

Распределение Pu и Am в системе почва–вода–карбоксильная смола

© Г. А. Соколик, С. В. Овсянникова, И. М. Кимленко

Белорусский государственный университет, Минск

Получено 27.01.2003

УДК 541.183;543.54

Изучена динамика распределения Pu и Am между компонентами системы почва–вода–карбоксильная смола для почв с различным сорбционным комплексом. По фракционному составу органических компонентов водной фазы системы и содержанию трансурановых элементов (ТУЭ) во фракциях анализируется состояние Pu и Am в растворе. Установлено, что концентрация элементов в водной фазе системы существенно зависит от содержания и состава гумуса почвы. Показано, что ТУЭ находятся преимущественно в составе гуминовокислотных фракций раствора, причем доля Pu в них выше, чем Am. В системе с повышенным содержанием гумуса ТУЭ существуют в растворе в виде органических комплексов с компонентами гумусовых веществ. В системе с низким содержанием гумуса в растворе присутствуют гидролизные формы элементов. Тип изотерм сорбции радионуклидов на смоле позволяет судить о характере протекающих сорбционных процессов. Показано, что сорбция на смоле определяется состоянием Pu и Am в растворе.

Система почва–вода–карбоксильная смола КБ-4 используется для анализа поступления ТУЭ из почвы в растение. При этом ионообменная смола имитирует взаимодействие корневой системы растений с почвенным комплексом. Изучена динамика распределения Pu и Am в системах с разными типами почвы. С целью создания модельных систем навески почвенного мелкозема (частицы менее 0.25 мм) смешивали со смолой КБ-4 (размер зерен ~0.5 мм) в Na⁺-форме с максимальной емкостью 9.50 ммоль/г и дистиллированной водой в массовом соотношении 1 : 3 : 10 в расчете на абсолютно сухое состояние почвы и смолы. Были взяты загрязненные продуктами Чернобыльского происхождения образцы дерново-подзолистой песчаной (ДП) и дерновой супесчаной (Д) почв, характеристики которых приведены в таблице. Приготовленные суспензии периодически перемешивали на ротаторе RRMini и через определенные промежутки времени извлекали для исследования. Смолу выделяли, пропуская суспензию через сито с диаметром отверстий 0.25 мм, водную фазу и почву разделяли с помощью высокоскоростной центрифуги Sigma-4-10. Содержание ^{239,240}Pu и ²⁴¹Am в отдельных компонентах системы определяли методом радиохимического анализа [1] с идентификацией радионуклидов α-спектрометром Alpha-King 676 А. Предел детектирования составлял 0.0002 Бк, что соответствовало 0.0003 × 10⁻¹² моль по ^{239,240}Pu и 0.0007 · 10⁻¹⁴ моль по ²⁴¹Am; относительная погрешность определения не превышала 10%.

Исследовали кинетику десорбции ТУЭ из почвы в водную фазу и сорбции Pu и Am на смоле. С помощью спектрофотометра СФ-46 определяли содержание гуминовых (ГК) и фульвокислот (ФК) в водном растворе [2] и анализировали распределение радионуклидов между компонентами системы. В состоянии равновесия, которое устанавливалось примерно через месяц (рис. 1), в растворе системы с дерново-подзолистой песчаной почвой относительное количество органических фракций составляло 42%, ^{239,240}Pu – 30–32% и ²⁴¹Am – 42–43% от их содержания в исходном почвенном образце. Это значительно превышает содержание соответствующих компонентов в системе с дерновой супесчаной почвой (30–33, 26–27 и 30–33%). На всех стадиях эксперимента в растворе обеих систем преобладали компоненты фракции ФК, при этом в системе с дерновой почвой их доля была выше (ФК/ГК 1.85–2.32), чем в системе с дерново-подзолистой почвой (ФК/ГК 1.17–1.75). Со временем в растворе наблюдалось небольшое снижение доли фракции ФК и увеличение доли ГК-компонентов, что могло быть связано с насыщением смолы более легко сорбируемыми ГК и последующим поглощением ФК.

Изменение содержания ^{239,240}Pu и ²⁴¹Am в растворе по мере увеличения концентрации гумусовых компонентов хорошо аппроксимируется линейными функциями (рис. 2). Из полученных зависимостей следует, что при отсутствии гумусовых веществ (ГВ) в водной фазе системы с дерно-

Характеристики почвенных образцов*

Образец	Масса навески, г	pH _{KCl}	ОВ, %	ЕКО	Ca _{обм}	Mg _{обм}	A(^{239,240} Pu)	A(²⁴¹ Am)
				ммоль/кг			Бк/кг (моль/кг)	
ДП	10	4.9	1.3	29.4	2.00	<0.6	316 (407.0 · 10 ⁻¹²)	350 (12.22 · 10 ⁻¹²)
Д	10	4.1	8.4	112	89.2	25.4	534 (687.7 · 10 ⁻¹²)	600 (20.95 · 10 ⁻¹²)

* pH_{KCl} – pH почвенной суспензии в водном растворе 1 моль/л KCl; ОВ – содержание органического вещества; ЕКО – емкость катионного обмена; Ca_{обм}, Mg_{обм} – содержание обменных катионов кальция и магния; A(^{239,240}Pu), A(²⁴¹Am) – содержание соответствующих изотопов Pu и Am в образцах почвы.

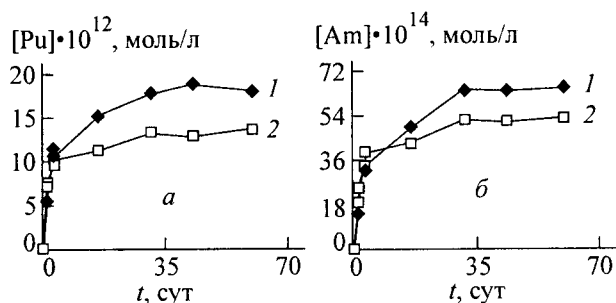


Рис. 1. Содержание Pu (а) и Am (б) в водной фазе системы в зависимости от времени (t): 1 – в системе с дерновой супесчаной почвой, 2 – в системе с дерново-подзолистой песчаной почвой.

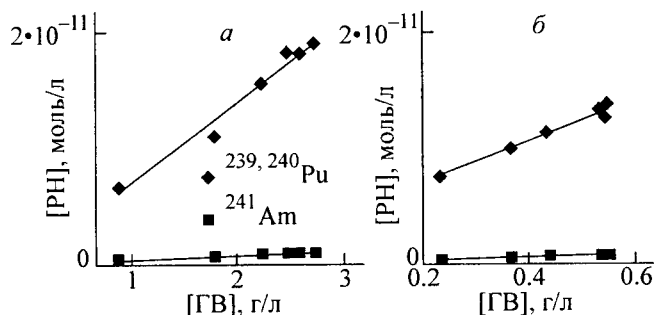


Рис. 2. Зависимость концентрации радионуклидов ([РН]) $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am от содержания гумусовых веществ ([ГВ]) в растворе. а – системы с дерновой супесчаной почвой, б – системы с дерново-подзолистой песчаной почвой. Уравнение регрессии: а – $[\text{Pu}] = 7 \cdot 10^{-12}[\text{ГВ}] - 2 \cdot 10^{-13}$, $R^2 = 0.98$; $[\text{Am}] = 3 \cdot 10^{-13}[\text{ГВ}] - 1 \cdot 10^{-13}$, $R^2 = 0.91$; б – $[\text{Pu}] = 2 \cdot 10^{-11}[\text{ГВ}] + 4 \cdot 10^{-12}$, $R^2 = 0.98$; $[\text{Am}] = 8 \cdot 10^{-13}[\text{ГВ}] + 6 \cdot 10^{-14}$, $R^2 = 0.98$.

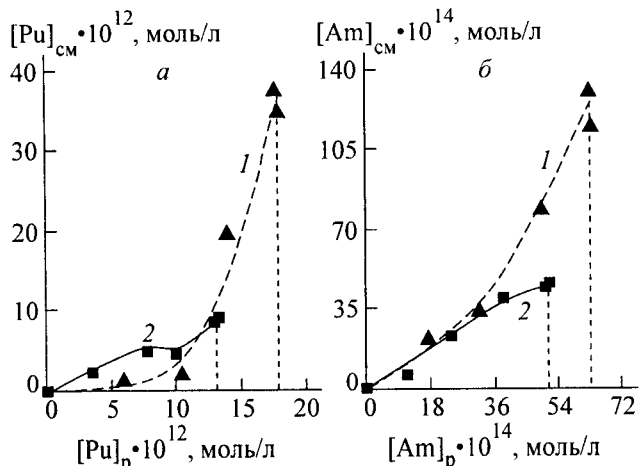


Рис. 3. Изотермы сорбции Pu (а) и Am (б) на смоле KB-4: 1 – для системы с дерновой супесчаной почвой, 2 – для системы с дерново-подзолистой песчаной почвой. $[\text{Pu}, \text{Am}]_{\text{см}}$ – концентрация радионуклидов на смоле, $[\text{Pu}, \text{Am}]_{\text{р}}$ – в растворе.

вой почвой Pu и Am не могут находиться в растворе. Это означает, что в данном случае ТУЭ могут присутствовать в растворе лишь в составе комплексных соединений с компонентами поч-

венного гумуса, перешедшими в раствор. Более низкий предел концентрации органических компонентов для Pu (0.04 г/л) по сравнению с Am (0.36 г/л) указывает на повышенную склонность Pu к комплексообразованию с гумусовыми составляющими.

В системе с дерново-подзолистой почвой даже при отсутствии органических компонентов в водной фазе содержание ТУЭ достигает $3.6 \cdot 10^{-12}$ моль/л (2.8 Бк/л) по $^{239,240}\text{Pu}$ и $5.9 \cdot 10^{-14}$ моль/л (1.7 Бк/л) по ^{241}Am , что может быть обусловлено спецификой форм нахождения ТУЭ в растворе. Из-за низкого содержания ГВ в рассматриваемой почве (см. таблицу) концентрация гумусовых компонентов в растворе незначительна (рис. 2) и процессы комплексообразования, по-видимому, не в состоянии подавить процессы гидролиза Pu и Am [3]. В результате наряду с органическими комплексами в растворе могут существовать и гидролизные формы ТУЭ, которые практически отсутствуют в значительно более богатой ГВ системе с дерновой почвой. Вероятнее всего, именно гидролизные формы Pu и Am присутствуют при предельно низком содержании компонентов почвенного гумуса в растворе.

В водной фазе $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am находятся преимущественно во фракции ГК, причем в системе с дерново-подзолистой почвой с более высокой долей растворенных ГК относительное содержание Pu во фракции составляет 86%, а в системе с дерновой почвой – 76% от общего количества радионуклида в растворе. Относительное содержание Am в аналогичной фракции водной фазы двух систем практически одинаково (68 и 70%) и заметно уступает содержанию Pu. Отличия в поведении ТУЭ, скорее всего, являются результатом их разного состояния в растворах.

Особенности полученных изотерм сорбции ТУЭ на смоле (рис. 3) подтверждают сделанные выводы. Из характера изотерм следует, что сорбированные смолой формы элементов в системе с дерновой почвой однотипны, а в системе с дерново-подзолистой почвой существенно отличаются. В первом случае изотермы относятся к S-типу, что свидетельствует о сравнительно слабом средстве сорбируемых компонентов к карбоксильной смоле и их склонности к образованию ассоциатов [4]. При этом на смоле, скорее всего, сорбируются комплексы Pu и Am с компонентами почвенного гумуса, присутствующими в растворе. В рассматриваемой системе в растворе находятся не только наиболее низкомолекулярные компоненты ГВ, но и фракции ФК и ГК, связанные в почве с Ca и Mg, которые не могут переходить в раствор в отсутствие карбоксильной смолы. Благодаря наличию в составе смолы двух рядом расположенных карбоксильных групп катионит KB-4 обладает повышенной селективностью по отношению к двухва-

лентным катионам, в основном катионам Ca^{2+} и Mg^{2+} , что приводит фактически к мягкому декальцированию почвы и дополнительному поступлению гумусовых компонентов в раствор. Помимо ионообменных свойств смола КБ-4 обладает способностью образовывать комплексы с ионами поливалентных металлов. В результате катионы железо- и алюмогумусовых соединений могут обмениваться на катионы Na^+ смолы, повышая гидрофильность и пептизируемость подобных элементоорганических соединений [5]. Образование растворимых органических и металлоорганических комплексных соединений (в частности, фульватных комплексов железа) способствует дополнительному переходу Pu и Am в раствор [3]. В системе с дерновой почвой на всех этапах эксперимента на смоле, вероятно, сорбировались железо-гумусовые комплексы ТУЭ. Об этом свидетельствует тот факт, что уже через сутки на ионите обнаружено железо, количество которого постепенно возрастало и в состоянии равновесия достигало 30% по отношению к общему количеству элемента, десорбированному из почвы. По мере увеличения концентрации сорбированных комплексов ТУЭ усиливается взаимодействие между ними, что может приводить к образованию полимерных комплексных форм Pu и Am в фазе смолы. Более крутой вид изотермы свидетельствует о более сильном межмолекулярном взаимодействии сорбированных комплексов Pu по сравнению с Am [4].

L-тип изотерм в системе с дерново-подзолистой почвой указывает на специфический характер сорбции и относительно высокое сродство сорбированных форм Am к смоле. Подобный тип изотерм свидетельствует о межмолекулярном отталкивании компонентов сорбата. Вероятно, в этом случае смола предпочтительно сорбирует гидролизные формы ТУЭ и лишь в незначительном количестве комплексы Pu и Am с гумусовыми компонентами раствора. При этом смола проявляет повышенную селективность по отношению к катионам $\text{Am}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Am}(\text{OH})_2^+$. Особенности изотермы сорбции Pu свидетельствуют о сложном характере протекающего процесса. В начальный момент, вероятно, сорбируются более простые гидролизные формы: $\text{Pu}(\text{OH})^{3+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_2^+$, $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$, а в дальнейшем после насыщения ими смолы – комплексы Pu с железо-гумусовыми компонентами раствора, что приводит к возникновению плато на изотерме [6]. На это указывает появление Fe на смоле лишь на последней стадии эксперимента, хотя на всех предыдущих этапах оно присутствовало в растворе, причем в состоянии равновесия на смоле обнаружено не более 6% Fe , десорбированного из почвы.

В системе с дерновой почвой доли сорбированных ионитом ТУЭ по отношению к содержанию Pu и Am в исходном почвенном образце (15.8 и 17.5%) заметно выше, чем в системе с дерново-

подзолистой почвой (6.4 и 10.9%). При этом в первой системе относительные количества удерживаемых смолой радионуклидов очень близки, а во второй – Am преобладает. В системе с дерновой почвой доли Pu и Am на смоле по отношению к количествам десорбированных из почвы ТУЭ также соизмеримы (39 и 37%) и значительно больше, чем в системе с дерново-подзолистой почвой (17 и 21%). Сравнительно высокое содержание ГВ в дерновой почве способствует поступлению Pu и Am в водную фазу и приводит к повышенной сорбции элементов смолой. Одной из причин относительно высокой сорбции Am может быть более значительное по сравнению с Pu содержание водорастворимых форм элемента в почвах, причем для дерново-подзолистой песчаной разновидности эти различия более существенны [7].

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- 1) относительное содержание ТУЭ в водной фазе системы почва–вода–карбоксильная смола определяется содержанием и составом почвенного гумуса: увеличение содержания гумусовых компонентов и доли подвижных фракций в их составе способствует поступлению Pu и Am в раствор;
- 2) ТУЭ находятся преимущественно в составе ГК компонентов водной фазы системы, причем относительное содержание Pu в них выше, чем Am ;
- 3) более высокая концентрация комплексов ТУЭ с компонентами ГВ в водной фазе системы с дерновой супесчаной почвой приводит к повышенной сорбции Pu и Am смолой по сравнению с системой с дерново-подзолистой песчаной почвой;
- 4) в системе с дерново-подзолистой песчаной почвой доля сорбированного смолой Am превосходит аналогичную долю Pu , тогда как в системе с дерновой супесчаной почвой соответствующие количества ТУЭ соизмеримы, что вызвано разным состоянием элементов в растворах и разным характером протекающих сорбционных процессов;
- 5) особенности поведения Pu и Am в системе с дерново-подзолистой песчаной почвой обусловлены присутствием в растворе гидролизных форм ТУЭ.

Список литературы

- [1] Мясоедов Б. Ф., Новиков А. П., Павлоцкая Ф. И. // ЖАХ. 1996. Т. 51, N 1. С. 124–130.
- [2] Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. Общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 324 с.
- [3] Sokolikh G. A., Ovsiannikova S. V., Kimlenko I. M. // Radioprotection – Colloques. 2002. Vol. 37. P. 283–288.
- [4] Sposito G. The Thermodynamics of Soil Solutions. Oxford, 1981. 240 p.
- [5] Ширшова Л. Т. Полидисперсность гумусовых веществ почв. М., 1991.
- [6] Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии. Учебник для химических и химико-технологических специальностей вузов. М.: Высш. шк., 1991. 319 с.
- [7] Овсянникова С. В., Соколик Г. А., Эйсмонт Е. А. и др. // Геохимия. 2000. N 2. С. 222–234.