

Выщелачивание радионуклидов из донных осадков водоема В-17 ПО «Маяк»

© А. К. Рожкова^{*а}, Н. В. Кузьменкова^{а,б}, О. А. Кангина^а, Е. А. Пряхин^в,
Ю. Г. Мокров^с, С. Н. Калмыков^{а,б}

^а Кафедра радиохимии химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 10; *e-mail: rozhkovaak@gmail.com

^б Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

^в Уральский научно-практический центр радиационной медицины, 454048, Челябинск, ул. Воровского, д. 68а

^с ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

Получена 10.12.2018, после доработки 11.02.2019, принята к публикации 11.02.2019 УДК 621.039.7 : 539.16.17

Исследованы параметры выщелачивания и физико-химические формы нахождения ^{137}Cs и ^{241}Am в донных осадках водоема В-17 ПО «Маяк». Десорбцию проводили четырьмя растворами с разными значениями pH (вода, имитирующая по своему составу подземную воду данного района; 0.1 моль/л Na_2CO_3 ; раствор ацетатного буфера; $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л HNO_3). Установлено, что выщелачивание ^{137}Cs и ^{90}Sr становится постоянным через 24 ч в случае первого раствора. Зависимости процента выщелачивания от pH не наблюдаются. Рассчитаны коэффициенты распределения ^{137}Cs : наименьший коэффициент наблюдается в буферном растворе (27) и соде (21), наибольший – для воды (9250). Методом последовательного выщелачивания показано, что большая часть цезия (90%) находится в нерастворимой форме. Определен основной механизм сорбции – встраивание в кристаллическую решетку глинистых минералов. Сорбция ^{241}Am протекает преимущественно по механизму комплексообразования с карбонатами.

Ключевые слова: последовательное выщелачивание, донные осадки, цезий-137, америций-241, радиоактивно-загрязненный водоем.

DOI: 10.1134/S0033831119060169

Водоем В-17 («Старое болото») ПО «Маяк» используется в качестве хранилища среднеактивных отходов. В настоящее время разработан проект консервации хранилища и радиационной реабилитации прилегающей территории. Это позволит прекратить поверхностное загрязнение территории, но поступление радионуклидов в подземный водоносный горизонт будет продолжаться. Донные осадки играют роль геохимического барьера в процессах миграции радионуклидов. Подвижность/доступность радионуклидов в донных осадках зависит от прочности их связи, которая определяется химическими свойствами радионуклидов, состоянием и формами их присутствия в осадках и физико-химическими особенностями донных отложений. Определение параметров выщелачивания радионуклидов из твердых техногенных илов водоема позволит оценить фиксацию радионуклидов в донных отложениях, отследить их миграцию в водоеме, оценить возможность дезактивации осадков и определить вероятность переноса между абиотической и биотической средой.

Водоем В-17 (площадь поверхности водного зеркала 0.13 км², максимальная глубина 6.5 м [1]) находится в эксплуатации с 1949 г. Общая активность в водоеме составляет около $74 \cdot 10^{15}$ Бк, основная часть радионуклидов депонирована в техногенных и природных илах [2]. Придонные взвеси состоят на 90% из неорганических веществ, поступивших с берегов

водоема и гидратно-шламовых пульп, на 10% из органических остатков. Радиоактивность обусловлена главным образом ^{90}Sr и ^{137}Cs [3].

В работе [4] дан обзор результатов комплексного обследования водоема и изучения параметров десорбции радионуклидов из донных отложений водоема «Старое болото» с 1950-х гг. На первых этапах исследования эксперименты проводили с водопроводной и дистиллированной водой, водопроводная вода вымывала радионуклиды лучше (на 5–15%). Результаты показали, что общее количество вымытой активности β -излучающих радионуклидов составляло 47–54% в зависимости от методики исследования десорбции. Дополнительно был проведен модельный эксперимент по вымыванию ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{144}Ce водопроводной и дистиллированной водой из искусственно загрязненного ила. Общее количество вымытой активности ^{137}Cs из смоделированного загрязненного ила составило 12–46%. Было отмечено, что для цезия важную роль играет ионный обмен.

В 1970-х гг. был рассчитан коэффициент десорбции ^{137}Cs модельным раствором воды водоема В-17, который составил $15.6 \cdot 10^{-4}$ кг/л; для ^{90}Sr он составил $8.2 \cdot 10^{-3}$ кг/л. Эксперимент проводили с использованием раствора 0.1 моль/л NH_4Cl . Показано, что коэффициенты десорбции немного выше, чем для модельной воды (^{137}Cs $22.7 \cdot 10^{-4}$, ^{90}Sr $10.4 \cdot 10^{-3}$ кг/л). Коэффициент десорбции стронция был примерно на

Таблица 1. Характеристики исследуемых растворов

Состав раствора	pH	Ионная сила	Концентрация, моль/л
Сода (Na_2CO_3)	11.1	0.3	0.1
Вода, имитирующая по своему составу подземную воду данного района ^а	8.1	0.018	NaHCO_3 $4.6 \cdot 10^{-3}$, CaSO_4 $1.4 \cdot 10^{-3}$, MgSO_4 $2.0 \cdot 10^{-3}$, KCl $2.0 \cdot 10^{-4}$
Ацетатный буферный раствор ($\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$) ^б	5.6	6.66	Na^+ 6.63, CH_3COO^- 6.68
Кислота (HNO_3)	3.0	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

^а Раствор готовили по стандартной методике [5] относительно pH (8.0–8.4).

^б Раствор готовили по стандартной методике [6].

порядок выше, чем цезия, что указывает на большую подвижность ^{90}Sr по сравнению с ^{137}Cs .

В 2008 г. был проведен более детальный анализ – рассчитана исходная активность, содержащаяся в осадке, изучен состав подземной воды, которой проводилось вымывание радионуклидов из осадка. В результате эксперимента по десорбции природной водой (pH 7.3) вымыто 7.2% ^{137}Cs и 48.5% ^{90}Sr из исходной активности. При десорбции нитратным раствором природной подземной воды (1.7 г/л по нитрат-иону) вымыто 13.2% цезия и 50.7% стронция из исходной активности. Был рассчитан коэффициент распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr для нитратного раствора (9.7 и 1.2 м³/кг соответственно) и для природной воды (15.0 и 1.4 м³/кг соответственно). В данных исследованиях было получено три основных вывода.

1. Зависимости вымываемой активности от номера порций десорбирующих растворов для ^{137}Cs и ^{90}Sr характеризуются понижающимся экспоненциальным видом. Часть ^{90}Sr (50%) и ^{137}Cs (7–13%) присутствует в техногенных илах в подвижных формах и вымывается при условии повышенного солевого содержания и в случае пресной воды. Трансурановые элементы практически не вымываются из техногенных илов.

2. Нитратный раствор обеспечивает значительно лучшую десорбцию из илов изотопов ^{137}Cs , чем чистая подземная вода (отличие в два раза).

3. Для ^{137}Cs и ^{90}Sr наблюдается закономерное увеличение коэффициента десорбции при проведении эксперимента, что свидетельствует о наличии значимого количества фиксированных (невымываемых) форм данных радионуклидов (приблизительно 40–50% для ^{90}Sr и 90% – для ^{137}Cs) [4].

С момента последних опубликованных данных прошло 10 лет. Интерес представляет динамика изменения подвижности радионуклидов с течением времени. Целью работы явилось установление параметров десорбции γ -излучающих радионуклидов ^{137}Cs и ^{241}Am и их изменение во времени, а также определение механизмов сорбции радионуклидов на донных осадках В-17. Для этого проведены эксперименты по последовательному выщелачиванию.

Экспериментальная часть

В 2013 г. были отобраны пробы донного осадка из водоема В-17. Место отбора проб располагается

в непосредственной близости от места сброса радиоактивных отходов.

Для определения параметров выщелачивания радионуклидов из илов техногенного водоема В-17 были приготовлены 4 раствора (табл. 1) с различным составом и показателями pH.

Флакон с навеской донного осадка (0.1 г) и раствором (45 мл) помещали на шейкер (155 об/мин). Через 1, 3, 5, 24 ч и далее каждые сутки отбирали аликвоту объемом 1.5 мл, центрифугировали (20 мин, 21000 об/мин). Раствор отделяли от осадка и измеряли с использованием γ -спектрометра (GC 3818 HPGe Canberra с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия), затем измеряли общую α, β -активность с использованием жидкостно-сцинтилляционного спектрометра (Tri-Carb 2700TR). Осадок также измеряли на γ -спектрометре для расчета коэффициентов распределения. Через неделю центрифугировали весь флакон с осадком (20 мин, 8000 об/мин), заменяли новой порцией исследуемого раствора и повторяли эксперимент.

Для анализа и сравнения параметров выщелачивания радионуклидов по следующей формуле рассчитывали процент выщелачивания

$$K_{\text{выщел}} = (A/A_{\text{исх}}) \cdot 100\%,$$

где A [Бк/мл] – активность аликвоты, $A_{\text{исх}}$ [Бк/г] – исходная активность осадка.

Исходную активность осадка для γ -излучающих радионуклидов предварительно рассчитывали для конкретной навески ила, исследуемой в каждом эксперименте. Исходную активность α, β -излучающих радионуклидов брали относительно общей активности для данного осадка согласно данным работы [7].

Коэффициент распределения радионуклида при выщелачивании (K_d , мл/г) в условиях проведенного эксперимента для каждой i -й порции выщелачивающего раствора рассчитывали по формуле

$$K_d = (S_{i-1} - C_i V) / (m C_i),$$

где S_{i-1} – активность радионуклида в навеске пробы илов после обработки предшествующей порцией выщелачивающего раствора ($i - 1$), Бк; C_i – концен-

трация радионуклида в i -й порции десорбата, Бк/мл; V – объем одной порции выщелачивающего раствора, мл; m – навеска пробы илов, г.

Процент выщелачивания для каждой точки определяли однократно. Погрешность эксперимента включает в себя статистическую ошибку счета (приборная погрешность) 0.2–2%, эффективность обнаружения 2.5–4.5%, погрешность измерения объема 1–3%. В сумме погрешность не превышала 5% от полученных результатов.

Расчет погрешностей для коэффициентов распределения выполняли с помощью статистических данных. Выборка была достаточной для определения среднеквадратичного отклонения и расчета погрешностей по правилу 3σ .

После анализа параметров десорбции проводили опыты по последовательному выщелачиванию радионуклидов из донных осадков по методике [8]. Во флакон помещали 0.05 г донного осадка водоема В-17 ПО «Маяк», отношение осадок : раствор составляло 1 : 20. Обменную фракцию получали путем перемешивания смеси 0.05 г донного осадка и 1 мл раствора 1 моль/л $MgCl_2$ (рН 7.5) при комнатной температуре в течение 1 ч. Фракцию, связанную с карбонатами, получали путем перемешивания смеси остатка с предыдущей фракции и 1 мл раствора 1 моль/л $NaAc$, доведенного до рН 4.7 ледяной CH_3COOH , при комнатной температуре в течение 3.5 ч. Для получения фракции, связанной с железо-марганцевыми оксидами, осадок, полученный на предыдущей стадии, экстрагировали раствором 0.04 моль/л $NH_2OH \cdot HCl$ (до рН 2.1 доводили 25%-ной $HOAc$) при 96°C в течение 6 ч. Фракцию, связанную с органическим веществом, получали путем смешения осадка с предыдущей стадией и 2 мл 30%-ного H_2O_2 (до рН 1.8 раствор H_2O_2 доводили раствором 0.02 моль/л HNO_3) с выдерживанием при 85°C в течение 2 ч. Осадок, полученный на предыдущем этапе, экстрагировали последующим добавлением 2 мл 30%-ного H_2O_2 (рН 1.8) при 85°C в течение 3 ч. В данной фракции использовали соотношение осадок : раствор = 1 : 40, так как H_2O_2 – сильный окислитель и при нагревании разлагается (1 мл недостаточно для выщелачивания). Для получения нерастворимой фракции осадки с предыдущей стадии переносили из флаконов в тefлоновые стаканы для дальнейшего растворения в концентрированных кислотах (HF , HNO_3 , HCl). Разложение нерастворимого остатка проводили в плавиковой кислоте, небольшими порциями добавляли $HNO_{3\text{конц}}$ и $HCl_{\text{конц}}$ до полного растворения осадка. Для растворения остаточного органического вещества добавляли по каплям H_2O_2 . После растворения осадка полученный раствор упаривали до образования влажных солей. Соли растворяли в 1 мл 3 моль/л HNO_3 , полученные растворы измеряли на γ -спектрометре.

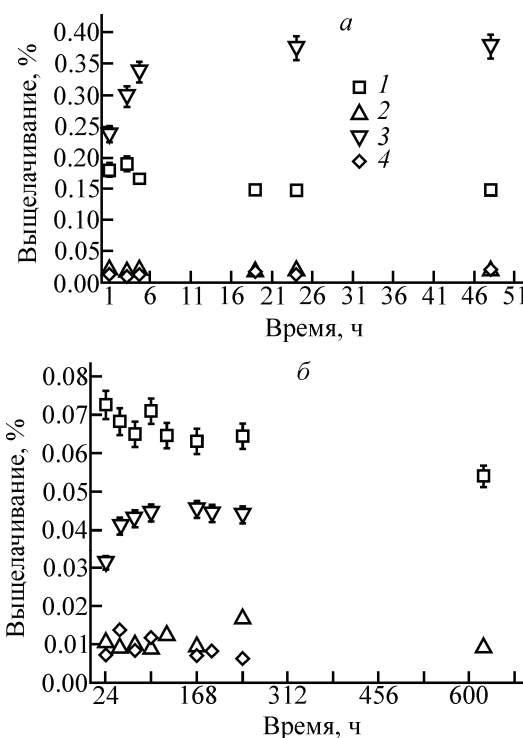


Рис. 1. Кинетика выщелачивания ^{137}Cs первым (а) и вторым (б) раствором. 1 – раствор соды, 2 – вода, 3 – буферный раствор, 4 – кислота.

Для оценки статистических погрешностей опыты проводили с тремя образцами. После каждой обработки фракции флаконы центрифугировали (16000 об/мин, 25 мин). Раствор отделяли от осадка в отдельную пробирку Эппендорфа.

Результаты и обсуждение

Десорбция радионуклидов из донных отложений В-17

На рис. 1 приведены зависимости процента выщелачивания ^{137}Cs от времени для двух растворов (раствор меняли раз в неделю). Для всех четырех растворов выщелачивание ^{137}Cs становится постоянным через 24 ч в случае первого цикла выщелачивания. Для второго цикла распределение выщелачивания во времени иное: в буферном растворе и кислоте выщелачивание прекращается через 94 ч, в воде – через 160 ч, в растворе соды – через 24 ч.

Изучение кинетики выщелачивания ^{90}Sr показало (рис. 2, а, б), что как в первом, так и во втором растворе выщелачивание прекратилось через 24 ч.

В результате обработки осадка первым раствором происходит достаточно быстрый смыв исследуемых радионуклидов с поверхности. При обработке вторым раствором происходит более длительное выщелачивание радионуклидов. Для определения механизма выщелачивания была изучена зависимость от

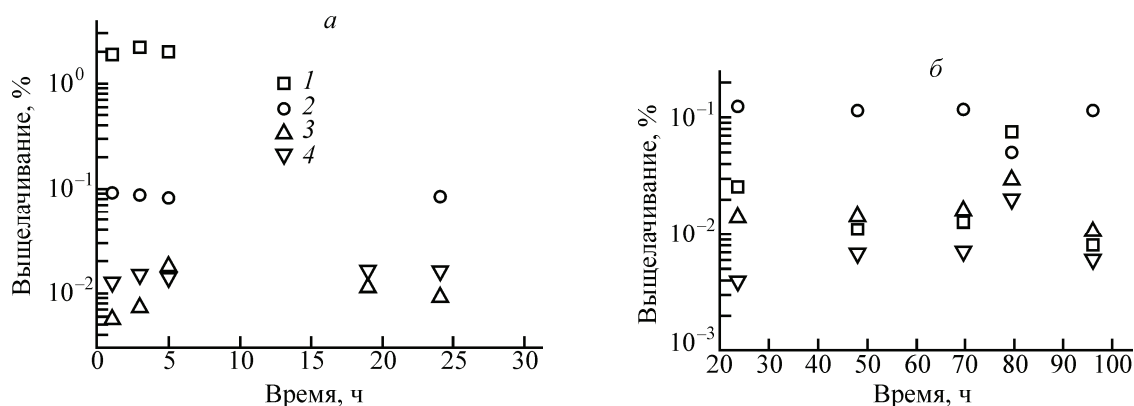


Рис. 2. Кинетика выщелачивания ^{90}Sr первым (а) и вторым (б) раствором. 1 – буферный раствор, 2 – кислота, 3 – раствор соды, 4 – вода.

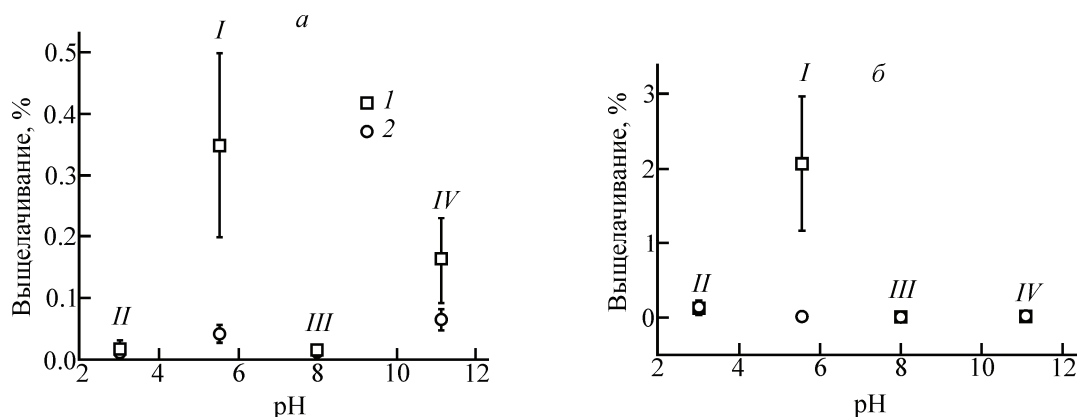


Рис. 3. Зависимость выщелачивания ^{137}Cs (а) и ^{90}Sr (б) от pH. Раствор: I – первый, 2 – второй; I – кислота, II – буферный раствор, III – вода, IV – раствор соды.

pH среды. В целом процент выщелачивания Sr по сравнению с Cs выше.

Как видно из рис. 3, зависимости степени выщелачивания ^{137}Cs и ^{90}Sr от pH не наблюдается. Поэтому для дезактивации осадков можно применять раствор, наиболее подходящий для окружающей среды с pH 8.6 для изучаемого водоема, так как малейшее изменение pH сильно сказывается на клетках живых организмов, обитающих в водоеме.

Отсутствие зависимости выщелачивания радионуклидов от pH позволяет сделать предположение о механизме выщелачивания. Для однозарядного ка-

тиона ^{137}Cs характерен и наиболее вероятен механизм ионного обмена. В буферном растворе ионная сила наибольшая по сравнению с остальными исследуемыми растворами (табл. 1); следовательно, предположив механизм ионного обмена, мы ожидали наибольший процент выщелачивания в ацетатном буферном растворе, что и подтверждается в эксперименте.

Для ^{90}Sr можно предположить комплексообразование с ацетат-анионами. Большая концентрация CH_3COO^- способствует реакции с катионами Sr^{2+} , характерной для химии Sr(II).

На рис. 4 представлены коэффициенты распределения ^{137}Cs . Наименьший коэффициент распределения наблюдается в буферном растворе и растворе соды, что свидетельствует о легком по сравнению с остальными выщелачивающими растворами выщелачивании ^{137}Cs из донных осадков. Для воды, наоборот, коэффициент распределения максимален, что говорит о неэффективности выщелачивания радиоактивного цезия водой.

В табл. 2 и 3 соотнесены процент выщелачивания и абсолютная активность. Несмотря на слишком низкий процент выщелачивания, в пересчете на абсолютную активность каждая проба является сильно

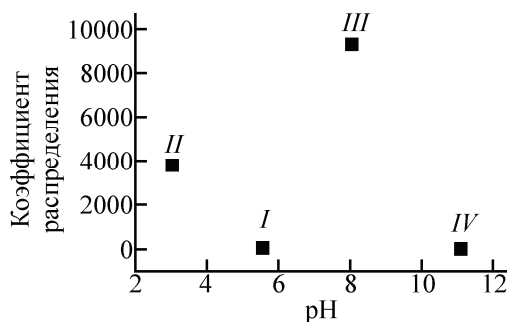


Рис. 4. Коэффициенты распределения ^{137}Cs . I – кислота, II – буферный раствор, III – вода, IV – раствор соды.

Таблица 2. Удельная активность ^{137}Cs в вытяжках

Раствор	Первый раствор		Второй раствор	
	активность, Бк/мл	процент выщелачивания	активность, Бк/мл	процент выщелачивания
Буферный раствор	920 ± 127	0.348 ± 0.007	109 ± 12	0.042 ± 0.022
Кислота	38 ± 14	0.014 ± 0.008	22 ± 7	0.009 ± 0.008
Вода	42.0 ± 1.0	0.017 ± 0.001	29 ± 6	0.011 ± 0.008
Сода	413 ± 60	0.160 ± 0.014	169 ± 15	0.065 ± 0.011

Таблица 3. Удельная активность ^{90}Sr в вытяжках

Раствор	Первый раствор		Второй раствор	
	активность, Бк/мл	процент выщелачивания	активность, Бк/мл	процент выщелачивания
Буферный раствор	3086 ± 90	2.06 ± 0.22	21 ± 5	0.010 ± 0.008
Кислота	128 ± 9	0.090 ± 0.017	175 ± 5	0.120 ± 0.009
Вода	21.7 ± 1.9	0.010 ± 0.003	12 ± 8	0.010 ± 0.001
Сода	13 ± 5	0.010 ± 0.009	24 ± 9	0.020 ± 0.001

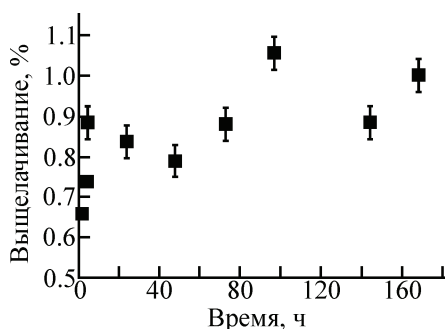
Таблица 4. Удельная активность ^{241}Am в вытяжках

Время выщелачивания, ч	Активность пробы, Бк/мл	Выщелачивание, %
1	34.7	0.66
5	46.6	0.88
97	55.6	1.06

радиоактивно-загрязненной, что позволяет рассчитывать тысячные доли процента. Согласно НРБ-99/2009 [9], уровни вмешательства составляют: для ^{137}Cs – $11 \cdot 10^{-3}$, для ^{90}Sr – $4.9 \cdot 10^{-3}$ Бк/мл. По Cs загрязнение пробы превышает нормы на 3–4 порядка, по Sr – на 4–6 порядков. Водный раствор, имитирующий подземную воду, коэффициент распределения для которого наименьший, превышает нормы по загрязнению на 3 порядка, что показывает необходимость контроля и недопущение попадания данного загрязнения в подземные воды.

Выщелачивание α -излучающих радионуклидов

На рис. 5 представлена кинетика выщелачивания ^{241}Am в буферном растворе. Америций-241 был обнаружен только в первом растворе, что может свидетельствовать о смыве Am с поверхности частиц осадка. Погрешность расчетов процента выщелачивания также достаточно велика, поэтому судить о действительном выщелачивании ^{241}Am нельзя. В других исследуемых растворах (сода, кислота, вода) и вторым

**Рис. 5.** Выщелачивание ^{241}Am в первом буферном растворе.

растворе ацетатного буфера ни один α -излучающий радионуклид обнаружен не был, данный вывод подтвержден с помощью ЖС спектрометрии.

В табл. 4 сопоставлены активность ^{241}Am и процент выщелачивания для нескольких последовательно отобранных аликвот первого буферного раствора. Активность полученных образцов превышает допустимые уровни вмешательства (НРБ-99/2009) для данного радионуклида ($6.9 \cdot 10^{-4}$ Бк/мл) на 6 порядков.

Последовательное выщелачивание форм ^{137}Cs и ^{241}Am из донных отложений В-17

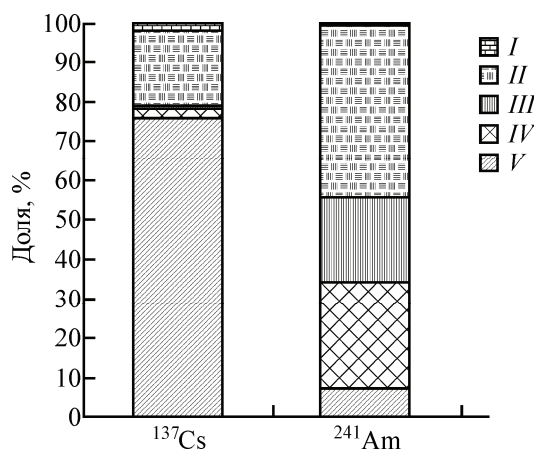
Для определения форм нахождения были выбраны два радионуклида – ^{137}Cs и ^{241}Am , удельную активность определяли по γ -линиям спектров (661 кэВ для ^{137}Cs , 59 кэВ для ^{241}Am). Цезий-137 является основным дозообразующим радионуклидом исследуемого водоема и хорошо детектируется при малых процентах выщелачивания. Америций-241 – единственный α -излучающий радионуклид, зафиксированный при эксперименте десорбции, он является биологически доступным по отношению к гидробионтам водной среды.

Первые три фракции – водорастворимая, обменная и карбонатная – по физико-химическим характеристикам являются наиболее подвижными и биологически доступными, поэтому содержание радионуклидов в этих фракциях представляет наибольший интерес для оценки опасности загрязнения донных отложений и миграции радионуклидов гидробионтами водоема. Эксперимент по десорбции показал, что содержание ^{137}Cs в водорастворимой фракции менее 1% от общей активности осадка; ^{241}Am не был обнаружен.

Результаты эксперимента (рис. 6) показали наибольшее содержание ^{137}Cs в нерастворимом остатке – 43.3%, что может свидетельствовать о возможности встраивания атомов Cs в структуру глинистых минералов, разрушение которых достигается дейст-

Таблица 5. Содержание ^{137}Cs и ^{241}Am во фракциях донного осадка водоема В-17

Название фракции	^{137}Cs , %	^{241}Am , %
Обменная	1.0 ± 0.1	Не найден
Карбонатная	11.0 ± 0.7	32.7 ± 2.6
Железо-марганцевые оксиды	0.5 ± 0.1	15.4 ± 0.9
Связанная с органическим веществом	1.3 ± 0.1	19.5 ± 1.1
Нерастворимый остаток	43 ± 3	5.6 ± 0.3

**Рис. 6.** Процентное распределение ^{137}Cs и ^{241}Am во фракциях донного осадка водоема В-17. Фракции: I – обменная, II – карбонатная, III – железо-марганцевые оксиды, IV – связанная с органическим веществом, V – нерастворимый осадок.

вием сильных кислот, таких как HF , HClO_4 , HCl и HNO_3 .

Рассмотрим формы нахождения и содержание исследуемых радионуклидов в каждой фракции (табл. 5).

Обменная фракция. Обменные катионы удерживаются в образце за счет слабых электростатических взаимодействий, их поведение определяют процессы ионного обмена. Изменение ионного состава среды и понижение pH раствора приводят к мобилизации обменных ионов [10]. Физико-химически эта фракция является подвижной и биологически легкодоступной. Низкий процент содержания Cs и отсутствие Am в этой фракции подтверждают небольшую возможность перехода исследуемых радионуклидов из осадка в воду. Однако даже при низком содержании ^{137}Cs в обменной фракции – 1.0% от общей активности Cs в осадке – полученный раствор, удельная активность которого 365 Бк/мл, является радиоактивно загрязненным и превышает установленные нормы НРБ-99/2009.

Карбонатная фракция. В некоторых методиках последовательного выщелачивания данная фракция также называется кислоторастворимой [11, 12]. На данной стадии извлекаются металлы, соосажденные с карбонатами, а также адсорбированные на поверхности соединений, извлекаемых на следующих ста-

диях. Металлы извлекаются из образца при pH около 5. Содержание металлов в данной фракции может зависеть от состава донного осадка, а именно варьироваться от количества карбонатных минералов [10, 13]. Для исследуемого образца донного осадка 11.0% радиоцезия содержится в карбонатной фракции. Обнаружена наибольшая часть Am (32.7%). Комплексообразование Am с карбонатами характерно для химии этого элемента и используется для его отделения в других областях радиохимии [14]. Максимальное количество Am, связанного с карбонатными комплексами, подтверждено многими исследователями [15, 16].

Фракция, связанная с железо-марганцевыми оксидами. Фракция является легко и умеренно восстанавливаемой, здесь выщелачиваются оксиды марганца и аморфные оксиды железа и алюминия. По физико-химической подвижности такие соединения умеренно и трудно мобилизуемые при средней биодоступности. Восстанавливаемый материал почвы в основном состоит из оксидов железа и марганца, в частности, известных в плане фиксации металлов в следовых количествах [17]. Fe–Mn оксиды нестабильны в восстановительных условиях. Выщелачивание металлов, связанных с железо-марганцевыми оксидами, проводится при низких показателях pH (pH 2), что указывает на низкую биодоступность радионуклидов, с ними связанных. Обнаружена значительная часть Am (15.4%). Наибольшее содержание Am обычно наблюдается во фракциях, связанных с карбонатами (преобладающая), железо-марганцевыми оксидами и с органическим веществом. В среднем количество Am во фракциях, связанных с Fe–Mn оксидами и органическим веществом, примерно одинаково. Содержание может отличаться из-за химического состава почвы, преобладания различных компонентов.

Фракция, связанная с органическим веществом (окисляемая фракция). Двукратным выщелачиванием раствором H_2O_2 , подкисленным HNO_3 до pH 2, при соотношении Т : Ж = 1 : 40 экстрагируются устойчивые органические соединения и сульфиды, соли гуминовых кислот и фульвокислот. Биологически фракция труднодоступна и физико-химически трудно мобилизуема. Для цезия нехарактерно связывание в комплексы с органическими соединениями донных отложений [18]. Америций в процентном соотношении находится приблизительно в таком же количестве, что и во фракции, связанной с железо-марганцевыми оксидами.

Нерастворимый остаток. В остаточной фракции наблюдается наибольшее количество цезия, что характеризует изоморфное замещение натрия и калия в кристаллической структуре глинистых минералов. Физико-химически фракция является неподвижной и биологически недоступной, что свидетельствует о

максимальной сорбции цезия донными осадками как геохимическим барьером.

Таким образом, нами проведены эксперименты по выщелачиванию радионуклидов из донных осадков В-17 ПО «Маяк», определены формы нахождения ^{137}Cs и ^{241}Am . В результате опыта по десорбции выявлено выщелачивание ^{137}Cs (0.009–0.348%), ^{90}Sr (0.01–2.06%). Определены кинетические параметры выщелачивания: первый смыв происходит в течение 24 ч для ^{137}Cs и ^{90}Sr во всех исследованных растворах; вторым раствором выщелачиваются: ^{137}Cs за время от 24 до 160 ч, ^{90}Sr – за 24 ч. Рассчитаны коэффициенты распределения (мл/г) для четырех растворов: сода – 20, вода – 9000, буферный раствор – 27, кислота – 3800. Процесс выщелачивания ^{137}Cs и ^{90}Sr не зависит от pH, но зависит от состава раствора. Радиоактивность итоговых растворов превышает УВ для ^{137}Cs (11 Бк/л) минимум на три порядка, для ^{90}Sr (4.9 Бк/л) – минимум на 4 порядка, для ^{241}Am (0.69 Бк/л) – на 6 порядков (НРБ-2009/99).

Детальные сведения о формах нахождения исследуемых радионуклидов показал эксперимент последовательного выщелачивания по методу [8]. Цезий очень тяжело перевести в растворимую форму. Это возможно лишь только под действием сильных кислот-окислителей – большая часть ^{137}Cs обнаружена в нерастворимом остатке (43%), это может указывать на основной механизм сорбции в донные осадки – встраивание в структуру глинистых минералов. В донных осадках сорбция ^{241}Am идет по механизму комплексообразования преимущественно с карбонатами и в меньшей степени с органическим веществом и железо-марганцевыми оксидами. Полученные результаты совпадают с результатами исследований на других водоемах вокруг ПО «Маяк». В частности, исследования форм нахождения радионуклидов в водоемах В-10 и В-11 выявили основное содержание Cs и минимальное – Am в труднорастворимой фракции [19].

Результаты последовательного выщелачивания всегда зависят от многих факторов и могут быть интерпретированы по-разному, однако нахождение цезия в биологически недоступной и физико-химически неподвижной фракции указывает на невозможность потенциальной дезактивации донных

осадков. При высоких удельных активностях донных осадков, несмотря на низкий процент десорбции (<1%) любым раствором (кроме сильных кислот и 1 моль/л NaAc), контактирующий раствор будет также превышать допустимые нормы (НРБ-99/2009) на порядки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект N 16-13-00049).

Список литературы

- [1] Пряхин Е. А., Тряпицина Г. А., Дерябина Л. В. и др. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2011. Спецвыпуск N 2. С. 5–23.
- [2] Стукалов П. М. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2000. N 1. С. 50–60.
- [3] Стукалов П. М., Симкина Н. А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2003. N 1. С. 59–68.
- [4] Стукалов П. М., Симкина Н. А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2008. N 2. С. 44–60.
- [5] Heber M. A. Short-term methods for estimating the chronic toxicity of effluents and receiving waters to freshwater organisms // *US Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Laboratory*, 1994. P. 25–27.
- [6] *Государственный стандарт качества ОФС 42-0072-07 // Государственная фармакопея XII. Минздрав РФ, 2007. Ч. 1.*
- [7] Кузьменкова Н. В., Власова И. Э., Рожкова А. К. и др. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2017. N 1. С. 54–66.
- [8] Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51. P. 844–851.
- [9] *НРБ 99/09: Нормы радиационной безопасности*. Зарегистр. в Минюсте РФ 14 августа 2009 г. Рег. N 14534.
- [10] Федотов П. С., Спиваков Б. Я. // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. С. 690–703.
- [11] Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1993. Vol. 51. P. 135–151.
- [12] Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A. et al. // *J. Environ. Monit.* 1999. Vol. 1. P. 57–61.
- [13] Sheppard M. I., Thibault D. H. // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1992. Vol. 56. P. 415–423.
- [14] Мясоедов Б. Ф., Гусева Л. И., Лебедев И. А., Милукова М. С., ЧмUTOва М. К. *Аналитическая химия трансплутониевых элементов*. М.: Наука, 1972. 185 с.
- [15] Bunzl K., Flessa H., Kracke W., Schimmack W. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. Vol. 29. P. 2513–2518.
- [16] McDonald P., Vives i Batlle J., Bousher A. et al. // *Sci. Total Environ.* 2001. Vol. 267. P. 109–123.
- [17] Jenne E. A. // *Adv. Chem.* 1968. Vol. 73. P. 337–387.
- [18] Mori M., Tsunoda K.-i., Aizawa S. et al. // *Sci. Total Environ.* 2016. Vol. 575. P. 1247–1254.
- [19] Павлоцкая Ф. И., Новиков А. П., Горяченкова Т. А. и др. // *Радиохимия*. 1998. Т. 40, N 5. С. 462–467.