

ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ РАДИЯ-226 В КОМПОНЕНТАХ НАЗЕМНЫХ И ВОДНЫХ СЕВЕРОТАЕЖНЫХ ЭКОСИСТЕМ В РАЙОНЕ РАСПОЛОЖЕНИЯ БЫВШЕГО РАДИЕВОГО ПРОМЫСЛА

© 2020 г. Н. Г. Рачкова^а, *, Л. М. Шапошникова^а

^аИнститут биологии Коми НЦ УрО РАН
Коммунистическая, 28, Сыктывкар, 167982 Россия

*e-mail: rachkova@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 11.01.2019 г.

После доработки 28.01.2019 г.

Принята к публикации 22.05.2019 г.

Рассмотрены содержание и геохимическая подвижность ^{226}Ra в поверхностных водах, донных отложениях и радиоактивно загрязненных почвах (подзолистая и аллювиально-дерновая) северотаежной подзоны в районе бывшего радиевого промысла. Установлено, что в подзолистой почве уровень радиоактивного загрязнения и удельная активность геохимически подвижного радия выше, а его миграция с поверхностными водами слабее (0.03 Бк/л), чем в аллювиально-дерновой почве. Выявлено, что дренажные воды последней характеризуются максимальным для района содержанием радия (0.55 Бк/л) и наибольшей его долей во фракциях взвешенного вещества (98%) и гуминовых кислот (97%). Для речных вод подтверждено доминирование взвешенных форм нахождения и фульвокислотной группы соединений радия. Показано, что в условиях низкой температуры и высокой скорости течения воды, слабой сорбционной способности донного материала удельная активность радиоактивного элемента в речных осадках зоны техногенного влияния превышает среднефоновое значение (0.3–1.8 против 0.2 мБк/г). Седиментация радионуклида в геохимически подвижных и маломобильных формах нахождения наиболее активно протекает в створах загрязненных участков. В выделенных из почв химических фракциях “карбонаты”, “полуторные оксиды и гидроксиды” и, в особенности, “обменные” содержание радия было выше, чем в других экстрактах. Совокупная доля групп соединений “водорастворимая”, “органическое вещество” и “аморфные силикаты” в подзолистой почве занимала 0.4–3.7%, в аллювиально-дерновой – 1.6–7.4% содержания радионуклида и характеризовалась преобладанием фракции “органическое вещество”. Доля геохимически подвижного радия отрицательно коррелировала с его валовой удельной активностью в почве ($r = -0.81$), что для донных отложений отмечалось в виде тренда. Вклад фракции нерастворимого остатка в удельную активность радионуклида в подзолистой почве составил 23.5–95.5, аллювиально-дерновой – 7.8–69.4%.

Ключевые слова: радий, вода, донные отложения, почва, формы нахождения, взвешенные вещества, гуминовокислотная фракция, фульвокислоты

DOI: 10.31857/S0016752520050106

ВВЕДЕНИЕ

Как в мире, так и в России с каждым годом нарастает техногенное загрязнение природных экосистем радионуклидами, что в первую очередь связано с интенсивной деятельностью ядерной и нефтедобывающей промышленности. Многие из радиоактивных загрязнителей являются геохимически подвижными и биофильными элементами, поэтому при поступлении на дневную поверхность Земли они распределяются между абиотическими и биотическими компонентами экосистем. Одновременно их исходные формы нахождения проходят в окружающей среде разные этапы трансформации. От них зависят скорость и общая направленность миграции, под их влиянием формируются особенности поведения в техногенно

измененных природных комплексах загрязнителей, обладающих свойством радиоактивности.

Традиционно считается, что радий является одним из наиболее высокорadioактивных и миграционноспособных тяжёлых естественных радионуклидов. Его существенная биологическая доступность и геохимическая подвижность в водных и наземных экосистемах объясняются химическим сходством с типоморфными для процессов почвообразования и жизненно необходимыми для организмов щелочноземельными элементами, склонностью к миграции в водной среде в виде коллоидов и псевдоколлоидов, чувствительных к изменениям факторов окружающей среды, в том числе техногенно обусловленным. По имеющимся данным (Алексахин и др., 1990), сумма водо-

растворимых, обменных и кислоторастворимых форм радия в почвах составляет около 40%, прочносвязанных и связанных с полуторными оксидами – 50–60% удельной активности. Более того, согласно результатам исследований J. Al Abdullah с соавторами (2016), во фракциях соединений с высокой подвижностью, экстрагируемых из почв, приуроченных к нефтяным месторождениям, может находиться от 45 до 99% радионуклида. В этом количестве наибольшая доля радия ассоциирована с оксидами железа и марганца. Превалирующий вклад названной группы соединений в поглощение радионуклида почвами отмечается и другими исследователями (Perez-Mogeno et al., 2018). Для бореальных лесных почв характерно преимущественное содержание радия в обменной и кислоторастворимой фракциях по сравнению с формами нахождения, связанными с органическими веществами и полуторными оксидами (Рачкова, Шуктомова, 2009; Virtanen et al., 2013). Распределение радионуклида между этими группами соединений хорошо коррелирует с изменением содержания бария, в меньшей степени – стронция и кальция (Virtanen et al., 2013). Что касается форм нахождения радия в водных экосистемах, то, по мнению P. Giffroy с соавторами (2009), он входит в число элементов, о поведении которых имеются очень скудные данные. Основываясь на них, исследователи делают вывод, что при типичном содержании взвешенных веществ (около 10 мг/л) практически все количество радионуклида в водах представлено в растворенной форме. Данные большинства проанализированных авторами (Giffroy et al., 2009) литературных источников свидетельствуют о том, что она определяет 85–90% валовой удельной активности радия в природных водах.

Цель данной работы заключалась в оценке форм нахождения долгоживущего изотопа ^{226}Ra в абиотических компонентах (поверхностные воды, донные отложения, радиоактивно загрязненные почвы) северотаёжных экосистем в районе расположения бывших производственных объектов промысла по добыче радия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробоотбор проводили в июне – сентябре 2016 г. согласно схеме, представленной на рис. 1. Образцы воды объемом 10 л отбирали из поверхностной толщи мелких водотоков на участках радиоактивного загрязнения или с глубины 20–50 см речного потока (р. Ухта) в створе производственных объектов бывшего радиевого промысла. Сразу после этого воду последовательно пропускали через бумажный фильтр “белая лента” (крупная взвесь с частицами свыше 3.5 мкм) и делили на две равные части объемом 5 л. Одну из них для выделения взвешенного вещества отфильтровали

через мембранный фильтр “Владипор” ФМАЦ (0.45 мкм). Фильтры со взвешенным веществом и крупной взвесью озолили, в образцах золы определили активность радия. Фильтрат после мембранного фильтрования подкислили азотной кислотой, выпарили до 0.3 л и также проанализировали на содержание радия. На основе полученных данных рассчитывали распределение активности ^{226}Ra , обнаруженной в воде, между взвесью с размером частиц 0.45–3.5 мкм (фракция “взвешенное вещество”) и компонентой, включающей совокупность ионных и коллоидных форм нахождения радионуклида с размером частиц не более 0.45 мкм (фракция “водорастворенная”) (Рачкова и др., 2016). При расчете за 100% брали сумму активности радия во взвешенном веществе и фракции “водорастворенная”. Фракцию радионуклида в крупной взвеси рассматривали как дополнительную к ним, ее количество сильно зависело от условий пробоотбора.

Из другой части отфильтрованной через “белую ленту” пробы воды по методике (Лурье, 1970) выделили фракции радия, связанного гуминовыми и фульвокислотами. Для этого освобожденный от крупной взвеси водный образец объемом 5 л выпарили до 0.2 л, в горячую пробу при перемешивании добавили 0.6 мл концентрированного раствора H_2SO_4 , осадив при этом соединения гуминовокислотной природы. После отстаивания осадок (фракция “гуминовые кислоты”) отфильтровали через фильтр “синяя лента” и промыли дистиллированной водой, подкисленной H_2SO_4 (5 капель на 0.3 л). Промывные воды объединили с фильтратом (фракция “фульвокислоты”), упарили до 0.3 л и определили во фракции активность радия по методике, приведенной ниже (Старик, 1969). Промытый и высушенный на фильтре осадок озолили при 500–600°C, сплавляли со смесью Na_2CO_3 и K_2CO_3 , сплав растворили в 5% водном растворе HCl , далее продолжили анализ по методике (Старик, 1969). Сумму активности радионуклида во фракциях “фульвокислоты” и “гуминовые кислоты” считали за 100%. Итоговый расчет активности радия вели на 1 л природной воды (рис. 2).

Отбор донного материала проводили из толщ (0–10 см) и (10–20 см) на участке русла реки, расположенном ниже по течению от объектов радиевого промысла, а также из мелких водотоков загрязненных территорий. Почвенные образцы отбирали на бывших промплощадках с двумя разными типами загрязнения, почвами и местоположением. Отбор осуществляли из слоя 0–20 см методом “конверта”. Участок 1 был расположен в смешанном лесу с подзолистой почвой вдали от водотоков и загрязнен отходами древесного угля (слой до 20 см), который использовался в годы деятельности промысла для сорбции радия из радиоактивных пла-

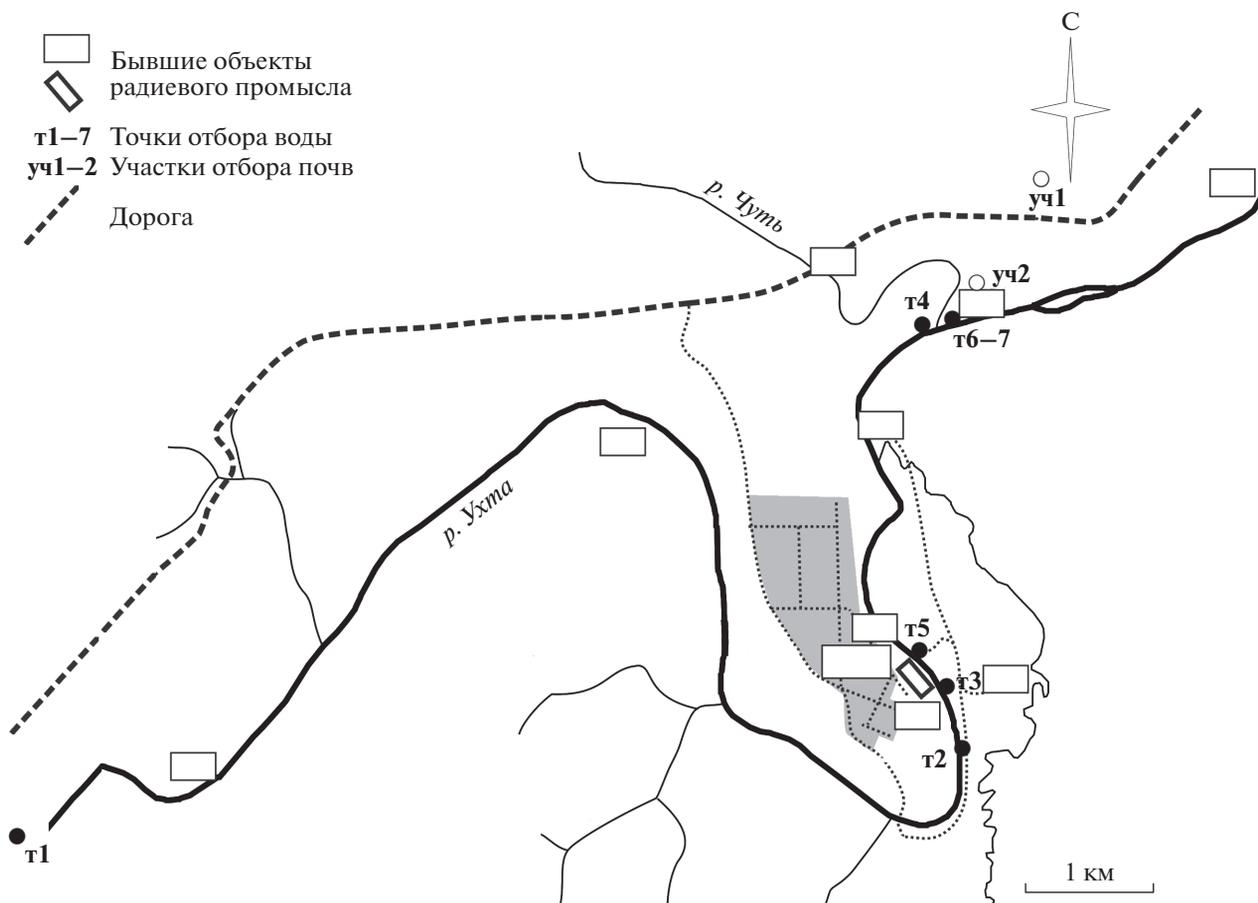


Рис. 1. Схема района расположения бывшего радиевого промысла с указанием участков исследования почв и пунктов пробоотбора в речной акватории.

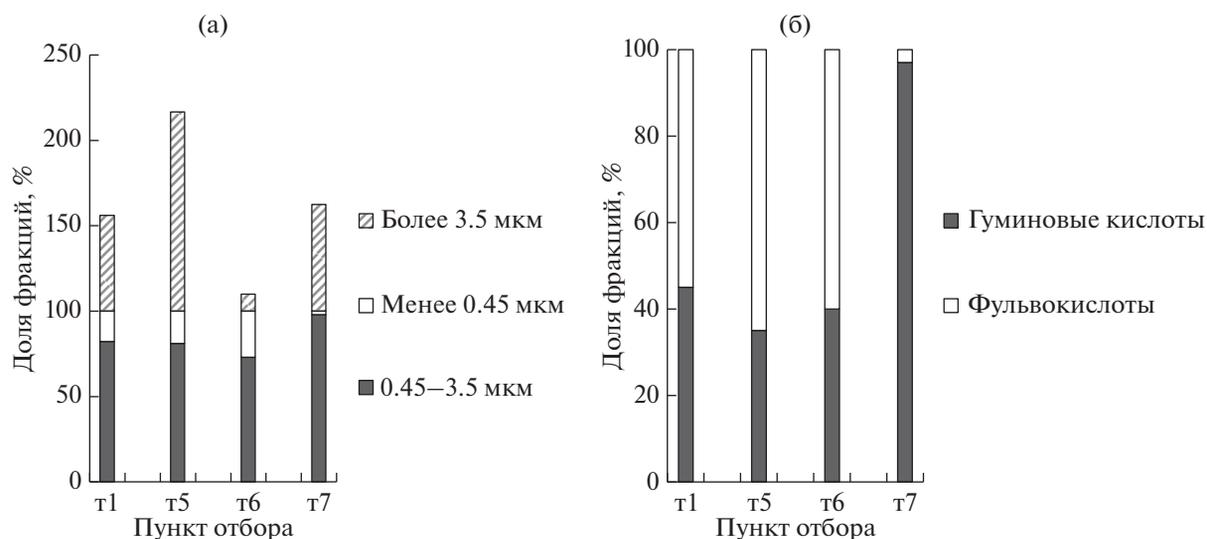


Рис. 2. Вклад фракций с разной дисперсностью частиц (а) и фракций гумусовых кислот (б) в удельную активность ^{226}Ra в поверхностных водах района. Условные обозначения пунктов пробоотбора: т1 – фоновая часть речного русла, т5 – река в 10 м от границы хранилища отходов, т6 – река в 10 м ниже стока дренажных вод участка с загрязненной аллювиально-дерновой почвой, т7 – дренажная система того же участка.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики объектов окружающей среды в районе исследования

Объект исследования	χ , мкСм/см	pH	C_{Ca} , мг/кг	C_{Ba} , мг/кг	$C_{орг}$, г/кг	C_{Fe} , мг/кг
<i>Подзолистая почва (участок 1, 0–20 см)</i>						
O1–O5	99–156	5.5–7.8	100–160	290–1200	53–146	6100–44000
<i>Аллювиально-дерновая почва (участок 2, 0–20 см)</i>						
K1–K4	60–113	6.8–6.9	100	92–1300	31–85	7600–25000
<i>Поверхностные воды*</i>						
Дренажная система участка 1	150	6.8	24	0.02	0.014	0.35
Дренажная система участка 2	100–160	6.8–7.0	6.5–10.8	0.08–0.17	0.029–0.087	3.7–6.5
Река в зоне влияния промысла	130–880	7.2–8.2	15–51	0.007–0.016	0.002–0.032	0.01–0.30
Река в створе участка 2	880	7.0	15	0.008	0.023	0.32
<i>Донные осадки (смешанные образцы из толщ 0–10 и 0–20 см)</i>						
Дренажная система участка 2	123	5.0	100	1700	103	23000
Река в зоне влияния промысла	122–1040	6.4–7.8	100–800	18–57	5.5–85	5100–17000
Река в створе участка 2	390	6.4	300	20	24	7500

Примечания. χ – удельная электропроводность; C_{Ca} , C_{Ba} , C_{Fe} – содержания кальция, бария и железа; * – для поверхностных вод C_{Ca} , C_{Ba} , C_{Fe} в мг/л, $C_{орг}$ – г/л.

стовых вод. К настоящему времени над этим слоем образовалась маломощная подстилка. Участок 2 располагался в междуречье рр. Ухта и Чуть с аллювиально-дерновой почвой под травянистой растительностью и был представлен бывшей площадкой сброса пластовых вод промысла после выделения из них радия.

Донные отложения и почву высушивали при 25°C, просеивали через сито 1 мм. Затем из образцов последовательно экстрагировали фракции геохимически подвижных групп соединений: “обменная” (1 М CH_3COONH_4 , pH 7); “карбонаты” (1 М CH_3COONH_4 , pH 5); “полуторные оксиды и гидроксиды” (0.1 М $NH_2OH \cdot HCl$ + 25% CH_3COOH); “органическое вещество” (30% H_2O_2 + HNO_3 до pH 2); “аморфные силикаты” (0.2 М $NaOH$) (Klemt et al., 2002). Твердый остаток после проведения экстракции считали фракцией “нерастворимая”. Из почв перед процедурой экстракции дополнительно выделяли фракцию “водорастворимая” (перемешивание с дистиллированной H_2O в течение 24 ч). Вклад фракций в валовую удельную активность радия в почве и донных отложениях рассчитывали как долю (%) от суммы удельных активностей радия в каждой из них.

В химических фракциях ^{226}Ra определяли эманионным методом с чувствительностью 0.07 Бк при ошибке измерений до 15% (Старик, 1969). Из поверхностных вод радий соосаждали с сульфатом бария. Труднорастворимые сульфаты радия-бария переводили в карбонатную форму путём сплавления с Na_2CO_3 и K_2CO_3 . Сплав растворяли в 5%-ной HCl , полученный раствор помещали в барботер для накопления ^{222}Rn , барботер запаивали. Через несколько дней радон переводили в эманионную камеру и проводили счёт альфа-частиц на радиометре “Альфа-1”.

Химический состав природных вод, донных отложений и почв анализировали в лаборатории “Экоаналит” ИБ Коми НЦ УрО РАН. Содержание органического углерода в почвах определяли газохроматографически, в природных водах – методом термokatалитического окисления. Другие физико-химические характеристики почв оценивали с применением методов, изложенных в руководстве (Аринушкина, 1962).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно (Алексахин и др., 1990), что поступившие в почву радионуклиды способны включаться в разные по механизму процессы сорбции и десорбции, а также образование осадков, растворимых и коллоидных соединений. На специфику этих взаимодействий оказывает влияние химический состав почв, вод и донных отложений, приуроченных к бывшим производственным объектам радиевого промысла и зонам их влияния. Состав абиотических компонентов, в свою очередь, обуславливается генезисом и местоположением участков радиоактивного загрязнения (рис. 1 и табл. 1).

Для участка 1 с подзолистой почвой был характерен исходно большой уровень радиоактивного загрязнения (табл. 2), что подтверждается и результатами более ранних исследований (Носкова, Шуктомова, 2015). Максимальное содержание радионуклида в 14 раз превышало соответствующее значение для площадки с аллювиально-дерновой почвой. Суммарная удельная активность соединений радия, выделенных химическим фракционированием и традиционно оцениваемых как легкоподвижные (фракции “водорастворимая”, “обменная” и “карбонаты”), на участке с подзолистым типом почвообразования была также кратно больше. При этом миграция радионуклида с почвен-

но-грунтовыми водами площадки оказалась слабой. Его содержание в воде из дренажной системы не превысило 0.03 Бк/л, что превосходило региональный фон (0.012 ± 0.008 Бк/л), но было меньше усредненной удельной активности радия в речном створе объектов промысла (0.041 Бк/л) (Шапошникова, Рачкова, 2018). За счет крупных взвесей активность радионуклида в 1 л воды из дренажной системы участка 1 увеличивалась дополнительно на 150% и составляла в итоге около 0.045 Бк/л. При этом образец характеризовался сравнительно невысоким содержанием органических веществ (около 14 мг/л, табл. 1), хотя в самой подзолистой почве из-за неполной минерализации отходов древесного угля этот показатель достигал невероятно больших значений (на участке – 430 (Носкова, Шуктомова, 2015), среди исследованных почвенных образцов – 146 г/кг). Массовая концентрация кальция (до 24 мг/л) двукратно превосходила соответствующий показатель для вод участка 2, что было обусловлено существенным исходным содержанием обменного кальция в почве (до 109 ммоль/100 г) и, по нашим ожиданиям, должно было увеличить содержание подвижных соединений радия. Тем более что в области высоких значений кислотности водородный показатель почвы достигал 4.6 единиц при варьировании в 1-метровом профиле почвы до 7.8.

Эти результаты противоречили не только закономерностям миграции радия, выявленным нами ранее для сходных условий почвообразования, но и данным радиохимического анализа дренажных вод участка № 2. Загрязнённая аллювиально-дерновая почва, занятая преимущественно луговым разнотравьем, отличалась невысоким содержанием обменного кальция (до 47.3 ммоль на 100 г), что, по имеющимся литературным данным (Рачкова, Шуктомова, 2006; Рачкова, Зайнуллин, 2015), не могло способствовать мобилизации радионуклида в легкоподвижные водорастворимые и обменные формы нахождения.

Между тем почвенно-грунтовые воды из дренажной системы участка 2 характеризовались максимальной для района исследования удельной активностью ^{226}Ra (до 0.55 Бк/л). Сравнительно более интенсивную гидрогенную миграцию поллютанта из загрязнённой аллювиально-дерновой почвы мы связываем с низким содержанием фосфора (в максимуме 23 ммоль/100 г против 210 ммоль/100 г в подзолистой почве), способного связывать радионуклид в труднорастворимые соединения, а также с меньшим количеством почвенных глинистых минералов группы смектита, склонных сорбировать соединения радия на своей поверхности и внутри межплакетного пространства. На долю таких кристаллитов в аллювиально-дерновой почве приходится не более 15% общей массы, но, по имеющимся данным (Носкова, Шуктомова, 2015), именно они играют

Таблица 2. Удельные активности ^{226}Ra в образцах почв (в расчете на воздушно-сухое вещество)

Точка отбора	Удельная активность, Бк/г	
	валовая	Σ легкоподвижных форм*
Участок 1		
ОП-1	112	1.93
ОП-2	64.8	3.89
ОП-3	4.37	2.41
ОП-4	29.6	2.71
ОП-5	1.98	1.01
Участок 2		
КП-1	0.66	0.32
КП-2	0.58	0.39
КП-3	8.26	1.47
КП-4	2.52	0.59

* Сумма удельной активности легкоподвижных форм нахождения радия (фракции “водорастворимая”, “обменная”, “карбонаты”).

важную роль в депонировании радия. В то же время вклад взвесей радионуклида с размером частиц 0.45–3.5 мкм в удельную активность почвенно-грунтовых вод участка имел максимальный уровень в акватории. По данным летних сборов, радий во взвешенной форме нахождения (рис. 2) доминировал в дренажных водах над водорастворенной компонентой, доля которой составляла лишь 2% количества радионуклида (рис. 2а). Дополнительно 62% к удельной активности радия в этом образце добавляли крупные взвеси водного потока. Таким образом, невысокое содержание в аллювиально-дерновой почве глинистых минералов, способных к сорбции взвешенных форм радия, в сочетании с преобладанием последних в почвенно-грунтовых водах может ограничивать поглощение радионуклида почвенными сорбентами. Вторым важным условием для геохимической подвижности радиоактивного элемента в аллювиально-дерновой почве является широкое варьирование водородного показателя в ее профиле. Согласно имеющимся данным (Носкова, Шуктомова, 2015), он изменялся от слабокислого до слабощелочного значений (рН 5.6–7.7), обуславливая в целом нейтральный рН почвенно-грунтовых вод. Этот факт, а также расположение участка в междуречье, служащем депозитарием речных илов в периоды половодья, предопределили высокое содержание в водной среде растворенных соединений железа (от 3.7 до 6.5 мг/л, табл. 1) и органических веществ (от 29 до 87 мг/л). Медно-красный цвет дренажных вод свидетельствовал о преобладании в составе гумусовых веществ группы гуминовых кислот, что подтвердили результаты их химического фракционирования. Так, согласно полученным данным, с гуминово-кислотной фракцией было связано около 97% ра-

дия, обнаруживаемого в дренажных водах (рис. 2б). Массовая концентрация в водной среде ионов бария, как правило, сопутствующих гидрогенной миграции радиоактивного элемента (Virtanen et al., 2013), на математический порядок превышала ее фоновую величину (до 170 мкг/л при фоне не более 16 мкг/л).

Невзирая на то, что подавляющее количество радионуклида в дренажных водах участка с аллювиально-дерновой почвой было представлено во взвешенных и связанных с гуминовыми кислотами формах нахождения, склонных терять подвижность при изменении геохимических условий миграции, в створе реки вблизи от стока из дренажной системы удельная активность радия оказалась все же выше (0.06 ± 0.02 Бк/л) по сравнению с ее фоновым значением, характерным для речного русла вне зоны влияния производственных объектов промысла. Во взвешенном веществе речных вод обнаруживалось около 70% количества загрязнителя, что было меньше соответствующего показателя для дренажной системы площадки и для других частей речной акватории. Согласно исследованиям (Рачкова и др., 2016; Шапошникова, Рачкова, 2017), на взвесах этого размера в речном потоке в створе, подверженном влиянию бывших производственных объектов промысла, было сорбировано 86% радия. Из совокупности гидрохимических характеристик для миграции радионуклида в составе взвешенного вещества наиболее значимы были высокие концентрации железа ($n = 8$, $r = 0.79-0.94$) и органических веществ ($r = 0.79-0.96$) в речной акватории (Рачкова и др., 2016). В воде из реки вблизи от стока из дренажной системы участка 2 с аллювиально-дерновой почвой соотношение фракций радия, связанного с почвенными гумусовыми кислотами, было смещено в сторону преобладания фульвокислотной группы соединений. Это подтверждало закономерности, характерные для поверхностных вод зоны тайги.

Несмотря на высокую интенсивность гидрогенной миграции радионуклида из аллювиально-дерновой почвы, а также преимущественно взвешенную форму его транспорта поверхностными водами, сравнение удельной активности речных осадков района свидетельствовало о слабой седиментации радиоактивного элемента. Тем не менее, образцы из слоя (10–20 см) были обогащены радием на 10% больше поверхностного ила (0–10 см), что указывало на более интенсивное депонирование радионуклида в прошлом. Градиент его удельной активности в воздушно-сухих осадках из створа реки в зоне влияния бывших производственных объектов промысла составил (0.3–1.8) мБк/г, что достоверно выше соответствующего среднефоновому показателя (0.19 мБк/г). Наибольшие содержания радионуклида в донных отложениях были приурочены к стокам дренажных систем или мел-

ких водотоков (ручьев), берущих начало на радиоактивно загрязненных территориях. Так, донный материал из дренажной системы участка с аллювиально-дерновой почвой содержал радия около 0.4 Бк/г, что сравнимо с уровнями загрязнения почвы (табл. 2). В речном осадке, отобранном в 10 м от стока дренажных вод, содержание радионуклида было втрое выше (0.54 мБк/г), чем в фоновом створе, но уступало соответствующему показателю, характерному для донного ила с радиоактивно загрязненной территории. В основном, материал речного дна слагался песками разной зернистости, а русловые процессы имели полугорный характер (высокая скорость и низкая температура воды). Из-за этого сорбционная способность донных отложений по отношению к радю в исследованном районе, как правило, была низкой. Седиментация радионуклида становилась заметной лишь в створах реки, расположенных в непосредственной близости от загрязненных участков, вследствие резкой смены геохимических условий миграции радиоактивного элемента.

Сменяемость периодов избыточной и низкой влажности в пойме интенсифицировала неустойчивость окислительно-восстановительных процессов и состояния основных природных сорбентов радионуклида в почвах и донных отложениях района, что подтверждалось при сравнении доли геохимически подвижных фракций в образцах почв одного участка, в почвах двух участков разного местоположения, а также при анализе форм нахождения радия в различных донных отложениях. Так, результаты химического фракционирования осадков фоновой и загрязненной частей русла реки (рис. 3), образцов речного ила, отобранного в реке на расстоянии 10 м от территорий радиоактивного загрязнения (образцы 5 и 6), в том числе от участка с аллювиально-дерновой почвой (образец 6), а также из его дренажной системы (образец 7) указывали на разную прочность связывания радия отложениями. В случае образца 7 радионуклид преимущественно депонировался в формах нахождения, необратимо поглощенных твердой фазой, по-видимому, в составе коллоидных гуматов щелочно-земельных элементов. Небольшое количество его водорастворенной фракции выносилось в реку и закреплялось в осадках этого створа в группе легкоподвижных соединений “обменные”, вследствие чего значительного накопления радия в донных отложениях не происходило. На других частях речного русла в зоне влияния бывшего радиевого промысла распределение радионуклида в илах между фракциями малоподвижных соединений, сосредоточенных в “нерастворимом остатке” и “аморфных силикатах”, и легкоподвижных форм нахождения было более равномерно, чем обнаруживало сходство с дифференциацией радиоактивного элемента в фоновых донных отложениях. Относительное содержание соединений радия с

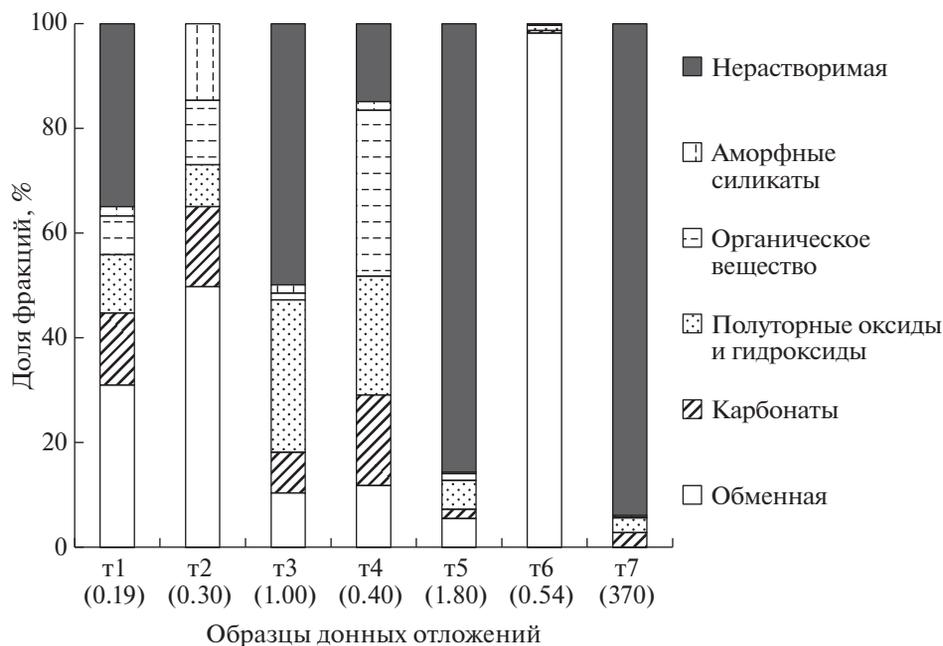


Рис. 3. Доля разных форм нахождения ²²⁶Ra в его удельной активности в донных отложениях. Условные обозначения пунктов пробоотбора: т1, т5, т6, т7 – см. рис. 2; т2, т3, т4 – на удалении 50, 500 и 300 м от ближайших производственных объектов бывшего радиевого промысла, соответственно; в скобках – удельная активность, мБк/г.

малой геохимической подвижностью в случае осадков из зоны влияния стоков бывших производственных объектов промысла варьировало от 15 до 50% удельной активности. При этом для фонового участка речного русла суммарная доля малоподвижных форм нахождения радионуклида в осадках достигала 64%. В целом, широкая вариабельность результатов химического экстрагирования радиоактивного элемента из донных отложений речной акватории подтверждала множественность очагов радиоактивного загрязнения на водосборной территории.

Распределение радия по химическим фракциям почв (рис. 4), вне зависимости от того, рассматривались последние в сравнительном аспекте или по отдельности, зависело от валового содержания радиоактивного элемента. Его доля в нерастворимом остатке составила 7.8–69.4% для аллювиально-дерновой почвы и 23.5–95.5% – для подзолистой. Она была максимальна в образцах с высокой удельной активностью радия, что свидетельствует о накоплении в них труднорастворимых соединений радионуклида. Несмотря на сходство оценочных показателей, механизм депонирования радия для двух исследуемых почв может отличаться. В отношении подзолистой почвы, скорее всего, он связан со значительной примесью в ее составе твердых радиоактивных отходов, представленных радийсодержащим древесным углем, о чем свидетельствуют результаты химического анализа почвенных образцов. В случае аллювиально-дерновой почвы причина необ-

ратимого поглощения радия может скрываться во включении радионуклида в гели и осадки органоминеральной природы, образованные гидроксидами железа и марганца и гуматами щелочноземельных элементов. Как те, так и другие в избытке представлены в пойменных почвах, что также доказано результатами исследования химического состава почвенных и водных образцов с загрязненного участка в междуречье. В условиях существенного уменьшения почвенной влажности гели гидроксидов железа/марганца и органических соединений способны к необратимому изменению и коллапсу структуры. Поэтому чем выше удельная активность радия в почвах и значительнее его содержание в почвенно-грунтовых растворах, тем большее абсолютное количество радионуклида оказывается депонировано в этих структурах.

В то же время в образцах с относительно низким содержанием радия преобладали его геохимически подвижные формы нахождения. Суммарная доля радиоактивного элемента в составе химических фракций обратно коррелировала с его удельной активностью в почве ($n = 9, r = -0.81$), что подтверждало известную закономерность (Алексахин и др., 1990; Рачкова, Шуктомова, 2009; Рачкова, Зайнуллин, 2015). Регрессионный анализ данных показал, что связь между этими параметрами с высокой вероятностью ($R^2 = 0.9028$) описывается логарифмической функцией (рис. 5). В случае донных отложений она выражалась только в виде тренда, поскольку коэффициент корреляции

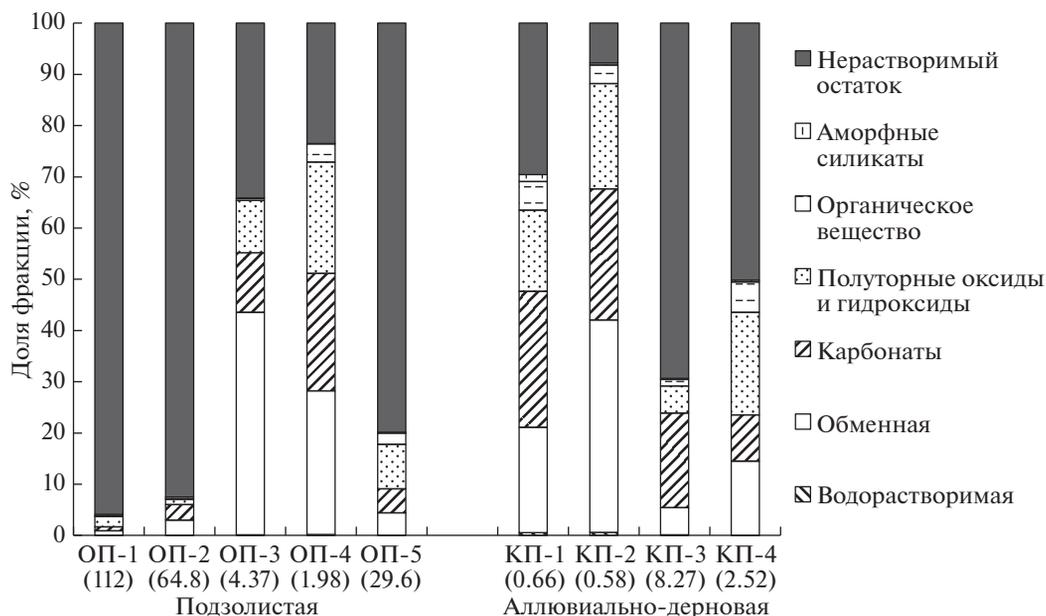


Рис. 4. Доля разных форм нахождения в удельной активности ²²⁶Ra в загрязненных подзолистой и аллювиально-дерновой почвах. На оси абсцисс: условные обозначения образцов; в скобках ниже — их удельная активность, Бк/г.

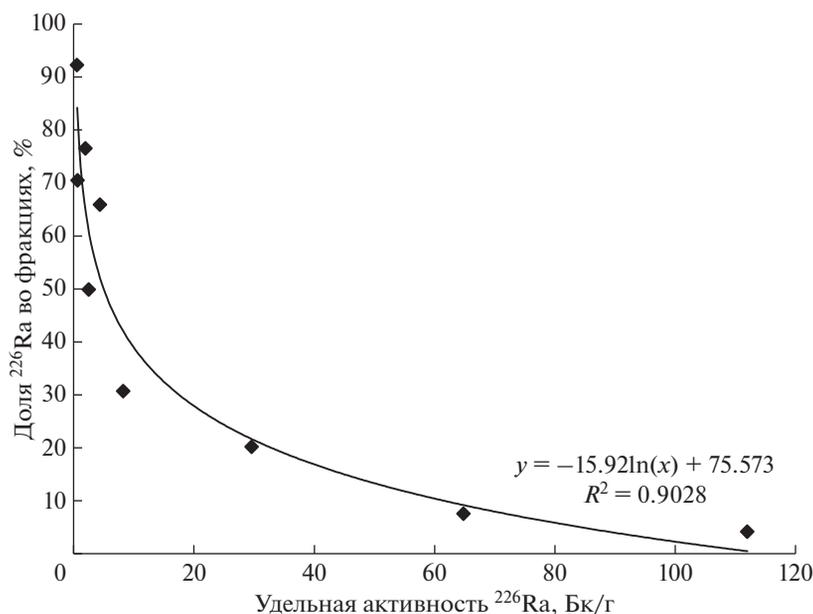


Рис. 5. Зависимость между долей удельной активности ²²⁶Ra радия в геохимически подвижных формах нахождения и его валовой удельной активностью в почвах.

между вышеуказанными вариационными рядами был недостоверен ($n = 7, r = -0.62$).

В то же время относительное содержание радия в геохимически подвижных формах нахождения (фракции “водорастворимая”, “обменные”, “карбонаты”, “полуторные оксиды и гидроксиды”, “органическое вещество”, “аморфные силикаты”) в почвах обоих типов было схоже (рис. 6). Минимальную долю и содержание радионуклида имели группы соединений “водорастворимая”, а

также “органическое вещество” и “аморфные силикаты”. Суммарно на них приходилось в подзолистой почве 0.4–3.7, в аллювиально-дерновой — 1.6–7.4% удельной активности радия с преобладанием в этом количестве доли органически связанной компоненты.

Содержание радиоактивного элемента во фракциях “обменные”, “карбонаты” и “полуторные оксиды и гидроксиды” в обоих типах почв было выше. При этом “обменные” фракции ха-

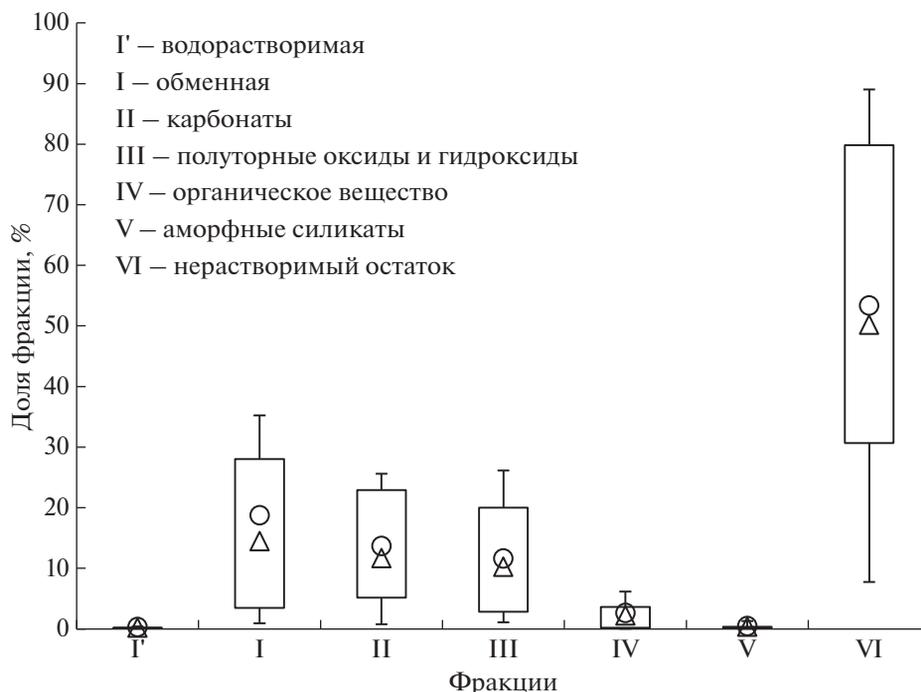


Рис. 6. Статистические параметры, характеризующие долю удельной активности ^{226}Ra в разных формах его нахождения в почвах ($n = 9$). Обозначения: границы прямоугольника соответствуют диапазону 25–75%, границы планок выше и ниже от него (I) – максимальному и минимальному значениям, (O) – среднему, (Δ) – медиане.

рактиковались наибольшим содержанием радионуклида, что говорит о его значительной миграционной способности в окружающей среде и влиянии ионного состава водной фазы на сорбционно-десорбционные характеристики почв по отношению к радиоактивному элементу. Совокупная доля фракций радия “карбонаты” и “обменная” в аллювиально-дерновой почве составила 23.7–67.1, в подзолистой – 1.7–55.0% его удельной активности. Диапазон варьирования суммарной удельной активности радионуклида в легкоподвижных формах (фракции “водорастворимая”, “обменные”, “карбонаты”) был меньше в сравнении с размахом изменения валового содержания радионуклида (табл. 2). Среднее совокупное содержание радия в этих группах соединений составило 2.39 и 0.82 Бк/г для подзолистой и аллювиально-дерновой почв соответственно. Практически это была та часть радионуклида, которая при обычных условиях из почв легко десорбируется и переходит в водную фазу. В этой форме нахождения радий является биологически доступным и, следовательно, активнее включается в биогеохимические циклы миграции. Существенная часть его удельной активности – 1.1–21.7% в подзолистой и 5.3–20.5% – аллювиально-дерновой почвах представлена во фракции “полутурные оксиды и гидроксиды”, которая традиционно считается ассоциированной с оксидами и гидроксидами железа и марганца. В целом, подобное распределение радия в загрязненных почвах не противоречит

имеющимся данным литературы (Алексахин, 1990; Virtanen et al., 2013; Abdullah et al., 2016; Guillen et al., 2018).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье рассмотрены данные о содержании и геохимической подвижности ^{226}Ra в абиотических компонентах (поверхностные воды, донные отложения, почвы) экосистем северной тайги в районе расположения бывшего промысла по добыче радия. Установлено, что в подзолистой почве при уровне загрязнения радием 2.0–112 Бк/г суммарная удельная активность его геохимически подвижных форм нахождения выше, а миграция с почвенно-грунтовыми водами более слабая (0.03 Бк/л), чем в пойменной аллювиально-дерновой почве с содержанием радионуклида 0.6–8.3 Бк/г. В дренажных водах последней удельная активность радиоактивного элемента была максимальной для района (0.55 Бк/л). Эти воды характеризовались наибольшим количеством радия во фракциях взвешенного вещества (98%) и гуминовых кислот (97%). В речной акватории также доминировали его взвешенные формы нахождения, но, в отличие от вод территории с дерновым типом почвообразования, в составе гумусовых фракций радионуклида преобладали соединения фульвокислотной группы, что закономерно для поверхностных вод таежной зоны.

Сменяемость периодов избыточной и низкой влажности интенсифицировала неустойчивость окислительно-восстановительных процессов и состояния основных природных сорбентов радионуклида в донных отложениях и почвах района исследования, что подтвердилось при сравнении доли геохимически подвижных фракций радия в отдельных образцах почв, в почвах двух участков разного местоположения, а также при рассмотрении его форм нахождения в различных донных отложениях. В речных илах радионуклид находился в легкоподвижных, малоподвижных и нерастворимой формах нахождения. В отсутствие благоприятных условий для седиментации (низкая температура воды и сорбционная способность донного материала, высокая скорость течения) удельная активность радия в речных осадках зоны влияния бывшего радиохимического предприятия (0.3–1.8 мБк/г) была выше среднефонового показателя (0.2 мБк/г). Она заметно увеличивалась в створах реки в непосредственной близости от радиоактивно загрязненных территорий. В случае почв исследованных типов содержание радионуклида во фракциях “обменные”, “карбонаты” и “полуторные оксиды и гидроксиды” было больше, чем в других экстрактах. По относительному содержанию радия доминировала фракция “обменные”. Суммарная доля удельной активности радиоактивного элемента в формах нахождения “водорастворимая”, “аморфные силикаты” и “органическое вещество” характеризовалась преобладанием последней и занимала в подзолистой почве 0.4–3.7%, в аллювиально-дерновой – 1.6–7.4% содержания радионуклида. Вклад нерастворимого остатка в удельную активность радия был значительным и варьировал в градиенте значений 7.8–69.4% для аллювиально-дерновой и 34.1–95.5% – для подзолистой почвы. При этом доля геохимически подвижного радионуклида отрицательно коррелировала с его валовой удельной активностью в почве ($r = -0.81$), что в качестве тренда отмечалось и для донных отложений.

Исследования выполнены в рамках темы Госзадания “Механизмы биогенной миграции радионуклидов и закономерности возникновения отдаленных последствий индуцированных у растений и животных в условиях хронического радиационного и химического воздействия” № 0414-2018-0002.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексахин Р.М., Архипов Н.П., Бархударов Р.М., Василенко И.Я., Дричко В.Ф., Иванов Ю.А., Маслов В.И., Маслова К.И., Никифоров В.С., Поликарпов Г.Г., Попова О.Н., Сироткин А.Н., Таскаев А.И., Тестов Б.В., Титаева Н.А., Февралева Л.Т. (1990) *Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы*. М.: Наука, 368 с.

Аринушкина Е.В. (1962) *Руководство по химическому анализу почв*. М.: Изд-во МГУ, 491 с.

Лурье Ю.Ю. (1971) *Унифицированные методы анализа вод*. М.: Химия, 247 с.

Носкова Л.М., Шуктомова И.И. (2015) Особенности распределения радия в техногенных почвах в зависимости от их физико-химических и минералогических характеристик. *Геохимия* (11), 1043-1050.

Noskova L.M., Shuktomova I.I. (2015) Radium distribution in anthropogenic soils as a function of soil physico-chemical and mineralogical parameters. *Geochem. Int.* **53**(11), 1012-1018.

Рачкова Н.Г., Зайнуллин В.Г. (2015) Моделирование подвижности радия-226 в загрязнённых подзолистых почвах на основе данных регрессионного анализа. *Актуальные проблемы региональной экологии и биодиагностика живых систем* (Книга 2). Киров: ООО “Веси”, 194-197.

Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. (2009) Изменение подвижности соединений урана, радия и тория в пахотном слое подзолистой почвы. *Почвоведение* (2), 211-217.

Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И. (2006) *Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве*. СПб.: Наука, 146 с.

Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И., Карманов А.П. (2016). Фазовое распределение радия-226 в поверхностных водах района расположения бывшего радиодобывающего предприятия. *Бутлеровские сообщения* **45**(3), 60-67.

Старик И.Е. (1969) *Основы радиохимии*. Л.: Наука, 247 с.

Шапошникова Л.М., Рачкова Н.Г. (2018) Анализ эффективности реабилитации территории хранилища отходов радиевого производства в Республике Коми. *Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология* (2), 74-85.

Abdullah J.A., Al-Masri M.S., Amin Y., Awad I., Sheab Z. (2016) Chemical fractionation of radium-226 in NORM contaminated soil from oilfields. *J. Env. Radioact.* **165**, 47-53.

Chao J.H., Chuang C.Y. (2011) Accumulation of radium in relation to some chemical analogues in *Dicranopteris linearis*. *Appl. Radiation Isotopes* **69**, 261-267.

Giffroy P., Durrieu G., Garnier J.-M. (2009) Probabilistic distribution coefficients (K_d s) in freshwater for radioisotopes of Ag, Am, Ba, Be, Ce, Co, Cs, I, Mn, Pu, Ra, Ru, Sb, Sr and Th – implications for uncertainty analysis of models simulating the transport of radionuclides in rivers. *J. Env. Radioact.* **100**, 785-794.

Guillen J., Munoz-Serrano A., Salvador Baeza A., Salas A. (2018) Speciation of naturally occurring radionuclides in Mediterranean soils: bioavailability assessment. *Env. Sci. Poll. Res.* **25**, 6772-6782.

Klemt E., Spasova Y., Zibold G. (2002) Deposition of artificial radionuclides in sediments of the River Yenisei. *Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic*. S. Petersburg, 67-70.

Perez-Moreno S.M., Gazquez M.J., Perez-Lopez R., Bollar J.P. (2018) Validation of the BCR sequential extraction procedure for natural radionuclides. *Chemosphere* **198**, 397-408.

Virtanen S., Vaaramaa K., Lehto J. (2013) Fractionation of U, Th, Ra and Pb from boreal forest soils by sequential extractions. *Appl. Geochem.* **38**, 1-9.