксичности, возможности рассеяния и вторичного концентрирования в природных комплексах зоны влияния радиоактивного загрязнения. Интенсивность этих процессов зависит от форм нахождения элемента в окружающей среде, что повышает актуальность их исследования применительно к речным водам, почвам и донным отложениям.

Цель исследования – на основе данных о содержании и формах нахождения урана

в радиоактивно загрязненных почвах, водах и донных отложениях оценить интенсивность рассеяния и концентрирования радиоактивного элемента в природных комплексах района добычи радия из минерализованных подземных вод (Республика Коми).

Материалы и методы исследования

Пробы почв, загрязненных более 60 лет назад вследствие деятельности радиевого промысла, отбирали на двух участках, ранее занятых его производственными объектами. Первый из них, с подзолистой почвой, рас-

положен в лесу вдали от водотоков и загрязнен отходами древесного угля, содержащего естественные радиоактивные элементы. Второй участок, с аллювиально-дерновой почвой, представлен лугом в междуречье рр. Ухта и Чуть, где сбрасывали минерализованные подземные воды после выделения из них радия.

Почвы отбирали из слоя (0–20 см) методом «конверта», донные отложения – в пунктах отбора воды из слоя ила (0–10 см). Затем пробы высушивали при 25 °С, просеивали через сито 1 мм. Из них последовательно экстрагировали фракции геохимически подвижных соединений: «обменная» (1 моль/дм³ CH₃COONH₄, pH 7); «карбонаты» (1 моль/дм³ CH₃COONH₄ + HNO₃ до pH 5); «полуторные оксиды и гидроксиды» (0,1 моль/дм³ NH₂OH·HCl + 25 % CH₃COOH); «органическое вещество» (30 % H₂O₂ + HNO₃ до pH 2); «аморфные силикаты» (0,2 моль/дм³ NaOH) [1]. Остаток проб после обработки считали фракцией «нерастворимая». Предварительно перед фракционированием из почв дистиллированной водой экстрагировали (перемешивание 24 ч) растворимые в воде соединения урана (фракция «водорастворимая»).

Природные воды отбирали из поверхностной толщи искусственных водоемов на участках (мелиоративная сеть) и с глубины 20–50 см речного потока (р. Ухта) в зоне влияния участков с загрязненными почвами. Исследовали валовое содержание (из пробы объемом 1 дм³) и формы нахождения урана с разной дисперсностью частиц. Для выделения последних образец объемом 5 дм³ последовательно пропускали через фильтры «белая лента» и «Владипор» ФМАЦ 0.45. Рассчитывали долевое распределение урана между крупной взвесью (частицы > 3,5 мкм, дополнительно к валовому содержанию), взвешенным веществом (0,45–3,5 мкм) и раствором без взвесей.

Уран количественно анализировали в пробах люминесцентным методом [2].

Результаты исследования и их обсуждение

В производственных отходах радиевого промысла оставались большие количества радия и урана. Содержание последнего в твердых материалах достигало 0,11 мг/г, что на 2–3 порядка больше средних фоновых значений для почв [3]. О концентрации урана в отработанных подземных водах промысла нет информации. В результате поступления тех или иных радиоактивных

отходов на дневную поверхность участков расположения промысла некоторые почвы в районе оказались загрязнены ураном [4]. Так, в исследованных образцах (табл. 1) концентрации урана были выше в 1,1–70 раз по сравнению с фоновыми почвами района, где содержания радиоактивного элемента понижены или слабо понижены [5].

Таблица 1
Содержание урана в образцах загрязненных почв слоя (0–20 см)

Тип почвы	№ образца	Содержание урана, мкг/г*
Аллювиально-дерновая	1	1,93 ± 0,31
	2	1,50 ± 0,27
	3	0,53 ± 0,11
Подзолистая	4	17,5 ± 3,2
	5	34,9 ± 6,75
	6	4,93 ± 0,89

Примечание: *приведены среднеарифметическое значение и ее стандартная ошибка.

В загрязненной подзолистой почве уран аккумулировался в подстилке и слое 0–20 см [4], преимущественно составленном твердыми радиоактивными отходами. Эта почвенная толща характеризуется слабощелочным-слабокислым водородным показателем (pH = 4,5–7,6), богата фосфором и калием, обменными кальцием и магнием. В верхнем горизонте аллювиально-дерновой почвы валовые концентрации радиоактивного элемента, кислотность и содержание минеральных элементов были заметно меньше.

По результатам экстрагирования урана из почвенных образцов, минимальное его содержание было выявлено во фракциях «водорастворимая», «обменная» и «аморфные силикаты» (рис. 1). В экстрактах геохимически подвижных групп соединений «карбонаты», «полуторные оксиды и гидроксиды», а также «органическое вещество» радиоактивного элемента обнаруживалось больше. Максимальное количество урана было сосредоточено в нерастворимом остатке. В аллювиально-дерновой почве на его долю приходилось 62–92 % валовой концентрации элемента. В случае подзолистой почвы диапазон варьирования этого показателя был шире (21–86 %), по видимому, вследствие неравномерности исходного распределения производственных отходов на территории участка. Таким образом, значительная часть урана в почвенных пробах находилась в геохимически малоподвижном прочносвязанном состоянии.

Заметим, что образцы подзолистой и аллювиально-дерновой почв со сравнительно низким валовым содержанием радиоактивного элемента имели меньшую долю его нерастворимой фракции, а для проб с высокой концентрацией поллютанта были характерны большие количества неэкстрагируемого урана (рис. 2). Высокий коэффициент корреляции ($r = 0,947$ при $p \leq 0,05$) указывает на наличие тесной связи между вышеуказанными показателями.

Доля его легкоподвижных фракций, десорбирующихся водой и растворами ацетата аммония (рН 7 и 5 последовательно), в подзолистой почве была значительнее, в основном за счет фракции «карбонаты». Её средний парциальный вклад в валовое содержание радиоактивного элемента составлял 20,6%, в аллювиально-дерновой почве – 3,7%. Маловероятно, особенно с учетом слабокислого-слабощелочного водородного показателя подзолистой почвы и её насыщенности обменными формами

элементов щелочноземельной группы [3, 5], что уран соосаждается и непосредственно связывается карбонатами макроэлементов. Скорее всего, он включается в структуры глинистых минералов, которые в кислых средах могут быть частично дестабилизированы, но сохраняют способность активно участвовать в процессах ионного обмена. Возможно соосаждение урана с фосфатами кальция, имеющими более низкую растворимость ($ПР Ca_3(PO_4)_2 = 2 \times 10^{-58}$, $ПР Ca_3(PO_4)OH = 2 \times 10^{-29}$, $ПР CaCO_3 = 2 \times 10^{-9}$) и большую устойчивость при кислых средах, чем карбонаты [6, 7]. Судя по среднему содержанию радиоактивного элемента во фракции, выделенной обработкой почвенных образцов перекисью водорода (подзолистая почва – 18,6, аллювиально-дерновая – 16,3%), сильное влияние на геохимическую подвижность урана оказывали природные органические соединения, что подтверждает известные закономерности [8].

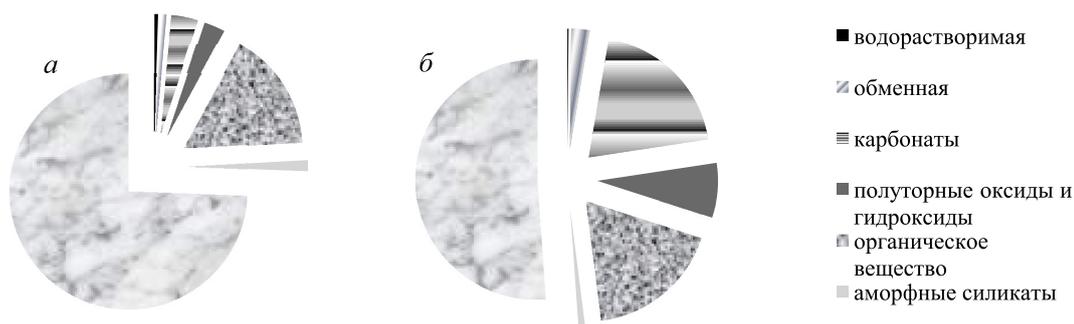


Рис. 1. Доли форм нахождения урана в аллювиально-дерновой (а) и подзолистой (б) почвах (% в среднем от валового содержания элемента)

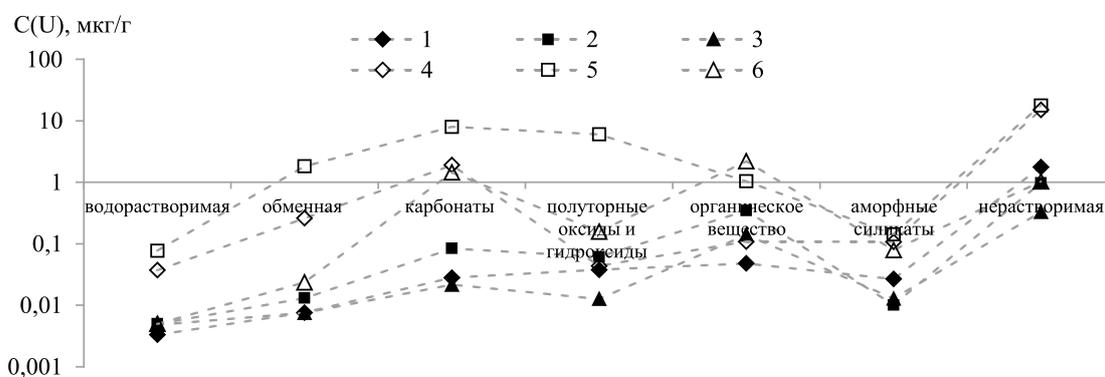


Рис. 2. Содержание различных форм нахождения U в образцах аллювиально-дерновой (1–3) и подзолистой (4–6) почв, загрязненных отходами производства радия

Таблица 2

Содержание урана в поверхностных водах и донных осадках

Номер образца	Описание места отбора	Валовое содержание урана*	
		вода, мкг/дм ³	донные отложения, мкг/г
1	Участок с аллювиально-дерновой почвой, мелиоративная сеть	0,13 ± 0,03	1,14 ± 0,24
2	Участок с подзолистой почвой, мелиоративная сеть	0,37 ± 0,05	нет данных
3	Р. Ухта ниже стока мелиоративной сети участка с аллювиально-дерновой почвой	0,13 ± 0,06	0,42 ± 0,07
4	Р. Ухта на 150 м выше стоков участка с аллювиально-дерновой почвой	0,15 ± 0,02	0,41 ± 0,08
5	15 км акватория в зоне влияния бывших объектов промысла	0,12 ± 0,02	0,41 ± 0,08
6	Р. Ухта выше зоны влияния бывших объектов промысла	0,10 ± 0,05	0,45 ± 0,07

Примечание: *среднее и среднеквадратичное отклонение; в каждом случае количество образцов не менее 4.

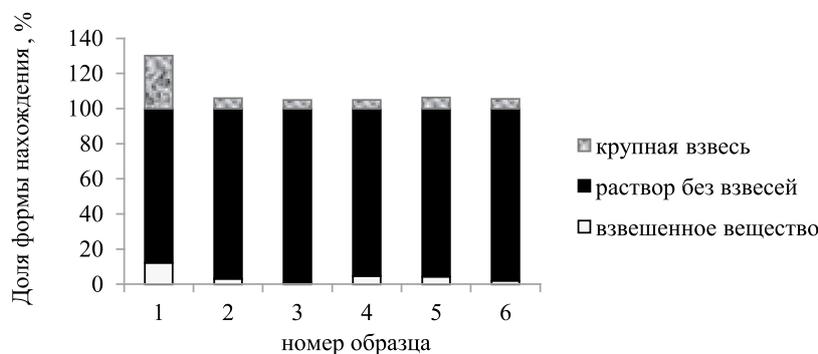


Рис. 3. Формы нахождения урана в поверхностных водах (% от валового содержания)

При значительной доле экстрагируемого урана (около 40% в подзолистой и 20% в аллювиально-дерновой почве) интенсивность его рассеяния с поверхностными водами загрязненных участков в гидрографическую сеть невелика (табл. 2), поскольку содержания радиоактивного элемента и в водах, и в донных отложениях р. Ухта в зоне влияния промысла достоверно не отличаются от соответствующих фоновых показателей. Однако в пределах участков загрязнения горизонтальная миграция урана, сопровождающаяся размыванием границ зон с высокой и низкой концентрацией урана в почве, отмечается. Об этом свидетельствуют сравнительно высокие концентрации радиоактивного элемента в воде мелиоративной сети участка с подзолистой почвой (образец 2) и повышенное содержание урана в донных отложениях на лугу с аллювиально-дерновой почвой (образец 1).

Исследование форм нахождения урана в водах (рис. 3) показало, что он преимущественно мигрирует с растворимой компо-

нентой исследованных поверхностных вод. Транспорт радиоактивного элемента со взвешенным веществом имеет подчиненный характер (до 15%) и зависит от pH вод (-0,80) и концентрации ионов железа в них (0,96). Крупной взвесью переносится дополнительно менее 30% валового содержания урана.

Наибольшая доля урана во взвесах была свойственна водам мелиоративной сети участка с аллювиально-дерновой почвой (образец 1), чем объясняются высокие концентрации урана в сопряженных донных отложениях (табл. 2). Несмотря на наблюдающееся отличие в содержании радиоактивного элемента, его долевое распределение между разными формами нахождения в донных отложениях сходно для образцов из речной акватории и мелиоративной сети участка с загрязненной аллювиально-дерновой почвой (рис. 4). Для всех илов характерно, что доля неэкстрагируемого урана среди всех форм нахождения наибольшая. Она варьируется от 74 до 85% валового содержания радиоактивного элемента в отложениях.

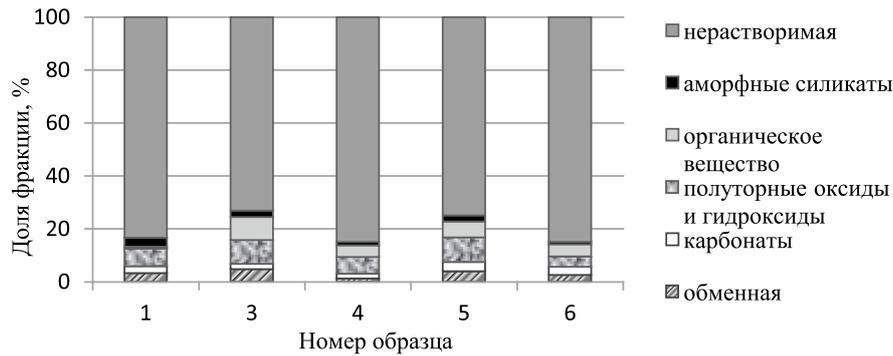


Рис. 4. Формы нахождения урана в донных отложениях (% от валового содержания)

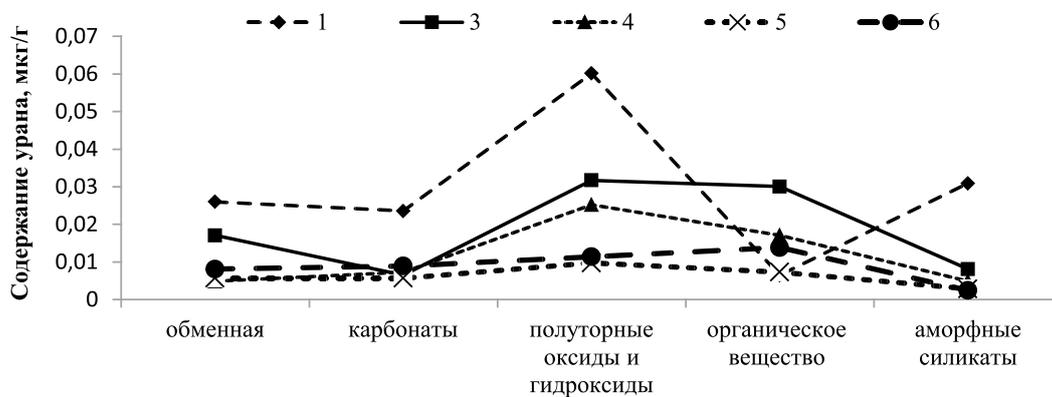


Рис. 5. Подвижные формы нахождения урана в донных отложениях (образцы 1, 3–6)

При сопоставлении концентраций урана в подвижных формах нахождения среди донных отложений импактной, фоновой частей реки и мелиоративной системы радиоактивно загрязненной территории можно наблюдать заметные отличия (рис. 5). Так, в фоновых илах концентрации урана в разных группах соединений близки между собой с небольшим преимуществом фракции «органическое вещество». В речных донных отложениях зоны влияния территории радиоактивного загрязнения максимальные концентрации имеет уран фракций «полуторные оксиды и гидроксиды» и «органическое вещество».

В свою очередь, для донных отложений мелиоративной системы на участке с аллювиально-дерновой почвой (образец 1) характерно концентрирование урана в составе фракций «полуторные оксиды и гидроксиды», что хорошо увязывается с пойменным типом территории, характеризующимся приток паводковыми водами условно «чистых» от радионуклидов взвесей, содержащих гидроксиды железа и марганца. Не-

большое повышение концентрации урана выявлено во фракции «аморфные силикаты», выделенной из этой пробы. В речном иле в устье стока из этой дренажной сети (образец 3) сброс растворенного урана происходит путем его ассоциации с органическим веществом, что обнаруживается по увеличению содержания радиоактивного элемента в соответствующей фракции.

Заключение

Интенсивность рассеяния и вторичного концентрирования урана в природных комплексах зоны влияния территорий, радиоактивное загрязнение которых обусловлено промышленной деятельностью, зависит от форм нахождения радиоактивного элемента в окружающей среде. На основе их исследования методом фильтрации поверхностных вод, химического фракционирования почв и донных отложений из района нефункционирующего предприятия по добыче радия из подземных вод можно подытожить следующее:

1. Основная доля урана в загрязненных аллювиально-дерновой и подзолистой по-

чвах района находится в малоподвижной фракции «нерастворимая», что определяет низкую интенсивность рассеяния элемента с поверхностными водами и его слабое концентрирование в донных отложениях исследуемой акватории. Минимальное содержание урана выявлено во фракциях «водорастворимая», «обменная» и «аморфные силикаты». Большое влияние на геохимическую подвижность урана оказывают природные органические соединения, что отмечается по высокому содержанию элемента во фракции «органическое вещество» (подзолистая почва – 18,6, аллювиально-дерновая – 16,3% от валовой концентрации).

2. Содержания радиоактивного элемента в поверхностных водах и донных отложениях речной системы в зоне влияния промысла не отличаются от фоновых показателей. На участках загрязнения отмечена горизонтальная миграция урана, о чем свидетельствуют его высокие концентрации в воде и донных отложениях мелиоративных сетей.

3. Вне зависимости от места пробоотбора уран преимущественно мигрирует с растворимой компонентой природных поверхностных вод. Его транспорт со взвешенным веществом имеет подчиненный характер (до 15%) и зависит от pH (–0,80) и концентрации ионов железа в водах (0,96). Крупной взвесью переносится дополнительно менее 30% урана.

4. Для всех донных отложений (речных и на участке с аллювиально-дерновой почвой) характерно преобладание неэкстрагируемого урана (от 74 до 85% валового содержания). В фоновых илах концентрации урана в подвижных формах нахождения близки между собой, в речных донных отложениях зоны влияния радиоактивного загрязнения максимальные содержания имеет уран фракций «полоторные оксиды и гидроксиды» и «органическое вещество».

Работа выполнена в рамках Госзадания ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН № ГР АААА-А18-118011190102-7.

Список литературы / References

1. Bondareva L. The relationship of mineral and geochemical composition to artificial radionuclide partitioning in Yenisei River sediments downstream from Krasnoyarsk. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2012. Vol. 184. № 6. P. 3831–3847. DOI: 10.1007/s10661-011-2227-z.

2. Добролюбовская Т.С. Люминесцентный метод // Аналитическая химия урана. М.: Наука, 1962. С. 143–165.

Dobrolubskaja T.S. Luminescent method // Analytical chemistry of uranium. М.: Nauka, 1962. P. 143–165 (in Russian).

3. Рачкова Н.Г., Шапошникова Л.М. Аккумуляция урана и радия-226 водными и наземными мхами в зоне влияния бывших объектов по добыче радия // Современные проблемы науки и образования. 2017. № 3. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=26468> (дата обращения: 24.09.2019).

Rachkova N.G., Shaposhnikova L.M. Uranium and radium-226 accumulation by aquatic and terrestrial mosses in impact zone of the former radium production objects // Modern problems of science and education. 2017. № 3. [Electronic resource]. URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=26468> (date of access: 24.09.2019) (in Russian).

4. Шапошникова Л.М., Шуктомова И.И. Особенности распределения урана, тория и радия в профиле техноподзолистой почвы // Успехи современного естествознания. 2016. № 6. С. 48–52.

Shaposhnikova L.M., Shuktomova I.I. Distribution of uranium, thorium and radium in the profile of technogenic podzolic // Advances in current natural sciences. 2016. № 6. P. 48–52 (in Russian).

5. Носкова Л.М. Динамика миграции урана, радия и тория в компонентах экосистем, нарушенных в результате радиевого производства: дис. ... канд. биол. наук. Сыктывкар, 2010. 166 с.

Noskova L.M. The migration dynamics of uranium, radium and thorium in the components of ecosystems disturbed as a result of radium production: dis. ... kand. biol. nauk. Syktyvkar, 2010. 166 p. (in Russian).

6. Newsome L., Morris K., Lloyd J.R. The biochemistry and bioremediation of uranium and other priority radionuclides. *Chemical geology*. 2014. Vol. 363. P. 164–184. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2013.10.034.

7. Путилина В.С., Галицкая И.В., Юганова Т.И. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжёлыми металлами и радиоактивными элементами. Уран // Экология. Серия аналитических обзоров мировой литературы. 2014. № 103. С. 1–127.

Putilina V.S., Galitskaya I.V., Yuganova T.I. Sorption processes in contamination of groundwater with heavy metals and radioactive elements. *Uranium // Ecology. A series of analytical reviews of world literature*. 2014. № 103. P. 1–127 (in Russian).

8. Bednar A.J., Medina V.F., Ulmer-Scholle D.S., Frey B.A., Johnson B.L., Brostoff W.N., Larson S.L. Effects of organic matter on the distribution of uranium in soil and plant matrices. *Chemosphere*. 2007. Vol. 70. № 2. P. 237–247. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.032.