

## ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВ МЕХАНИЧЕСКОЙ И РЕАГЕНТНОЙ ДЕЗАКТИВАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИЕМ ПОЧВ В РЕСПУБЛИКЕ КОМИ

Рачкова Н.Г., Шапошникова Л.М.

*Институт биологии ФГБУН Федеральный исследовательский центр  
«Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук»,  
Сыктывкар, e-mail: nata.rachkova67@mail.ru*

Изучены перспективы применения сепарации почвенных механических фракций (размер частиц 1–0,25 мм, 0,25–0,1 мм и меньше 0,1 мм), а также использования реagentных методов с целью дезактивации загрязненных радием-226 аллювиальных и подзолистых почв в Республике Коми. Экстракция реagentами (последовательно: дистиллированная вода; 1 моль/л ацетата аммония; 1 моль/л ацетата аммония (pH 5); 30% раствор пероксида водорода (pH 2); 0,1 моль/л гидрохлорида гидроксиламина в 25%-ной уксусной кислоте; 0,2 моль/л гидроксида натрия) показала, что радионуклид в слое исследованных почв 0–40 см в основном депонирован в почвенном поглощающем комплексе. Суммарно от 32,3 до 76,5% радия-226 не экстрагируется из почвы использованными реagentами и извлекается только в сильноокислые растворы. В то же время заметная доля радионуклида (от 23 до 67% его активности) может быть вытеснена из почвы экстрагентами, имеющими нейтральный и слабощелочной pH. Установлено также, что механическая фракция почвы с размером частиц меньше 0,1 мм характеризуется максимальной удельной активностью радия-226, достигающей 64 Бк/г. В этой фракции содержание радионуклида до 16 раз превышает таковое в крупнодисперсной части почв (1–0,25 мм) и до 7 раз превосходит удельную активность нефракционированной почвы. Сделано заключение о возможности частичной дезактивации исследованных почв путем сепарации почвенных частиц с размером меньше 1 мм и реagentными методами с использованием для экстракции радия-226 разбавленных растворов кислот, солей алюминия и железа.

**Ключевые слова:** почва, радий-226, дезактивация, удельная активность, формы нахождения, механическая фракция

## EVALUATION OF PERSPECTIVES FOR MECHANICAL AND REAGENT DEACTIVATION OF SOIL CONTAMINATED WITH RADIUM IN THE KOMI REPUBLIC

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 prospects for use of separation of soil fractions with particle size (1–0,25 mm), (0,25–0,1 mm) and less than 0,1 mm, as well as use of reagent methods to decontaminate alluvial and podzolic soils contaminated of radium-226 in the Komi Republic were studied. Extraction with reagents (in sequence: distilled water; 1 mol/l ammonium acetate; 1 mol/l ammonium acetate (pH 5); 30% hydrogen peroxide solution (pH 2); 0,1 mol/l hydroxylamine hydrochloride in 25% acetic acid; 0,2 mol/l sodium hydroxide) showed that radionuclide in (0–40 cm) soil layer was deposited in soil absorbing complex. In total, from 32,3 to 76,5% of the radium is not extracted by the reagents used and is extracted only into strongly acidic solutions. At the same time, a significant proportion of radium activity (from 23 to 67%) can be displaced by extractants with neutral and slightly acidic pH. The soil mechanical fraction with a particle size of less than 0,1 mm is characterized by maximum specific activity of radium-226, reaching 64 Bq/g. In this fraction, the content of the radionuclide is up to 16 times higher than that in the coarsely dispersed part of the soil (1–0,25 mm) and up to 7 times higher than activity of unfractionated soil. A conclusion was made about the possibility of partial decontamination of soils by separating of particles with a size of less than 1 mm and using for radium-226 extraction with dilute acid solutions, aluminum and iron salts.

**Keywords:** soil, radium-226, deactivation, specific activity, forms of occurrence, mechanical fraction

Актуальность работы обусловлена недостаточной разработкой научно-методических основ дезактивации почв и защиты природных экосистем от влияния радиоактивных загрязнений [1–3]. Практический аспект исследований определен необходимостью обеспечения радиозэкологической безопасности регионов России, промышленный сектор которых включает радиохимические производства, добычу органического топлива, редких и цветных металлов.

Цель исследования – изучение закономерностей дезактивации почв Республики Коми, загрязненных радием-226, с применением физических и химических методов.

### Материалы и методы исследования

Почвы отбирали в июле 2020 г. в северотаежной подзоне Республики Коми (Ухтинский район) на территориях, где с 1931 по 1956 г. добывали радий из подземных вод нефтяных месторождений.

**Таблица 1**

Краткое описание почвенных образцов в районе радиоактивного загрязнения

№ участка	Географические координаты крайних точек на участке	№ образцов	Описание места отбора
1	63°31'37.0"сш 53°26'05.0"вд 63°31'41.0" сш 53°26'08.0" вд 63°31'59.0" сш 53°26'18.0" вд	1, 2, 3, 4 5, 6, 7	Аллювиально-дерновая почва, рекреационная зона в районе, на поверхности до 1100 мкР/ч
2	63°29'40.5" сш 53°25'32.8" вд 63°29'39.0" сш 53°25'21.9" вд 63°29'36.8" сш 53°25'32.3" вд	8, 9, 10	Эмбриозем на аллювиально-дерновой почве, селитебная зона в районе, на поверхности до 1100 мкР/ч
3	63°30'04.11" сш 53°24'49.41" вд 63°30'07.19" сш 53°24'59.54" вд 63°30'11.0 « сш 53°25'04.17" вд	11, 12, 13, 14	Эмбриозем на подзоле иллювиально-железистом, селитебная зона в районе, на поверхности до 100 мкР/ч
4	63°28'30.15" сш 53°27'51.89" вд 63°28'30.10" сш 53°27'57.37" вд 63°28'24.29" сш 53°27'57.40" вд	15	Подзол иллювиально-железистый, рекреационная зона в районе, на поверхности до 1000 мкР/ч

По составу они являлись бессульфатными хлоридно-натриевыми кальциевыми растворами. Разлив на земной поверхности этих вод и жидких производственных отходов с повышенным содержанием радионуклида обусловил неравномерное по площади и профилю почв радиоактивное загрязнение на участках бывших химических заводов. Район их расположения приурочен к северо-восточному склону Южного Тимана, вблизи его перехода в Печорскую депрессию. На локализациях загрязнения радиационный фон варьируется от 30 до 1100 мкР/ч. Были исследованы почвы четырех таких участков площадью до 2 га (табл. 1). Характерные для них почвы представлены подзолами иллювиально-железистыми и почвами аллювиального типа. Структура почв сильно нарушена техногенной деятельностью.

Содержание радия-226 в загрязненных почвах района достигает 120 Бк/г [4], что до 12 раз выше норматива минимально значимой удельной активности радия-226 (УА) [5]. Загрязнены в основном верхние горизонты почв глубиной до 40 см, поэтому для исследования отбирали образцы из этого слоя. Пробы очищали от камней и корней, затем изучали формы нахождения радия-226 и вклад механических фракций почвы в уровень ее радиоактивности.

Для этого отобранные почвенные образцы предварительно взвешивали и последовательно просеивали через металлические сита 1; 0,25 и 0,1 мм. Полученные механические фракции почвы с размерами частиц (1–0,25 мм), (0,25–0,1 мм) и «меньше 0,1 мм» взвешивали, рассчитывали их долю в почвенной массе. Формы нахождения радия в почве изучали методом экстрагирования (последовательно: дистилли-

рованная вода, 1 моль/л ацетата аммония с рН 7 и 5, 0,1 моль/л гидрохлорида гидроксилamina в 25%-ной уксусной кислоте, 30% пероксид водорода (рН 2), 0,2 моль/л гидроксида натрия) [4] на примере образцов, нефракционированных по механическому составу. Соотношение массы почвы и объема экстрагента – 1:10, время контакта фаз – 24 ч, за исключением экстракции дистиллированной водой (1 ч). Остатки почвы после экстрагирования считали формой нахождения «нерастворимая». Рассчитывали долю (%) форм нахождения в валовой УА радия-226. Содержание радионуклида в образцах определяли в аккредитованной лаборатории миграции радионуклидов и радиохимии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (аттестат РОСС RU.0001.21РК70) прямым измерением на гамма-спектрометре [6].

#### Результаты исследования и их обсуждение

УА радия-226 в 15 образцах загрязненных подзолов и аллювиально-дерновых почв, отобранных в районе исследования, достигали значений, которые в несколько тысяч раз больше фоновых показателей для почв Республики Коми (9–13 мБк/г [7]) (рис. 1). УА радия-226 в образцах 1–4 аллювиально-дерновой почвы, взятых для изучения форм нахождения радионуклида, составила от 0,6 до 8,3 Бк/г. Результаты экстрагирования показали (табл. 2), что по относительному содержанию радия-226 среди экстрактов, которым соответствовали формы нахождения «водорастворимая», «обменные», «карбонаты», «полуторные оксиды и гидроксиды», «органическое вещество», «аморфные силикаты», доминируют фракции «обменные», «карбонаты» и «полуторные оксиды и гидроксиды».

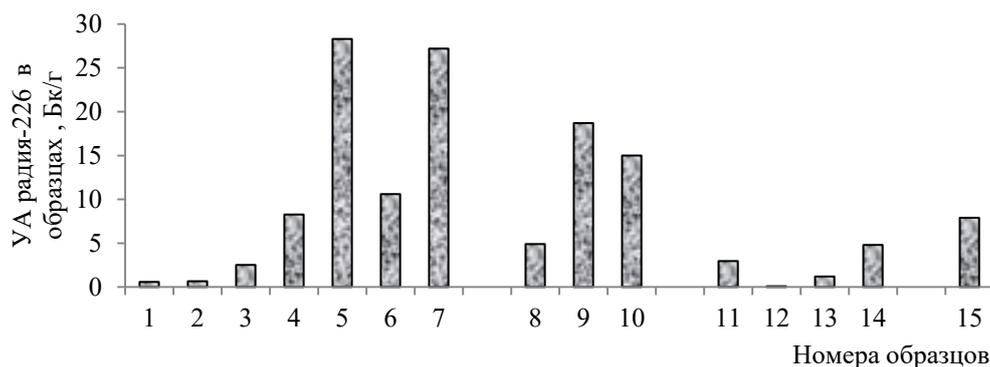


Рис. 1. Валовая УА радия-226 в образцах 1–15, Бк/г почвы

Таблица 2

Формы нахождения радия-226 в загрязненной аллювиально-дерновой почве района

№ образца	Доля форм нахождения радионуклида, % от его валовой УА в почве						
	водорастворимая	обменная	карбонаты	полуторные оксиды и гидроксиды	органическая	аморфные силикаты	нерастворимая
1	0,7	41,4	25,6	20,5	3,6	0,4	7,8
2	0,5	20,6	26,6	15,8	5,6	1,3	29,6
3	0,1	14,4	9,0	20,0	6,0	0,3	50,2
4	не обнаружено	5,3	18,5	5,3	1,4	0,1	69,4

Суммарная доля радия в формах нахождения, экстрагируемых нейтральными и слабокислыми экстрагентами («водорастворимая», «обменные», «карбонаты»), составила от 23 до 67% его валовой УА в почве, что свидетельствует о возможности ее частичной дезактивации методами, сохраняющими почвенное плодородие, в частности путем создания геохимических барьеров из ионообменных материалов или применения элюентов, содержащих обменные катионы с большей вытеснительной способностью по сравнению с радием. Данные о 4-кратном снижении УА грунтов со сходным уровнем радиоактивности после проведения реагентной дезактивации растворами солей железа и алюминия имеются в литературе [1, 2]. Формы нахождения «водорастворимая», «обменные», «карбонаты» характеризовались существенной вариабельностью относительного содержания радия. По-видимому, она связана с зависимостью его подвижности в почвах от валовой УА [4] и с высокой интенсивностью трансформации отдельных групп соединений радионуклида в почве. Доля водорастворимых форм радия-226 во всех образцах была минимальна и изменялась от 0,1 до 0,7%. В то же время относитель-

ное содержание форм нахождения «обменные» при близких уровнях радиоактивного загрязнения почв (образцы 1 и 2) отличалось в два раза и было значительным (соответственно 20,6 и 41,4% валовой УА радионуклида). Такая высокая вариабельность показателей может объясняться функциональной связью изменения форм нахождения радия и других щелочноземельных элементов, являющихся активными участниками и маркерами почвообразовательных процессов. Это подтверждено данными литературы [8–10] и основано на аналогии химических свойств элементов одной группы Периодической системы. Так, в работе [8] показано влияние содержания поглощенных катионов кальция и магния на распределение радия в профиле аллювиально-дерновой почвы исследуемого района. Сходная зависимость выявлена для случаев загрязнения радием-226 таежной подзолистой почвы [9], в профиле которой дифференциация радионуклида контролируется распределением соединений кальция, а подвижность – определяется взаимодействием соединений железа и кальция.

Заметим, что в исследуемых нами загрязненных почвах форма нахождения «полуторные оксиды и гидроксиды», экс-

трагируемая уксуснокислыми растворами гидрохлорида гидроксиламина, также вносила существенный вклад в геохимическую подвижность и валовую УА радия-226. Доля этой формы нахождения в разных образцах составила 5,3–20,5% от валового содержания радионуклида (табл. 2). Анализ целостной картины распределения радия-226 по формам нахождения в исследованных грунтах свидетельствовал, что как минимум одна треть его содержания (32,3–76,5%) находится в почве в виде соединений, трудно экстрагируемых и неэкстрагируемых из почвенного поглощающего комплекса. Суммарная доля этих форм нахождения в случае трех из четырех исследованных образцов насчитывает более половины содержания радионуклида. Без применения агрессивных реагентов очистка почвы от этой компоненты радиоактивного загрязнения невозможна, что доказывается, в частности, низкой результативностью применения некоторых механических способов дезактивации подобных почв [4]. К их эффективной очистке может привести растворение трудно экстрагируемой и неэкстрагируемой компонент содержания радионуклида, например, в результате обработки загрязненного грунта в фильтрационном режиме и при нагревании раствором 1–2 моль/л азотной кислоты [1]. Однако подобные подходы вряд ли оправданы с экологической точки зрения: теряется плодородие почв, образуются большие объемы вторичных радиоактивных материалов с сильноокислым рН.

Рациональнее, на наш взгляд, снижение уровня радиоактивности почвы путем отделения ее механических фракций с высокой УА радия-226. Для 11 почвенных образцов (подзол иллювиально-железистый и иллювиально-дерновая почва) из разных

локализаций радиоактивного загрязнения, отобранных нами для выполнения этой задачи, была установлена валовая УА радия-226 от 0,09 до 28,3 Бк/г. Согласно полученным данным (рис. 2), во всех случаях максимальная УА радия-226 была характерна для фракции почвы с размером частиц меньше 0,1 мм, что может быть связано с их большой удельной площадью поверхности и с содержанием в них минералов, способных к межпакетной сорбции катионов. В случае образца 10 (участок 2) УА радионуклида в этой механической фракции иллювиально-дерновой почвы достигала максимального значения (64 Бк/г), которое превышало содержание радионуклида во фракции 1–0,25 мм в 16 раз. Данная локализация радиоактивного загрязнения (образцы 8–10) характеризовалась наибольшей среди других участков средней УА радия-226 во фракции «меньше 0,1 мм» (48 Бк/г). В некоторых случаях (образец 8) УА радия-226 в ней до 7 раз превышала валовую УА радионуклида в нефракционированной по механическому составу пробе. Крупнодисперсная (1–0,25 мм) фракция исследованных почвенных образцов в основном имела самое низкое содержание радионуклида. Аналогичным образом радий-226 был распределен в почвах других локализаций, за исключением проб 5, 6 и 8, в которых его УА во фракции 1–0,25 мм незначительно превышала таковую в 0,25–0,1 мм.

Для эффективной дезактивации почвы путем сепарации некоторых ее механических фракций важен как уровень их радиоактивности, так и доля отделяемых частиц в почвенной массе. Согласно полученным данным, для мелкодисперсной фракции она варьировала в случае разных образцов от 2 до 35%, достигая максимальных значений в случае пробы 15 с почвой, классифицируемой как подзол иллювиально-железистый (рис. 3).

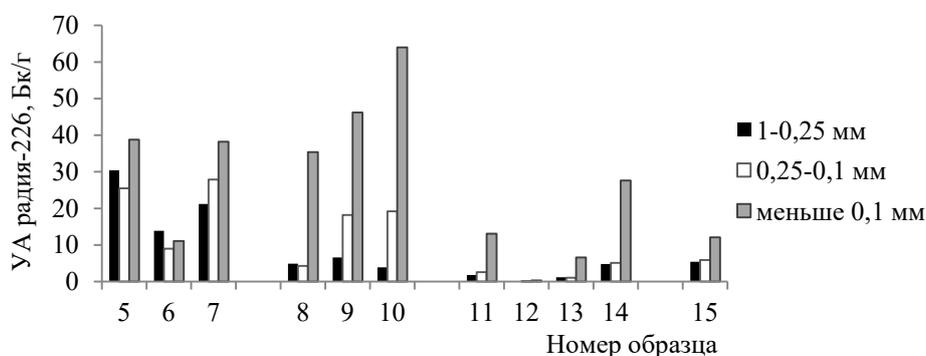


Рис. 2. УА радия-226 в механических фракциях почв, Бк/г

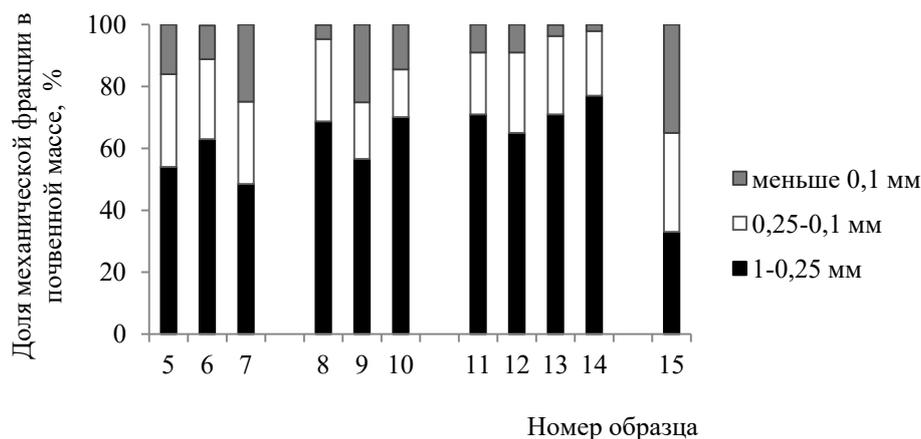


Рис. 3. Доля механических фракций в почвенной массе, %

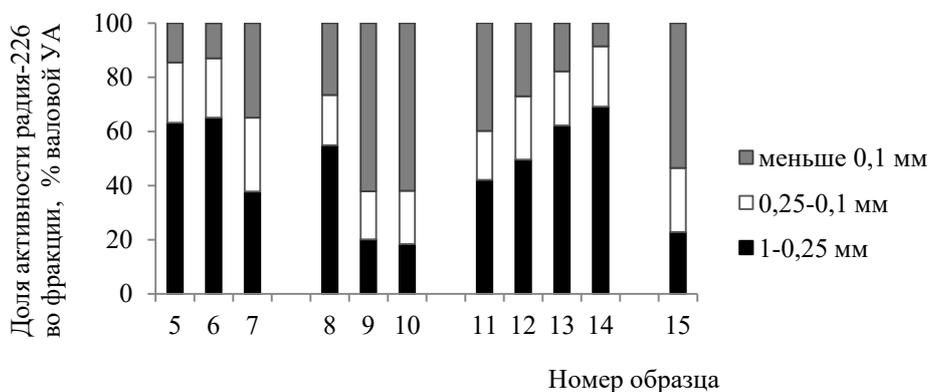


Рис. 4. Вклад механических фракций почвы в валовую УА радия-226 (с учетом доли фракции в почвенной массе), %.

Для других грунтов доля фракции в почвенной массе не превышала 25%. Для локализации радиоактивного загрязнения в селитебной зоне района с грунтами, образованными также на подзоле (образцы 11–14), было установлено самое низкое содержание фракции «меньше 0,1 мм» (в среднем 5,9%). Здесь в почвенную массу существенный вклад вносила крупнодисперсная фракция почвы (1–0,25 мм), средняя доля которой в почвенной массе отвечала 71%. Различия механического состава почв со сходными условиями почвообразования, по-видимому, объясняются влиянием факторов техногенного характера.

Если в дальнейшем при оценке вклада выделенных механических фракций в уровень загрязнения почвы радием-226 учесть их долю в почвенной массе, то оказывается, что в сегменте частиц «меньше 0,1 мм» сосредоточено от 8,6 до 62,1% активности

радионуклида (рис. 4). Содержание радия-226 сильно отличалось не только для проб с разных локализаций, но и для образцов с одной производственной площадки. То же самое было свойственно фракции 1–0,25 мм (18,4–69,2%). В то же время вклад фракции частиц среднего размера (0,25–0,1 мм) в УА радия-226 в почве варьировал сравнительно слабо (18–27%).

В любом случае доля УА радия-226 во фракции «меньше 0,1 мм» во всех исследованных образцах была значительна. В среднем в образцах двух локализаций (участки 1 и 3) она содержала более 20% активности радия-226 (20,8 и 23,4% соответственно), а в пробах двух других производственных площадок (участки 2 и 4) – свыше 50% активности радионуклида (50,2 и 53,5%). В отношении образцов 9, 10 и 15 за счет сепарации фракции почвы «меньше 0,1 мм» возможно снижение содержания радия на 53,5–62,1%.

### Выводы

1. В лабораторном эксперименте изучены перспективы применения сепарации почвенных механических фракций, а также использования реagentных методов с целью дезактивации от радия-226 аллювиальных и подзолистых почв некоторых локальных радиоактивно-загрязненных участков в северотаежной подзоне Республики Коми.

2. Установлено, что в слое почв (0–40 см) с УА до 28,3 Бк/г радионуклид преимущественно депонирован в фиксированных и геохимически малоподвижных формах нахождения. Не экстрагируется из исследованных почв и извлекается в сильноокислые среды в сумме не менее одной трети содержания радия-226. В 75 % случаев доля этих форм нахождения составляет свыше половины от валовой УА радионуклида в почве.

3. Заметная часть активности радия-226 (от 23 до 67% его валовой УА) из почв разных локализаций может быть извлечена экстрагентами с нейтральным и слабокислым рН, что позволяет прогнозировать высокую эффективность дезактивации почв щадящими методами с сохранением почвенного плодородия, в частности путем применения элюентов, содержащих обменные катионы железа и алюминия.

4. Для уменьшения уровня радиоактивности исследованных почв целесообразно предварительно отделить ее механическую фракцию с размерами частиц меньше 0,1 мм. В условиях эксперимента она характеризовалась максимальной УА радия-226 (64 Бк/г). Относительное содержание радионуклида в ней превышало до 16 раз таковое в крупнодисперсной части почвы (1–0,25 мм) и до 7 раз – в почве, не фракционированной по размеру частиц. В образцах с двух загрязненных участков фракция содержала в среднем свыше 20%, а в пробах двух других производственных площадок – 50% валовой УА радионуклида в почвах.

5. Относительные содержания радия-226 в сегменте частиц меньше 0,1 мм значительно отличаются для разных проб, что обусловлено влиянием техногенных факторов на почвы.

*Исследования выполнены в рамках государственного задания Института биологии Коми НЦ УрО РАН с частичной поддержкой гранта РФФИ и Правительства Республики Коми № 20-45-110009.*

### Список литературы

1. Склифасовская Ю.Г. Физико-химическое обособление реagentной дезактивации грунтов, загрязненных  $\alpha$ -излучателями. автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2012. 27 с.
2. Sklifasovskaja J.G., Nikolayevskii V.B., Prozorov L.B. Reagent treatment of  $^{226}\text{Ra}$ -contaminated soils in the dynamic mode. Radiochemistry. 2009. Vol. 51. No. 4. P. 418–421. DOI: 10.1134/S1066362209040183.
3. Никулина У.С., Чижевская С.В. Отечественный опыт очистки почвогрунтов от техногенных радионуклидов // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. XXIX. № 6. С. 93–94.
4. Rachkova N.G., Shaposhnikova L.M. Speciation of radium-226 in the components of terrestrial and aqueous northern taiga ecosystems in a former radium production site. Geochemistry International. 2020. Vol. 58. No. 6. P. 719–728. DOI: 10.31857/S0016752520050106.
5. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009): Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.
6. Методика измерения активности радионуклидов с использованием сцинтилляционного гамма-спектрометра с программным обеспечением «Прогресс» (Свидетельство об аттестации МВИ № 40090.3Н700 от 22.12.2003).
7. Beznosikov V.A., Lodygin E.D., Shuktomova I.I. Artificial and natural radionuclides in soils of the southern and middle taiga zones of Komi republic. Eurasian Soil Science. 2017. Vol. 50. No. 7. P. 814–819. DOI: 10.1134/S1064229317050039.
8. Shaposhnikova L.M. Phytoabsorption of radium-226 from technogenically contaminated soils by the example of *Chamaenerion angustifolium*, *Lathirus pratensis* and *L. vernus*. Theoretical and Applied Ecology. 2018. No. 4. P. 53–60. DOI: 10.25750/1995-4301-2018-4-053-060.
9. Рачкова Н.Г., Шапошникова Л.М. Моделирование подвижности радия-226 по данным его профильного распределения в загрязненной подзолистой почве // Успехи современного естествознания. 2021. № 10. С. 69–74. DOI: 10.17513/use.37700.
10. Шутов В.Н. Ионный обмен и миграция щелочно-земельных элементов в системе почва – растение: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Л., 1982. 24 с.