

УДК 621.039.3

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ДОННЫХ ОСАДКАХ В-17 ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ОБЪЕДИНЕНИЯ «МАЯК»

О.А. Кангина^{1*}, Н.В. Кузьменкова^{1,2}, А.К. Рожкова^{1,2}, Е.А. Пряхин³

(¹кафедра радиохимии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова; ²Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН; ³Челябинский Институт Радиационной медицины; *e-mail: kangina1998@mail.ru)

Определены формы нахождения ^{234,238}U в донных осадках водоема В-17 Производственного Объединения «Маяк». Изотопы урана были обнаружены во всех фракциях проведенного последовательного выщелачивания. Максимальное содержание обнаружено во фракции, связанной с карбонатами (29–33%). В условиях водоема В-17 ПО «Маяк» уран может вымываться из донных осадков поверхностными водами. Можно предполагать, что основным механизмом миграции радионуклида будет ионный транспорт карбонатных комплексов.

Ключевые слова: ПО «Маяк», ^{234,238}U, последовательное выщелачивание, донные осадки.

Уран – один из самых распространенных радионуклидов в почвах, донных отложениях и подземных водах [1]. Одной из глобальных проблем, связанных с экологической безопасностью, является поведение урана, полученного при добыче, измельчении и изотопном обогащении на предприятиях ядерно-топливного цикла. Например, авария и удаление отходов в близлежащие водоемы на ПО «Маяк» (Россия) или загрязнение на Хэнфордском комплексе (штат Вашингтон, США) привели к значимому загрязнению окружающей среды радионуклидами, в том числе ураном. В окружающей среде основные проблемы могут быть связаны с возможностью присутствия урана в водонасыщенной области почв, откуда U может просочиться в грунтовые воды и загрязнить их [2]. Грунтовые воды, обладая высокой подвижностью, способны переносить растворимые комплексы урана, что определяет одну из основных проблем, связанных с экологической безопасностью [1].

Уран является одним из важных радионуклидов, для которого нужно отслеживать формы нахождения. Степень окисления меняется от +2 до +6, но более характерными считаются значения +4 и +6. В водных растворах уран встречается в основном в шестивалентном состоянии в виде катиона UO_2^{+2} [3].

ФГУП Производственное объединение (ПО) «Маяк» – одно из ведущих предприятий атомной промышленности России, расположенное в Челябинской области. Оно образовано в конце 1940-х годов для производства плутония. С са-

мого начала работы предприятия значительная часть средне- и низкоактивных жидких отходов удаляется в близлежащие промышленные водоемы для их дальнейшего хранения. В настоящее время эксплуатируются восемь таких водоемов, объединенных в «Теченский каскад водоемов» (ТКВ) [4]. На данный момент разрабатывается концепция ликвидации акватории водоема В-17, предполагается, что все работы будут завершены к 2025 г. [5].

Транспорт урана сложен и может включать в себя образование осадочных соединений и поверхностных комплексов на минералах, которые могут изменять свойства под действием состава и рН водной среды [6–9]. Важной особенностью участков подземных вод является наличие большого количества кислорода [10]. Установлено, что уран в донных осадках водоемов Хэнфордского комплекса находится в виде катиона уранила (UO_2^{2+}), хорошо растворимого и подвижного в системе подземных вод и в водонасыщенной области почв, вместе с этим адсорбция урана на частицах донных осадков подавляет наличие поровых вод с низким содержанием оксидов железа и марганца [11–14]. Предполагается [15–18], что на поведение урана в донных осадках может влиять накопление воды с растворенными в ней комплексами или мобилизация загрязненных веществ из водонасыщенной области почв с проникновением в грунтовые воды. Наличие водоносных горизонтов связано с подъемом уровня грунтовых вод. Следовательно, на миграцию урана в грунтовые

воды оказывают также влияние гидрологический и геохимический эффекты [10].

Уранат натрия (Na_2UO_4) [19] – наиболее распространенный вид соединений урана, что подтверждается спектрами ЭДС (энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии). Поскольку уранаты натрия могут представлять собой группу фаз, возможно присутствие в донных осадках таких изоструктурных уранатов, как кларкеит, безводные диуранаты динатрия, гидратированные уранаты натрия и меташоэпит. Аналогичную рентгенограмму имеет пероксид натрия урана, но при высоких значениях pH среды и низкой концентрации пероксида водорода присутствие этого соединения маловероятно, а часть урана может присутствовать в виде агломератов оксидов (гидроксидов) железа. Рядом экспериментов [20–23] был подтвержден факт адсорбции ионов уранила на поверхности как кристаллического, так и аморфного оксида (гидроксида) железа.

Проведено определение форм нахождения урана в донных осадках водоемов Хэнфорда [24] по методике Tessier [25]. При экстракции разбавленной уксусной кислотой возможно определение адсорбированных (слабосвязанных) частиц урана, которые связаны с карбонатными и фосфатно-карбонатными минералами. Раствор концентрированной уксусной кислоты приводит к разрушению карбонатных комплексов, прочно связанных с ураном, а также силикатов урана; экстракцией оксалатом аммония идентифицируются частицы урана, связанные с аморфными оксидами железа, алюминия, марганца и кремния, а экстракция азотной кислотой приводит к высвобождению прочно связанного урана из структуры глин и кристаллических оксидов железа, алюминия и марганца. На двух последних стадиях происходит растворение любых фосфатов, связанных с оксидами металлов [24].

Результаты последовательного выщелачивания показывают, что большая часть урана связывается с кристаллическими оксидами железа, алюминия, марганца и глинистыми минералами. Эти данные получены при изучении экстракции соединений урана азотной кислотой. Значительная часть слабо адсорбируется на поверхности донных осадков или образует слабосвязанные комплексы с карбонатными минералами (экстракция разбавленной уксусной кислотой). При последующей обработке образцов концентрированной уксусной кислотой происходит определение прочносвязанных комплексов урана с карбонатными и силикатными (Na-болтвудит)

минералами. Установлено, что со временем происходит снижение содержания урана во фракции, связанной с азотнокислым раствором. Это свидетельствует о том, что образуются комплексы с карбонатными и фосфатными фазами, а затем происходит адсорбция и переосаждение на карбонатных минералах [24]. Наблюдается также взаимодействие урана с карбонатными фазами после обработки полифосфатным раствором (90% ортофосфата натрия и 10% пиррофосфата натрия) с образованием фосфатно-карбонатных комплексов [24, 26].

В результате деятельности горно-химического комбината (г. Железнодорожск) по производству оружейного плутония произошло загрязнение донных отложений и поймы р. Енисей техногенными радионуклидами, в том числе трансурановыми. Поэтому вблизи завода и в местах слива обнаружены изотопы урана [27]. Результаты последовательного выщелачивания по методике Tessier показывают, что около 66% U накапливается во фракции, связанной с нерастворимым остатком, а на остальные фракции приходится 34%. При этом для техногенного урана максимальная концентрация получена во фракции, связанной с органическим веществом, а для ^{238}U – во фракции, связанной с оксидами железа и марганца [27].

На транспорт урана в окружающей среде могут влиять физико-химические свойства и характеристики химического состава почвы, пористость среды и наличие в системе комплексобразующих лигандов. При изучении транспорта урана в почве на химически обработанном песке компании «Silica» было установлено, что при постоянных геохимических условиях и pH 6 только половина U(VI) будет адсорбироваться в водонасыщенной области. В подобных условиях преобладают такие формы, как UO_2OH^+ , UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})_{2\text{aq}}$ и $\text{UO}_2\text{CO}_{3\text{aq}}$ [2].

В работе [28] исследовано поведение урана в коллоидной форме. Показано, что в окислительных условиях уран легко вымывается из техногенных коллоидов даже дистиллированной водой. Это связано с тем, что для урана характерно образование уранилкарбонатных комплексов. В природе встречается малорастворимый уранинит и микрокристаллические частицы. Поэтому в зависимости от состава природного образца доля урана в нерастворимом состоянии может достигать 80%. В окислительных условиях возможно образование коллоидов оксигидратов железа, что способствует связыванию урана

в степени окисления +3 и +4. Установлено, что в нерастворимой фракции содержание урана составляет 36–58%. Это, возможно, связано с тем, что при указанных условиях элемент образует малорастворимое соединение со степенью окисления +4. При значительном разбавлении техногенных вод установлено, что основным механизмом распространения урана может быть перенос коллоидов долгоживущих радионуклидов. Но для высшей степени окисления урана (+6) характерен ионный транспорт карбонатных комплексов [28].

Подвижность форм урана определяется не только окислительно-восстановительными условиями и значением pH, но также наличием биохимических процессов. Присутствие гуминовых веществ и их производных может замедлять перенос радионуклидов в поверхностные воды. В результате могут быть образованы гуматы, которые связываются с минеральной поверхностью осадка. В статье [29] для донных осадков оз. Большое Яровое показано, что на высокую миграционную способность влияет преобладание кальцита и кварца. В структуру таких минералов не входит уран. Это указывает на высокую подвижность U в озере. Определено, что в результате процессов карбонизации происходит связывание урана в комплексы, что увеличивает миграционную способность [29].

Ряд работ по определению содержания урана направлен на изучение соотношения $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ в различных водных средах (атмосферных осадках, океанах, реках, озерах, подземных водах), связанного с высокой подвижностью соединений урана [30]. Авторы [31, 32], предположив, что переносчиками являются частицы пыли, а отношение изотопов зависит от климатических условий регионов, показали, что среднее значение содержания урана в природных водах варьирует от $3 \cdot 10^{-8}$ до $7 \cdot 10^{-5}$ г/л. Уран в водных средах находится одновременно как в ионном, так и в дисперсном состоянии в виде твердого уранилкарбоната $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ [33]. Если среда станет щелочной (pH > 7,5), то в водоемах могут присутствовать продукты гидролиза.

При исследовании форм урана в донных осадках Байкала [34] предложена альтернативная методика выщелачивания [25] и фракционирования [35]. Последовательное выщелачивание показало, что уран содержится в донных осадках оз. Байкал в основном в виде комплексов, связанных с карбонатами (27–53%) и железо-марганцевыми оксидами (17–38%). Определено, что доминирующим механизмом переноса U является не диф-

фузия в пограничном окислительно-восстановительном слое, а осаждение путем адсорбции или адгезии на микрочастицах в поверхностных слоях (до 25 см). В слое 25–40 см прямая адсорбция возможна на мелкозернистых материалах, таких как глинистые минералы, или за счет связывания органическими веществами. При изучении соотношения $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$ установлено, что во всех фракциях, кроме нерастворимого осадка, этот показатель близок значению 2,0, что свидетельствует о наличии аутигенного ^{238}U в валовых отложениях [34].

Объект исследования

Исследуемый водоем В-17 – один из старейших промышленных водоемов-хранилищ жидких радиоактивных отходов (ЖРО) ПО «Маяк». Площадь поверхности водного зеркала составляет 0,13 км², объем воды 0,36 млн м³. В резервуаре накопилось примерно $14 \cdot 10^{15}$ Бк активности α -, β - и γ -излучающих радионуклидов, основная часть которой концентрируется в донных осадках (по данным 2006 г.) [36]. По состоянию на 2019 г. фактические выбросы радиоактивных веществ составили от 0,0047 до 7,97% от допустимых. Суммарная активность альфа-излучающих радионуклидов составляет $7,41 \cdot 10^8$ Бк [5]. Установлено, что основную роль в формировании активности альфа-излучения играют изотопы урана и плутония. С 1968 г. основными источниками поступления альфа-излучателей считались радиоактивные отходы химико-металлургического производства, а с 1990-х годов – гидратно-шламовые пульпы со сбрасываемой активностью 10 Ки/год (^{239}Pu , ^{241}Am , $^{238,235}\text{U}$) [37–39].

Ранее [40] было изучено поведение плутония в донных осадках водоема В-17 ПО «Маяк». Однако уран, более подвижный чем плутоний, образует в основном растворимые комплексы или подвижные сорбированные микрочастицы [1, 2, 19, 41], что предположительно может привести к высокой миграционной способности. Проникновение урана в грунтовые и поверхностные воды может создать серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья человека, что определило актуальность данной работы. Изучение миграционной способности урана продолжает комплекс работ по определению поведения радионуклидов в донных осадках В-17 ПО «Маяк» [42].

Для донных осадков В-17 ПО «Маяк» с помощью α -трековой радиографии установлено рас-

пределение α -излучающих радионуклидов [43]. Результаты структурного анализа показали, что не более 30% суммарной активности урана наблюдается в песках донных осадков и не менее 70% концентрируется в отдельных микрочастицах (например, в виде UO_2 , U_3O_8 и скупита $(UO_2)_8O_2(OH)_{12} \cdot 12H_2O$). Проведены исследования по изучению распределения радионуклидов в абиотических и биотических компонентах [44]. Установлено, что ^{238}U имеет наименьшее значение коэффициента распределения ($KP = 24$). Определено значение средней удельной активности для ^{234}U и ^{238}U в разных объектах экосистемы:

^{234}U в воде

$$A_{уд.} = 1,4 \pm 0,1 \text{ Бк/мл};$$

^{238}U в донных осадках

$$A_{уд.} = (4,20 \pm 0,06) \cdot 10^3 \text{ Бк/г};$$

^{238}U в воде

$$A_{уд.} = (6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-1} \text{ Бк/мл};$$

^{238}U в донных осадках

$$A_{уд.} = 16 \pm 1 \text{ Бк/г [44].}$$

Материалы и методы

Отбор проб донных осадков водоема В-17 ПО «Маяк» был произведен в августе 2013 г. Глубина отбора составила 1,1 м. Для изучения форм нахождения и миграционной способности урана брали образцы рядом с местом сброса радиоактивных отходов в водоем [44]. Ранее было установлено, что в водоеме В-17 щелочная среда, а значения Eh и pH поверхностной и придонной воды варьируют от 125 до 250 мВ и от 6,0 до 8,7 соответственно. Это связано с тем, что донные осадки по всему водоему различаются по химическому составу, а поскольку водоем В-17 непроточный, из-за отсутствия перемешивания воды наблюдается разброс значений Eh и pH.

В 3 флакона (по 20 мл) поместили образцы донных осадков из водоема В-17 ПО «Маяк» массой 0,010–0,017 г. Последовательное выщелачивание U проводили по методике Tessier [25], которая предусматривает пять фракций: обменную, карбонатную, фракцию, связанную с железо-марганцевыми оксидами, фракцию, связанную с органическим веществом, и нерастворимый остаток. Для моделирования природных условий мы добавили водорастворимую фракцию (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Схема последовательного выщелачивания урана

Фракция	Реагент	Соотношение «осадок : раствор»	Температура, °С	Время выдерживания, ч
Водорастворимая	$6 \cdot 10^{-3} \text{ M NaHCO}_3$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M Na}_2\text{SO}_4$, $5 \cdot 10^{-3} \text{ M NaCl}$, $0,2 \text{ M NaNO}_3$ (pH 8,45)	1:1000	25	1
Обменная	1 M MgCl_2 (pH 7,16)	1:1000	25	1
Карбонатная	$1 \text{ M NaAc} + 100\% \text{ HAc}$ (pH 5,4)	1:1000	25	1
Связанная с железо-марганцевыми оксидами	$4 \cdot 10^{-2} \text{ M NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl} +$ $+ 25\% \text{ HAc}$ (pH 1,9)	1:2500	96	5
Связанная с органическим веществом	$30\% \text{ H}_2\text{O}_2 + 2 \cdot 10^{-2} \text{ M HNO}_3$, (pH 1,4) $3,2 \text{ M NH}_4\text{Ac} + 20\% \text{ HNO}_3$	1:1000 1:370 1:1600	85	6
Нерастворимый остаток	смесь кислот HF, HNO_3 (конц.), $\text{H}_3\text{BO}_3/\text{HCl}$ (конц.)	–	110–150	10

В водорастворимой, обменной и карбонатной фракциях для перемешивания использовали шейкер (160 об/мин). После каждой фракции флаконы центрифугировали (10 000 об/мин) в течение 10 мин. Активность выщелоченного радионуклида оценивали с помощью альфа-спектрометра «ORTEC Alpha-Ensemble-2» с детектором «ENS-U900» типа «UL-TRA-AS» с вакуумной камерой.

Во фракции, связанной с нерастворимым остатком, после растворения образца в сильных кислотах полученный раствор упаривали до образования влажных солей. В каждый стакан заливали по 15 мл 3 М HNO_3 в целях дальнейшего выделения урана.

Для определения химического выхода урана в пробы донных осадков добавляли метку (^{232}U) с активностью 3,1 Бк. Результаты последовательного выщелачивания показывают, что выход метки достигает 90% только в водной и карбонатной фракциях. Во фракциях, связанных с органическим веществом, а также оксидами железа и марганца, выход метки составлял около 80%, в обменной фракции и нерастворимом остатке – 60%.

Для отделения одновалентных элементов использовали метод соосаждения с $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. В каждый флакон добавляли 1 мл $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 1 мл BaCl_2 , 2,5 мл $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и 1 мл раствора фенолфталеина. Осаждение проводили концентрированным водным раствором аммиака. После осаждения флаконы центрифугировали (6000 об/мин) в течение 15 мин. Осадок промывали 20 мл дистиллированной воды до нейтральной среды. В каждый флакон заливали по 15 мл 1 М $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ и 3 М HNO_3 для дальнейшего выделения U на экстракционно-хроматографических смолах.

Выделение изотопов урана проводили с помощью экстракционной хроматографии на сорбентах TRU Resin (на основе октилфенил-N,N-ди-изобутил карбамоилфосфиноксида) [45, 46] и UTEVA Resin (дипентил пентилфосфанат) [47, 48] (Triskem Int.). Подготовку смол проводили с использованием 3 М HNO_3 . Затем последовательно с помощью соответствующих реагентов экстрагировали радионуклиды.

TRU Resin: 4 М HCl (для удаления Am и Cm), 4 М HCl и 0,2 М HF (для удаления Th). Изотопы урана смывали 0,1 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$.

UTEVA Resin: 9 М HCl (для удаления Np), 0,05 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и 5 М HCl (для удаления Pu, Th

и Np). Изотопы урана смывали 1 М раствором HCl .

Для подготовки счетных образцов соосадили изотопы урана с CeF_3 на Resolve фильтре (Eichrom Tech.). Определение радионуклидов проводили на α -спектрометре.

Расчет активности

Для расчета активности использовали следующие формулы:

$A_{\text{фр.}} = (I \cdot A_{\text{м.}}) / I_{\text{м.}}$, где $A_{\text{фр.}}$ – активность фракции, $A_{\text{м.}}$ – активность метки (Бк);

$\eta (\%) = [A_{\text{фр.}} / (A_{\text{фр.}} \cdot m_{\text{ос.}})] \cdot 100\%$, где η – выход радионуклида (%), m – масса образца (г).

Полученные отклонения в экспериментальных данных связаны со случайными погрешностями, которые в совокупности составляют не более 8%. Систематические погрешности сведены к минимуму. Для $^{234,238}\text{U}$ погрешность лежит в диапазоне от 14 до 52%, для ^{232}U – от 1 до 6%.

Результаты и обсуждения

В природе уран находится в основном в четырех- и шестивалентном состоянии в виде U^{+4} и UO_2^{+2} , изредка в трехвалентном состоянии в виде U^{+3} . Попадая в водоем с жидкими радиоактивными отходами неизвестного состава, уран в воде будет достаточно быстро восстанавливаться до степени окисления +4 и +6 и сорбироваться в таком виде донными осадками. С помощью программного пакета Hydra Meduza рассмотрено поведение U^{+4} и UO_2^{+2} в воде при варьировании значения pH от 5 до 9, что соответствует реальному диапазону значений pH в водоеме В-17 ПО «Маяк» (рис. 1, 2). Суммарная активность изотопов урана на 1 г донного осадка равна 6020 Бк.

На графике (рис. 1) можно наблюдать, что во всем интервале pH уран находится в растворимом состоянии в виде возможных растворимых комплексов уранилкарбонатов. Для четырехвалентного U (рис. 2) характерно образование диоксида урана, что объясняет наличие частиц UO_2 в донных осадках водоема [28, 43].

На миграционную способность урана в донных осадках могут влиять физико-химические свойства почвы, пористость среды, а также наличие в системе комплексообразующих лигандов. Известно, что около 90% донных осадков водоема В-17 ПО «Маяк» представляют неорганические вещества, поступившие в результате сброса радиоактивных отходов производства. От-

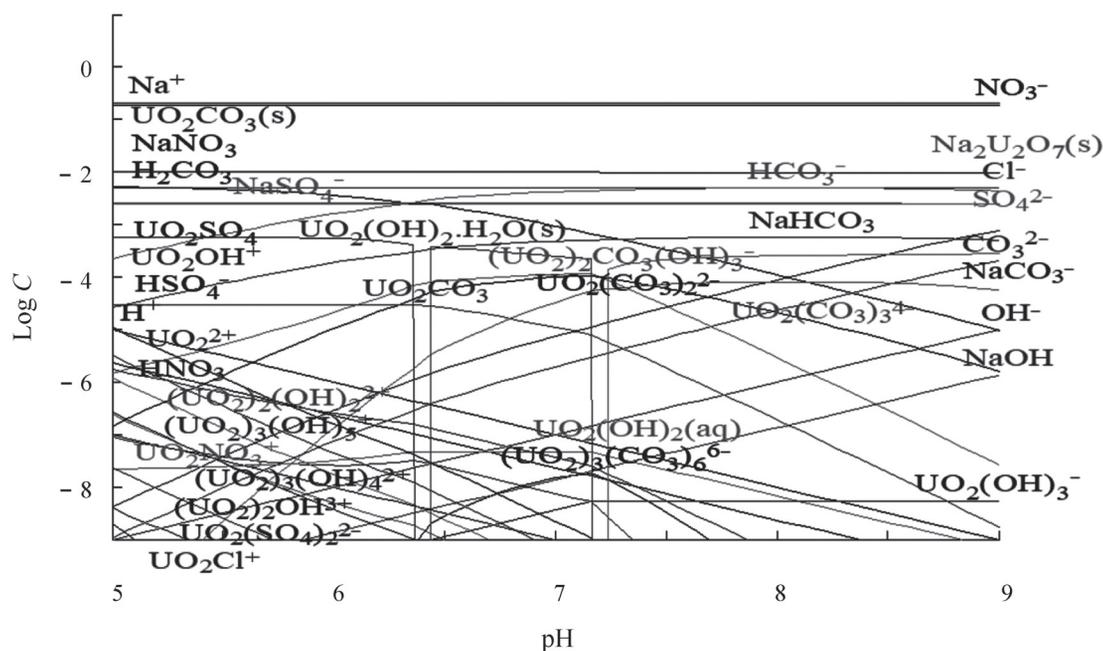


Рис. 1. Поведение UO_2^{2+} в интервале pH от 5 до 9

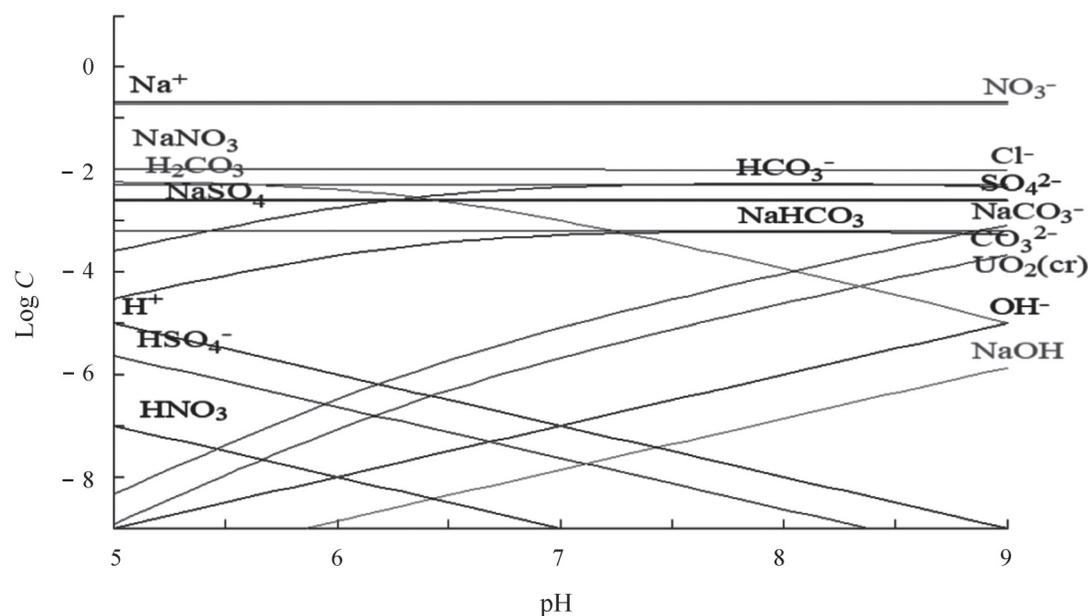


Рис. 2. Поведение U^{+4} в интервале pH от 5 до 9

ложения в основном состоят из полевого шпата и кварца. Остальные 10% приходятся на органические вещества [49].

После проведения последовательного выщелачивания по методике [25] получено распределение ^{234}U и ^{238}U среди фракций, представленное в табл. 2.

Изотопы урана были обнаружены во всех фракциях с распределением, подтверждающим литературные данные. Большая часть находится во фракции, связанной с оксидами железа и

марганца (25–33%). Значительная часть $^{234,238}U$ связана с карбонатами (25–27%) и находится в обменной фракции (15–25%). Во фракции, связанной с органическим веществом, и водорастворимой фракции содержание варьирует от 5–8 до 11–20%. В нерастворимой фракции обнаружены следовые количества радионуклида (1–7%).

Высокую мобильность урана из донных осадков водоема В-17 в грунтовые и поверхностные воды можно объяснить наличием уранилкарбонатных минералов. Уран может присутствовать

в виде нерастворимых трикарбонатных минералов (либигит) и растворимых комплексов $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (aq), что свидетельствует о наличии урана в растворимой водной фазе. Ранее было установлено, что образцы, содержащие в основном кварц, кальцит, полевошпат и другие минералы, характеризуются низкой сорбцией урана на частицах донных осадков, обеспечивая высокую миграционную способность радионуклида [41]. Рядом экспериментов [12–14] установлено, что адсорбцию урана на частицах донных осадков подавляет наличие поровых вод с низким содержанием оксидов железа и марганца. Иначе U будет связываться с аморфными и кристаллическими оксидами по механизму сорбции на частицах, что снижает миграционную способность радионуклида. Поэтому уран проникает в водонасыщенный слой почвы, откуда может распространяться в грунтовые воды [41]. Основным механизмом миграции урана в окружающей среде, а именно из донных осадков в воду, можно считать ионный транспорт карбонатных комплексов [28].

В природе уран находится как в ионном, так и в дисперсном состоянии в виде твердого уранилкарбоната $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$, уранинита ($\text{U}_3\text{O}_8\text{-UO}_2$), скупита ($(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$), метаскупитной формы ($\text{UO}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n < 2$) и микрокристаллических частиц U_3O_8 [43]. В этих соединениях уран находится в степени окисления +6. Катион уранила хорошо растворим и подвижен в системе подземных вод и в водонасыщенном слое почв [41], что подтверждает

высокую подвижность комплексов урана. Если среда сильнощелочная, то помимо этих соединений могут присутствовать продукты их гидролиза [33]: карбонатные, гидроксидные и гидроксикарбонатные комплексы уранила (рис. 1). Механизм миграции подтверждается тем, что уран в результате последовательного выщелачивания присутствует в основном в карбонатной фракции.

При образовании коллоидов, связанных с оксидами железа и марганца, степень окисления составляет +3 и +4. Такое поведение урана характерно для окислительных условий. С помощью метода α -трековой радиографии в [43] показано, что одной из основных форм нахождения в природе урана считается диоксид урана (UO_2).

Присутствие урана во фракции, связанной с органическим веществом, показывает, что уран образует устойчивые комплексы с органическими соединениями. Такой механизм свидетельствует о прямой адсорбции на мелкозернистых материалах органического происхождения, обычно в слое на глубине 25–40 см [50].

В восстановительных условиях в нерастворимом остатке уран присутствует в четырехвалентном состоянии. Для природных образцов доля U в нерастворимом состоянии варьирует от 35 до 58%, но может достигать и 80% в зависимости от состава природного объекта. При этом образуются малорастворимые соединения, которые мало характерны для урана [28]. После последовательного выщелачивания в нерастворимом остатке обнаружено менее 7% изотопов урана.

Т а б л и ц а 2

Процентное содержание U-238 и U-234 в донных осадках водоема В-17, %

Фракция	^{234}U , %	^{238}U , %	$^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}^*$
Водорастворимая	$4,8 \pm 0,2$	$10,6 \pm 2,4$	0,5
Обменная	$15,3 \pm 0,9$	$25,0 \pm 5,7$	0,6
Карбонатная	$26,5 \pm 0,9$	$25,3 \pm 3,6$	1,1
Связанная с железо-марганцевыми оксидами	$32,9 \pm 2,7$	$24,5 \pm 12,9$	1,3
Связанная с органическим веществом	$19,4 \pm 1,5$	$7,60 \pm 3,9$	2,6
Нерастворимый остаток	$1,10 \pm 0,2$	$7,00 \pm 3,6$	0,2

*В водоеме U-234 и U-238 находятся в разном количестве ($A_{\text{уд.}}(^{234}\text{U}) = 1,4 \pm 0,1$ Бк/мл и $A_{\text{уд.}}(^{238}\text{U}) = (6,8 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$ Бк/мл) [44].

Выводы

Определены формы нахождения изотопов урана в донных осадках водоема В-17 ПО «Маяк». Результаты последовательного выщелачивания показывают, что изотопы урана обнаружены во всех фракциях с распределением, подтверждающим данные, полученные другими учеными при изучении миграционной способности U в различных природных объектах. Максимальное значение достигается во фракции, связанной с оксидами железа и марганца (25–33%). Значительная часть $^{234,238}\text{U}$ связана с карбонатами (25–27%) и находится в обменной фракции (15–25%). Во фракции, связанной с органическим веществом, и водорастворимой фракции содержание U варьирует от 5–8 до 11–20%. В нерастворимой фракции обнаружены следовые количества радионуклида (1–7%). В водоеме В-17 ПО «Маяк» уран вымывается из донных осадков поверхностными водами. Этот факт связан с высокой подвижностью соединений урана. Можно предположить, что механизмы миграции будут заключаться в образовании высокоподвижных уранилкарбонатных минералов, уранитов, а также образовании адсорбированных частиц на поверхности оксидов железа и марганца. Поэтому в донных осадках уран обнаружен преимущественно во фракциях, связанных с карбонатами, оксидами железа и марганца, а также в обменной фракции. Поскольку в илах уран присутствует в основном в виде уранилкарбоната, механизм миграции урана в окружающей среде (из донных осадков в грунтовые и поверхностные воды) может состоять в ионном транспорте карбонатных комплексов.

Работа выполнена в рамках гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-05-50095). В работе использовано оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского Университета.

Конфликта интересов нет.
Дополнительной информации нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cao B., Ahmed B. et al. // Emerging Environmental Technology. 2010.
2. Uyusur B., Li Ch. et al. // J. Soils and Sediments. 2015. Vol. 15. P. 634.
3. Каляцкая Г.В., Страшко А.Н. Химия и аналитическая химия урана и тория: учебное пособие. Томск, 2011.
4. Стукалов П.М. // Вопросы радиационной безопасности. 2000. Vol. 1. С. 50.
5. Отчет по экологической безопасности ФГУП ПО «Маяк» за 2019 год / Госкорпорация «Росатом»; ФГУП ПО «Маяк». Озерск, 2020.
6. Arai Y., Marcus M. A. et al. // Environmental Science & Technology. 2007. Vol. 41. P. 4633.
7. Davis J.A., Meece D.E. et al. // Colloid and Interface Science. 2004. Vol. 74. P. 32.
8. Liu C.X., Zachara J.M. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68. P. 4519.
9. Liu C.X., Shi Z.Q. et al. // Environmental Science & Technology. 2009. Vol. 43. P. 6560.
10. Zachara J.M., Long Ph. et al. // Contaminant Hydrology. 2013. Vol. 147. P. 45.
11. McKinley J.P., Zachara J.M. et al. // Vadose Zone Journal. 2007. Vol. 64. P. 1004.
12. Pabalan R.T., Turner D.R. // Aquat. Geochem. 1997. Vol. 2. P. 203.
13. Pabalan R.T., Turner D.R. et al. / Adsorption of Metals by Geomedia. 1998. P. 99.
14. Payne T.E., Lumpkin G.R. et al. / Adsorption of Metals by Geomedia. 1998. P. 75.
15. Henry E.J., Smith J.E. // Contaminant Hydrology. 2002. Vol. 56. P. 247.
16. Lehmann P., Stauffer F. et al. // Contaminant Hydrology. 1998. Vol. 33. P. 81.
17. Um W., Zachara J.M. et al. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2010. Vol. 74. P. 5155.
18. Yabusaki S.B., Fang Y. et al. // Contaminant Hydrology. 2011. Vol. 126. P. 271.
19. Reynolds J.G., Cooke G.A. et al. // Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2017. Vol. 316. P. 289.
20. Duff M.C., Amrhein C. // Soil. Sci. Soc. Am. J. 1996. Vol. 60. P. 1393.
21. Duff M.C., Coughlin J.U. et al. // Geochim Cosmochim Acta. 2002. Vol. 66. P. 3533.
22. Qian L., Ma M. et al. // Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 161.
23. Fox P.M., Davis J.A. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. Vol. 70. P. 1379.
24. Mehta S. // Applied Geochemistry. 2017. Vol. 84. P. 133.
25. Tessier A., Campbell P.G.C. et al. // Analytical Chemistry. 1979. Vol. 51. P. 844.
26. Shi Z., Liu C. et al. // Environ. Sci. Technol. 2009. Vol. 43. P. 8344.
27. Bolsunovskii A.Ya., Degermendzhi A.G. // Dokl. Earth. Sci. 2013. Vol. 448. P. 221.
28. Novikov A.P., Kalmykov St.N. et al. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2009. Vol. 3. P. 629.
29. Malikova I.N., Strakhovenko V.D. et al. // Environmental Radioactivity. 2019. Vol. 211. P.1.
30. Ferronsky V.I. // Nuclear Geophysics. 2015. P. 427.
31. Vinogradov A.P. // Izd. AN SSSR. 1963.
32. Vinogradov A.P. // Nauka. M., 1967.
33. Starik I.E., Kolyadin L.B. // Geokhimiya 1957. Vol. 3. P. 204.

34. Sakaguchi A., Yamamoto M. et al. // J. Paleolimnology. 2006. Vol. 35. P. 807.
35. Mortlock R.A., Froelich P.N. // Instr. Methods. 1989. Vol. 36. P. 1415.
36. Александрова О.Н. // Геохимия биосферы. Докл. междунар. науч. конф. 2006. С. 34.
37. Корсаков Ю.Д., Ерофеева М.Н. Состояние хранилища жидких радиоактивных отходов предприятия п/я А-7564 водоема «Старое Болото». Отчет п/я А-7564 (Архивы ПО «Маяк»), 1969.
38. Стукалов П.М. Обобщение материалов по эксплуатации водоема «Старое Болото» (В-17). Отчет ПО «Маяк» (Архивы ПО «Маяк»), 1997.
39. Орлова Е.И. Прогноз миграции радиоизотопов в горных породах, подстилающих водоем 17. Отчет ИБФ (Архивы ПО «Маяк»), 1974.
40. Рожкова А.К., Кангина О.А. и др. // Вестн. Моск. ун-та. 2020. Т. 33. С. 153.
41. Catalano J.G., Mckinley J.P. et al. // Environmental Science & Technology. 2006. Vol. 40. P. 2517.
42. Рожкова А.К., Кузьменкова Н.В. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61. С. 533.
43. Власова И.Э., Калмыков С.Н. и др. // Вопросы радиационной безопасности, 2013. Т. 2. С. 48.
44. Кузьменкова Н.В., Власова И.Э. и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2017. Т. 1. С. 54.
45. Horwitz E. P., Chiarizia R. et al. // Anal. Chim. Acta 1993. Vol. 281. P. 361.
46. Huff E.A., Huff D.R. // 34th ORNL/DOE Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology. 1993.
47. Horwitz E.P., Dietz M.L. et al. // Anal. Chim. Acta 1992. Vol. 266. P. 25.
48. Osváth Sz., Vajda N. et al. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2010. Vol. 286. P. 675.
49. Стукалов П.М., Симкина Н.А. // Вопросы радиационной безопасности. 2008. Т. 2. С. 44.
50. Anderson R.F. // Earth Planet. Sci. Lett. 1997. Vol. 148. P. 395.

Поступила в редакцию 11.05.2021
Получена после доработки 14.05.2021
Принята к публикации 20.05.2021

PARTITIONING OF U IN BOTTOM SEDIMENTS OF MAYAK RESERVOIR R-17

O.A. Kangina^{1*}, N.V. Kuzmenkova^{1,2}, A.K. Rozhkova^{1,2}, E.A. Pryakhin³

(¹Chemistry department, radiochemistry division Lomonosov MSU; ²Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS; ³Urals Research Center for Radiation Medicine; *e-mail: kangina1998@mail.ru)

Partitioning of ^{234,238}U in bottom sediments of Production Association Mayak reservoir R-17 was investigated. Uranium isotopes were found in all fractions carried out by sequential extraction. The maximum content was found in the fraction associated with carbonates (29–33%). In the conditions of the V-17 reservoir of the Mayak Production Association, uranium is washed out of bottom sediments by surface waters. It can be assumed that the mechanism of radionuclide migration will be ion transport of carbonate complexes.

Key words: PA «Mayak», ^{234,238}U, sequential extraction, bottom sediments.

Сведения об авторах: Кангина Ольга Алексеевна – студентка химического факультета МГУ (kangina1998@mail.ru); Кузьменкова Наталья Викторовна – вед. науч. сотр. лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды кафедры радиохимия химического факультета МГУ, ст. науч. сотр. лаборатории радиохимии окружающей среды Института геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН, канд. геогр. наук (kuzmenkova213@gmail.com); Рожкова Александра Константиновна – аспирантка химического факультета МГУ (rozhkovaak@gmail.com); Пряхин Евгений Александрович – профессор, зав. экспериментальным отделом ФГБУН «Уральский научно-практический центр радиационной медицины ФМБА России», докт. биол. наук (pryakhin@yandex.ru).