

11. ЭКОЛОГИЯ УРАНА

11.1 Уран в различных природных средах, растениях и животных

В микроколичествах (10^{-5} - $10^{-8}\%$) обнаруживается в тканях растений, животных и человека. В золе растений (при содержании уран в почве около $10^{-4}\%$) его концентрация составляет $1,5 \cdot 10^{-5}\%$. В наибольшей степени уран накапливается некоторыми грибами и водорослями (последние активно участвуют в биогенной миграции урана по цепи вода - водные растения - рыба - человек). В организм животных и человека уран поступает с пищей и водой в желудочно-кишечный тракт, с воздухом в дыхательные пути, а также через кожные покровы и слизистые оболочки.

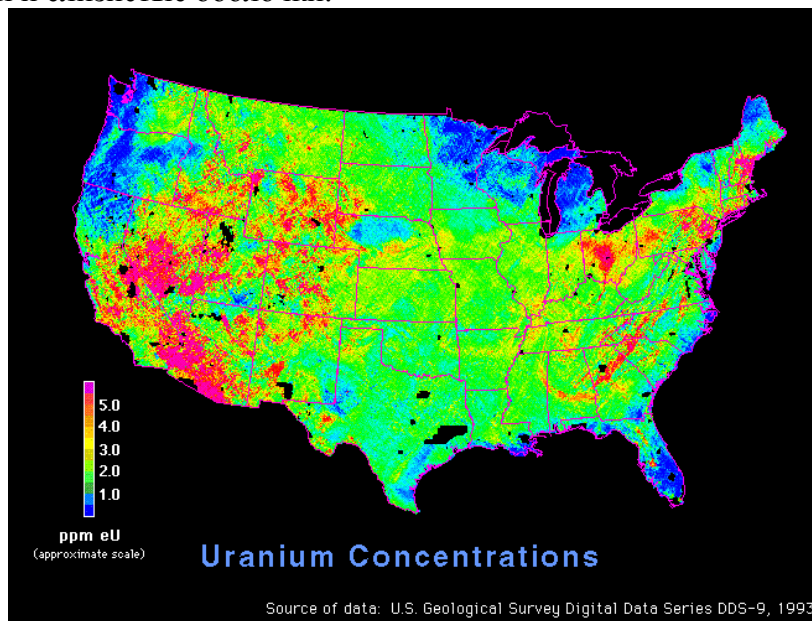


Рис. 49. Уран в почвах США.

Особое место в ряду проблем, отражающих сложное влияние современного общества на природу, занимает радиоактивное загрязнение почв. Его интенсификация в будущем предопределяется стратегией мирового промышленного развития, направленной на постоянное наращивание темпов производства. Увеличение доли атомной энергетики в энергобалансе, добычи радиоактивных и полиметаллических руд, фосфатов и органического топлива неизбежно сопровождается растущим загрязнением почв тяжелыми естественными радионуклидами, среди которых важное место занимают уран, радий и торий. Их экологическая значимость обусловлена не только собственной токсичностью и радиоактивностью, но и наличием дочерних продуктов распада, вносящих существенный вклад в повышение дозовых нагрузок на живые объекты, включая человека. Решение задачи минимизации негативных воздействий на биоту и население требует проведения в загрязненных районах мероприятий, позволяющих эффективно уменьшать содержание радионуклидов, в первую очередь, в продукции сельского хозяйства.

Уровень содержания радионуклидов в почвах определяется их содержанием в подстилающих породах, о чем говорилось в предыдущем разделе. От форм нахождения радионуклидов в почве зависит их доступность для растений. Почва - сложная полидисперсная система, в составе которой можно выделить несколько более или менее однородных подсистем: 1) обломки минералов горных пород; 2) глинистые минералы; 3) грубый гумус; 4) тонкий гумус; 5) пленки-гели, покрывающие почвенные частицы и состоящие из гидроксидов Fe, Mn, Al, кремнекислоты, органического вещества, различных солей; 6) живые корни растений; 7) почвенная фауна и микроорганизмы; 8) почвенные растворы; 9) почвенные газы. Радионуклиды находятся во всех компонентах почвы, хотя и в разных концентрациях и соотношениях. С почвенными газами связаны лишь изотопы радона.



Рис. 50. Citobacter – бактерии, накапливающие уран.

Некоторые организмы, такие как лишайники *Trapelia involuta*, или микроорганизмы, такие как бактерии *Citobacter*, могут поглощать уран в количествах в 300 раз больших, чем его содержание в окружающей среде. *Citobacter* извлекают уранил-ионы из глицерофосфата (или другого аналогичного органического фосфата). Через день усилий, грамм бактерий инкрустирует себя девятью граммами кристаллов уранилфосфата. Это позволяет считать, что подобные организмы можно будет использовать в системах биоочистки загрязнённых ураном воды.

Растения поглощают уран из почвы, на которой они произрастают. Концентрации урана в высушенных растениях варьируются в пределах 5 – 60 ppm, а зола от сожженных растений содержит до 4 ppm урана. Количество урана, поступающее в организм человека с растительной пищей обычно меньше 1-2 микрограмм/день. Наиболее доступны для растений радионуклиды, находящиеся в почве в растворенном виде. Однако растения могут извлекать химические элементы, в том числе и радионуклиды, из твердой фазы почвы. Кислые корневые выделения растений способны растворять относительно подвижные формы радионуклидов, связанные в минерально-обломочной фракции почв и растворимые в слабых кислотах (обменные, сорбционные и др.). Сорбция на гумусовом веществе с последующим переходом в необменные формы делает радионуклиды слабо доступными для растений, тем более, что гумусовые кислоты растворяются лишь в щелочах. На тех почвах, где основная масса радионуклидов прочно связана в гумусовых горизонтах, наблюдается снижение коэффициентов накопления растениями радионуклидов (КН). В качестве иллюстрации в табл. 33 приведены КН и $K_{\text{вод}}$ (коэффициенты водной миграции) для ряда районов Урала и Тимана, где подстилающими породами являются гранитоиды. На участках Полярного Урала и Тимана они затронуты метасоматическими процессами, в результате чего торий и уран в значительной степени оказались связанными в устойчивых к процессам выветривания минералах редкоземельных элементов.

Табл 33. Средние значения КН и $K_{\text{вод}}$ для ряда районов Урала и Тимана

Природно-климатическая зона	Район	^{238}U		^{226}Ra		^{232}Th	
		КН	$K_{\text{вод}}$	КН	$K_{\text{вод}}$	КН	$K_{\text{вод}}$
Тундра	Полярный Урал	0,21	0,09	8,5	-	0,5	0,02
Тайга	Северный Урал	0,08	1,7	3,4	11,2	0,03	0,2
	Тиман	0,17	0,07	4,4	0,3	0,30	0,07
Лесостепь	Южный Урал	0,005	0,9	0,7	1,2	0,46	-

Для U отчетливо наблюдается обратная зависимость между КН и $K_{\text{вод}}$. В районах Полярного Урала и Тимана, где U и Th изоморфно входят в минералы редкоземельных элементов и слабо подвижны, $K_{\text{вод}}$ имеют минимальные значения. В то же время U здесь, очевидно, доступен для растений, так как величины его КН максимальны. В аналогичном Тиману таежном районе Северного Урала преобладают рассеянные формы урана в подстилающих гранитах. Он сравнительно легко извлекается природными водами из обломков пород, а затем прочно связывается гумусом на восстановительных барьерах и становится слабо доступным для растений. Здесь КН урана низкие. Для черноземов Южного Урала, где гумус представлен слаборастворимыми гуматами Са, подобный процесс наиболее характерен.

Изотопное отношение урана $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ зависит от формы нахождения дочернего изотопа и может служить ее трассером. При гомогенном распределении всех изотопов урана в питающем субстрате (например, в воде) их изотопное отношение в растении будет таким же, как и в питающей среде. Если более подвижный ^{234}U из почвенных растворов прочно фиксирован гумусом, он является менее доступным для растений, чем ^{238}U , преимущественно находящийся в минеральной матрице почв. В этом случае $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{раст}} < (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_{\text{почв}}$.

Уран не является биогенным элементом. КН урана обычно ниже 1. При этом наблюдается довольно отчетливая зависимость КН от содержания урана в почвах. При содержаниях U, близких или равных $10^{-3}\%$, КН уменьшается. Это объясняется существованием в корнях растений определенного биологического барьера, препятствующего проникновению в надземную часть концентраций выше нескольких миллиграммов на 1 кг золы. Поэтому в корнях накапливается существенно больше U, чем в надземных органах. В одном и том же растении различные органы содержат U в неодинаковых количествах, что обусловлено его накоплением помимо корней в более старых органах (древесине, крупных ветках, коре) в отличие от сравнительно молодых листьев и хвои. Самой высокой способностью к накоплению U обладают мхи, в которых его содержание на порядок выше, чем в других видах растений того же биогеоценоза. Например, для Полярного Урала КН урана для мхов достигает 6,9 при среднем значении 2,3, в то время как для кустарников и кустарничков эта величина не превышает 1. В целом низшие растения концентрируют уран в большей степени, чем высшие. В накоплении U высшими растениями также наблюдаются видовые различия. Из древесной растительности наиболее высокие КН отмечены у березовых. Так, на Южном Урале КН для березы пушистой достигает 0,9 при среднем значении для всех видов растительности, равном 0,05. Минимальное накопление U повсеместно отмечается у травянистой растительности, прежде всего у злаковых. У культурных зерновых растений зерно содержит в 2 раза меньше U, чем солома.

Местные органические, азотные и фосфорные удобрения существенным образом влияют на содержание урана в растениях.

Источником естественных радионуклидов морей и океанов является литосфера: 1) твердый и жидкий сток с континентов; 2) береговая абразия; 3) выщелачивание из донных осадков; 4) осаждение аэрозолей из атмосферы (пыль); 5) осаждение материала вулканических извержений (сравнительно мало и не постоянно).

Состав морской воды достаточно стабилен, поэтому и концентрации природных радионуклидов в ней довольно постоянны (Табл. 34).

Табл. 34. Концентрация и активность естественных радионуклидов в морской воде

Радионуклид	Концентрация, г/л	Активность, Бк/л	Радионуклид	Концентрация, г/л	Активность, Бк/л
²³⁸ U	3,3 · 10 ⁻⁶	3,3 · 10 ⁻²	²¹⁰ Po	2 · 10 ⁻¹⁷	3,3 · 10 ⁻³
²³⁴ U	2 · 10 ⁻¹⁰	3,3 · 10 ⁻²	²³⁵ U	2 · 10 ⁻⁸	1,7 · 10 ⁻³
²³⁰ Th	1 · 10 ⁻¹²	6,7 · 10 ⁻⁴	²³¹ Pa	5 · 10 ⁻¹⁴	8,4 · 10 ⁻⁵
²²⁶ Ra	3 · 10 ⁻¹⁴	3,3 · 10 ⁻³	²³² Th	5 · 10 ⁻⁹	1,7 · 10 ⁻⁵
²²² Rn	5 · 10 ⁻¹⁹	3,3 · 10 ⁻³	²²⁸ Ra	2 · 10 ⁻¹⁷	1,7 · 10 ⁻⁴
²¹⁰ Pb	5 · 10 ⁻¹⁵	3,3 · 10 ⁻³			

В составе морской воды преобладают изотопы урана, наиболее устойчивые в этих условиях. Максимальную активность имеет ²³⁴U, а отношение активностей ²³⁴U/²³⁸U постоянно и равно 1,15.

Концентрации естественных радионуклидов в донных осадках зависят как от состава последних, так и от самих радионуклидов. В составе глинистых прибрежных осадков преобладает терригенная компонента, и они во многом отражают области сноса. Среди глубоководных осадков наиболее высокой радиоактивностью отличаются красные глины. Соотношение радионуклидов в осадках существенно отличается от их распределения в воде. По массе преобладает ²³²Tb, затем ²³⁸U, по величине активности на первом месте находятся продукты распада урана: ²³⁰Th и ²²⁰Ra (Табл.35).

Табл. 35. Активность природных радионуклидов в глубоководных океанических осадках, Бк/кг

Тип осадков	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²³⁵ U	²³² Th
Красная глина	11 - 30	11 - 30	590 - 2400	420 - 1700	0,7 - 1,5	22 - 96
Глобигериновый ил	7,4	7,4	150	85	0,4	13

По общей активности запасов природных радионуклидов, согласно данным МАГАТЭ, на первом месте находится калий (1,6 · 10¹⁰ ТБк), а на втором - ²³⁸U (5,6 · 10⁷ ТБк). Различия в распределении отдельных радионуклидов определяются их геохимическими особенностями в океанической среде.

Уран наиболее устойчив в воде океана. Его концентрация стабильна и составляет в среднем 3 · 10⁻⁶ г/л. Отклонения от этой величины наблюдаются лишь в прибрежных зонах за счет разбавления речным стоком. Так, в водах Финского залива концентрация урана снижается до 0,8 · 10⁻⁶ г/л. В замкнутых морских бассейнах она возрастает за счет испарения параллельно общей минерализации. В воде океана с рН 7,8 - 8,2 и молярной концентрацией (моль/л): U - 1,43 · 10⁻⁸, HCO₃⁻, 2,3 · 10⁻³ CO₃²⁻ - 2,2 · 10⁻⁴ наиболее вероятной формой нахождения урана является комплексный ион [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻.

Максимальное осаждение урана происходит на шельфе в процессе диагенеза на органическом веществе, фосфоритах. Так, коэффициент распределения между фосфоритами и морской водой весьма высок: 2000 - 170000. В то же время у глубоководных глинистых осадков он невелик: до 340. Наблюдается накопление урана и на гидроксидах Fe и Mn в железомарганцевых конкрециях океана. Органическое вещество выступает как сорбент-восстановитель уже после гибели организма.

Накопление урана гидробионтами связано прежде всего с образованием карбонатного скелета. Н в некоторых кораллах достигает 2800. U концентрируется на внешних частях кораллитов, и при их перекристаллизации наблюдаются потери урана. В водорослях U связан прямой корреляционной зависимостью с Са. С органическим углеродом связь отрицательная. В моллюсках U сконцентрирован преимущественно в двух внешних слоях раковин, в мягких тканях его мало. Таким образом, уран не является биогенным элементом. Накопление его морскими организмами происходит в основном при образовании биогенных карбонатов, преимущественно арагонитовой структуры, куда U попадает при разрушении карбонатных комплексов. В растениях U концентрируется производными целлюлозы. В мягких тканях животных организмов он образует уранил-белковые соединения, для костной ткани характерны уранил-фосфатные и уранил-карбонатные соединения. Известны и другие комплексы и хелаты U с органическим веществом

Табл. 36. Средние коэффициенты распределения (осадки) и накопления радиоактивных элементов в морских осадках и гидробионтах

Радио нуклид	Осадки глубоко водные	ЖМК глубоко водные	Осадки при брежные	Фито планктон	Макро фиты	Зоо планктон	Рако образные	Мол люски	Голо воногие моллюски	Рыбы
Pb	3 · 10 ⁷	2 · 10 ⁸	2 · 10 ⁵	7 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ³	7 · 10 ³	2 · 10 ²
Po	2 · 10 ⁷	-	2 · 10 ⁴	7 · 10 ⁴	1 · 10 ³	3 · 10 ⁴	5 · 10 ⁴	1 · 10 ⁴	3 · 10 ⁴	2 · 10 ³
Ra	3 · 10 ⁴	3 · 10 ⁵	5 · 10 ³	2 · 10 ³	1 · 10 ²	1 · 10 ²	1 · 10 ²	1 · 10 ³	2 · 10 ³	5 · 10 ²
Ac	2 · 10 ⁶	-	2 · 10 ⁶	1 · 10 ⁴	1 · 10 ³	1 · 10 ⁴	1 · 10 ³	1 · 10 ³	1 · 10 ⁴	50
Th	5 · 10 ⁶	1 · 10 ⁸	2 · 10 ⁶	2 · 10 ⁴	2 · 10 ²	1 · 10 ⁴	1 · 10 ³	1 · 10 ³	2 · 10 ⁴	6 · 10 ²
Pa	1 · 10 ⁶	-	1 · 10 ⁶	1 · 10 ³	1 · 10 ²	1 · 10 ³	10	5 · 10 ²	1 · 10 ³	50
U	5 · 10 ²	1 · 10 ³	1 · 10 ³	20	1 · 10 ²	5	10	30	20	1

11.2 Мониторинг урана

Уран во внешней среде определяют методом радиометрического анализа путем измерения α -активности сухих и зольных остатков проб. Определение микроколичеств урана в почве проводят фотометрическим методом. Он заключается в экстракции урана трибутилфосфатом из раствора нитрата аммония и трилона Б. и реэкстракции раствором арсеназо III. Реэкстракт разбавляют концентрированной азотной кислотой, обработанной мочевиной, и измеряют на фотоколориметре с красным светофильтром.

При определении урана в почве и других минеральных пробах применяют следующий метод. Пробу разлагают плавиковой кислотой, экстрагируют урана этилацетатом и после реэкстракции определяют его колориметрически в виде комплекса с арсеназо III. Другим методом определения урана в почвах, илах, растениях и тканях животных является экстракционно-люминесцентный метод. Определение урана в природных водах основано на концентрировании урана из воды на гидроксиде железа с последующей экстракцией трибутилфосфатом и реэкстракции раствором арсеназо III с дальнейшим определением фотометрическим методом. Определение урана в растительности основано на измерении люминесценции урана в перлах NaF. Проводят полное переведение пробы в раствор и избирательное экстрагирование урана диэтиловым эфиром. Для контроля химического выхода используют ^{237}U ($T_{1/2} - 2,3$ сут) с высокой удельной активностью. Наиболее чувствительным и точным методом определения очень малых количеств урана является активационный метод. Он основан на измерении активности продуктов деления урана, получаемых при облучении урана потоком тепловых нейтронов при плотности потока $10^{12}-10^{13}$ нейтр/(см²-с).

Общие методики качественного и количественного анализа урана обсуждены нами ранее в главе «Аналитическая химия урана».

11.3 Мероприятия по уменьшению вредного воздействия на окружающую среду

При решении проблемы реабилитации радиоактивно загрязненных земель используют естественные механизмы дезактивации почв и их очистке с помощью физико-химических методов, и различные способы ограничения подвижности и биологической доступности радиоактивных элементов.

Эффективность методик реабилитации загрязнённых ураном почв зависит от механизма трансформации состояния радиоактивных элементов при внесении в почву удобрений, мелиорантов и сорбентов. Их использование позволяет повысить уровень почвенного плодородия и открывает возможности для ограничения подвижности и биологической доступности радионуклидов в загрязненных средах. Многообразие химических форм естественных радиоактивных элементов и инактивацию поглотительных свойств многих материалов в природных условиях, делает поиск доступных и эффективных для целей дезактивации сорбентов сложной задачей. Применительно к реабилитации загрязненных ураном почв рядом преимуществ обладают материалы на основе растительной ткани и цеолиты. Хорошие результаты даёт применение в качестве дезактивирующих веществ альцимсодержащих пород и гидролизного лигнина древесины, представляющего собой многотоннажный отход гидролизного производства. Они обладают высокой сорбционной способностью к экологически значимым естественным радионуклидам: урану, радю и торю и их внесение в загрязнённую почву позволяют ограничить подвижность соединений урана, радия и тория посредством их поглощения из загрязненной подзолистой почвы на сорбентах.

Мероприятия, связанные с уменьшением опасности вредного воздействия на окружающую среду включают отказ от шахтного и карьерного способа добычи урановой руды и переход на скважинное подземное выщелачивание, при котором ландшафту и недрам наносится минимальный экологический ущерб. На всех месторождениях должны находиться службы охраны труда, осуществляющие производственный контроль за состоянием окружающей среды, радиационной, технической и ядерной безопасности. Эта работа проводится дозиметрическими службами, оснащенными дозиметрической и радиометрической аппаратурой для проведения квалифицированных замеров параметров в соответствии с установленной номенклатурой радиационного контроля, согласованной с органами государственного санитарного надзора.

Большое значение имеют мероприятия по рекультивации урановых шахт и карьеров, урановых захоронений и территорий хвостохранилищ (например, покрытие отвалов переработанной руды фосфогипсом).