Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук

> Серия «Экология» Издается с 1989 г. Выпуск 101

# В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова

# СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

# СТРОНЦИЙ

Аналитический обзор

Новосибирск, 2013

#### ББК 26.326

Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Стронций = Sorption when groundwater contaminating by heavy metals and radioactive elements. Strontium : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2013. – 95 с. – (Сер. Экология. Вып. 101).

#### ISBN 978-5-94560-242-7

Данный выпуск серии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного / десорбционного поведения стронция. Радиоактивный изотоп <sup>90</sup>Sr является одним из наиболее опасных продуктов деления урана и плутония. Он характеризуется высокой токсичностью из-за своей способности активно включаться в биологический круговорот веществ. Стронций является аналогом кальция и легко вступает в процессы обмена веществ животных и человека. Значительный интерес для гидрогеологов, изучающих миграцию радиоактивных отходов через подповерхностную среду, представляет геохимическое поведение стронция в зоне аэрации и водоносных горизонтах. Представлены механизмы адсорбции стронция почвами и горными породами в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Изучено влияние характеристик твердой и жидкой фаз на адсорбционное поведение стронция в системе «вода – порода». Представлены параметры изотерм адсорбции и коэффициенты распределения. Рассмотрены условия миграции стронция в зонах радиоактивного загрязнения. Одной из практических задач настоящего аналитического обзора является получение информации для моделирования поведения стронция в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

The present issue of the series «Sorption processes at contamination of groundwater heavy metals and radioactive elements» is devoted to the study of the adsorption / desorption behavior of strontium. The objectives of this chapter are to provide understanding of geochemical processes affecting the sorption strontium (Sr) and identify the important aqueousand solid-phase parameters controlling sorption / desorption and migration processes in the subsurface environment. Adsorption isotherm parameters and distribution coefficient values as a functions of key geochemical processes are presented.

The review will be useful for professionals modeling processes of radioactive metals contamination in water-rock system.

Ответственный редактор канд. геол.-минерал. наук Н. А. Румянцева

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О. Л. Лаврик канд. пед. наук Т. А. Калюжной Л. Т. Юкляевской

ISBN 978-5-94560-242-7 © Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук (ГПНТБ СО РАН), 2013

### ВВЕДЕНИЕ

Металлы Cd, Zn, Cu, Pb, U, Sr относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих биосферу [1–4]. Металлы могут поступать в геологическую среду с атмосферными выпадениями, отходами горной и тяжелой промышленности, при захоронении радиоактивных отходов или размещении муниципальных отходов (свалки, удобрения).

Токсичные металлы накапливаются в почвах и горных породах и мигрируют в подземные воды. При изменении условий окружающей среды миграция металлов может резко увеличиться даже через много лет после их поступления и вызвать выброс в водоносные горизонты – это так называемые «химические бомбы замедленного действия» [9, 15]. Для прогнозирования таких процессов необходимо рассматривать формы нахождения металлов в отходах и особенности их поведения в геологической среде, учитывать характер, последовательность и зональность химических и микробиологических процессов.

Подвижность металлов изменяется в результате протекания физикохимических процессов (адсорбции, осаждения и фильтрации), формирования геохимических (комплексообразование и осаждение) и биологических барьеров [10, 11]. Исследования многих загрязненных природных систем показали, что адсорбция / десорбция – один из наиболее значимых геохимических процессов, влияющих на миграцию неорганических загрязнителей [7, 12–14].

Предлагаемая серия обзоров продолжает исследования, начатые в работе [5], и посвящена изучению поведения распространенных загрязнителей – тяжелых металлов и радиоактивных элементов, склонных к интенсивной миграции в системе «вода – порода». Для каждого металла рассмариваются механизмы и модели сорбции, влияние различных характеристик твердой и жидкой фаз на его адсорбционное поведение, роль органического вещества в адсорбции и миграции, процессы десорбции. Демонстрируется статистический анализ совместного влияния различных факторов на сорбцию / десорбцию металлов, показываются возможности геохимического моделирования. Рассматривается влияние антропогенных изменений на подвижность металлов.

В настоящем выпуске исследуются особенности сорбционного поведения стронция. По сравнению с атмосферой и открытыми водоемами в недрах Земли миграция радиоактивных веществ ограничена, и поэтому недра рассматриваются как одно из наиболее перспективных мест захоронения радиоактивных отходов. Однако это связано с таким нежелательным последствием, как загрязнение подземных вод. Для устранения этой опасности необходимо обеспечить прогнозирование миграции радиоактивных веществ, которая в большинстве случаев зависит от физико-химического и гидродинамического состояния рассматриваемого водоносного горизонта. Радиоактивный изотоп <sup>90</sup>Sr с относительно длительным периодом по-

Радиоактивный изотоп <sup>90</sup>Sr с относительно длительным периодом полураспада – 29,1 года – является одним из наиболее опасных продуктов деления урана и плутония, происходящего в ядерных реакторах, поскольку этот долгоживущий изотоп относится к биологически значимым радионуклидам. Он характеризуется высокой токсичностью из-за своей способности активно включаться в биологический круговорот веществ. Являясь аналогом кальция, <sup>90</sup>Sr легко вступает в процессы обмена веществ животных и человека. Попадая в организм, главным образом через пищевые цепи, радиоактивный стронций концентрируется в костной ткани, вытесняя кальций и подвергая ее и окружающие ткани и органы (особенно костный мозг) длительному постоянному облучению, что вызывает различные заболевания [7]. Химическая токсичность стронция невелика, значительно меньше, чем близкого к нему по группе бария.

Значительный интерес для гидрогеологов, изучающих миграцию радиоактивных отходов через подповерхностную среду, представляет геохимическое поведение стронция в зоне аэрации и водоносных горизонтах. На миграцию радионуклидов существенное влияние оказывают их физикохимические свойства, климатические условия, рельеф местности, вид почвы, гидрологический режим, характер растительности, агрохимические особенности ведения сельского хозяйства и др. [7].

Распространение радиоактивных веществ в геологической среде ограничивается способностью входящих в них элементов к естественному распаду. Под влиянием распада содержание радиоактивного элемента в отходах и загрязненных породах и водах, при отсутствии дополнительного поступления и миграции, постепенно уменьшается согласно уравнению:

$$C_t = C_0 e^{-0.693t/T_{1/2}}$$

где  $C_0$  – начальное содержание радиоактивного элемента,  $C_t$  – содержание радиоактивного элемента через время t,  $T_{1/2}$  – период полураспада элемента, e – основание натурального логарифма.

Таким образом, изменение содержания радиоактивного изотопа в твердой фазе пород и в водах загрязненного подземного потока зависит от периода полураспада.

Из всех продуктов деления ядерных материалов, поступающих в окружающую среду в результате деятельности предприятий атомной отрасли, производства и испытания вооружений, аварий на атомных объектах, наибольшее значение при решении задач охраны подземных вод представляет миграция долгоживущих радиоизотопов цезия-137 и особенно стронция-90.

Среднее содержание стронция в земной коре (кларк) –  $3,4 \times 10^{-2}$ % по массе, в геохимических процессах он является спутником кальция. Известно около 30 минералов стронция, среди них наиболее распространенные – целестин SrSO<sub>4</sub> и стронцианит SrCO<sub>3</sub>. В магматических породах стронций находится преимущественно в рассеянном виде и, кроме того, входит в виде изоморфной примеси в кристаллическую матрицу кальциевых, калиевых и бариевых минералов. Стронций также накапливается в карбонатных осадочных породах, особенно в донных отложениях соленых озер и лагун (месторождения целестина).

В природных условиях встречаются четыре стабильных изотопа стронция: <sup>84</sup>Sr (0,6%), <sup>86</sup>Sr (10,0%), <sup>87</sup>Sr (7,0%) и <sup>88</sup>Sr (82,0%) [7]. При делении урана образуются радиоактивные изотопы стронция: <sup>90</sup>Sr с  $\beta$ -излучением и периодом полураспада 29,1 года, <sup>85</sup>Sr с  $\gamma$ -излучением и  $T_{1/2} = 64,8$  суток, <sup>89</sup>Sr с  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучением и  $T_{1/2} = 50,5$  суток и другие [5]. Но только <sup>90</sup>Sr с большим периодом полураспада вызывает озабоченность при депонировании отходов и загрязнении окружающей среды.

Стронций существует в природе только в состоянии окисления +2. Ионный радиус  $Sr^{2+}$  равен 1,12A, что очень близко к радиусу  $Ca^{2+} - 0,99$  Á. Стронций может химически вести себя как аналог кальция, занимая его место в структуре многих минералов.

#### Литература

- 1. Гончарук, В. В. Физико-химические аспекты проблемы загрязнения почв и гидросферы тяжелыми металлами / В. В. Гончарук, Н. М. Соболева, А. А. Носонович // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 6. – С. 795–809.
- Добровольский, В. В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. – 2004. – № 7. – С. 35–39.
- Колесников, С. И. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами / С. И. Колесников, К. Ш. Казеев, В. Ф. Вальков. – Ростов-на-Дону : СКНЦ ВШ, 2000. – 232 с.
- Крайнов, С. Р. Геохимико-экологическое состояние подземных вод России (причины и тенденции изменения химического состава подземных вод) / С. Р. Крайнов, В. П. Закутин // Геохимия. – 1994. – № 3. – С. 312–329.
- Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009: Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09.
- Путилина, В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова; ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с. – (Сер. Экология. Вып. 90).
- 7. Василенко, И. Я. Стронций радиоактивный / И. Я. Василенко, О. И. Василенко // Энергия: экономика, техника, экология. – 2002. – № 4. – С. 26–32.

- Davis, J. A. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments / J. A. Davis, D. E. Meece, M. Kohler, G. P. Curtis // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – Vol. 68, N 18. – P. 3621–3641.
- Flyhammar, P. Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste // The Sci. of the Total Environ. – 1997. – Vol. 198, N 2. – P. 123–133.
- Förstner, U. Geochemical processes in landfills / U. Förstner, M. Kersten, R. Wienberg // The Landfill-reactor or Final Storage / P. Baccini (ed.). – Berlin et al. : Springer Verlag, 1989. – P. 39–80.
- Förstner, U. Non-linear release of metals from aquatic sediments // Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses / W. Salomons, W. M. Stigiliani (eds). – Berlin et al. : Springer, 1995. – P. 247–307.
- Goldberg, S. Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling / S. Goldberg, L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis, K. J. Cantrell // Vadose Zone J. – 2007. – Vol. 6, N 3. – P. 407–435.
- Kent, D. B. Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models / D. B. Kent, R. H. Abrams, J. A. Davis, J. A. Coston, D. R. LeBlanc // Water Resources Research. – 2000. – Vol. 36, N 12. – P. 3411–3425.
- Kohler, M. Methods for estimating adsorbed uranium(VI) and distribution coefficients of contaminated sediments / M. Kohler, G. P. Curtis, D. E. Meece, J. A. Davis // Environ. Sci. & Technol. 2004. Vol. 38, N 1. P. 240–247.
- Stigiliani, W. M. Chemical time bombs: definition, concepts, and examples: executive report 16 / International Institute for Applied Systems Analysis. Laxenburg, Austria, 1991. 23 p. URL: http://www.iiasa.ac.at/Admin/PUB/Documents/ER-91-016.pdf

# 1. ВОДНЫЕ ФОРМЫ СТРОНЦИЯ

Для среднего состава речных вод мира, описанного в табл. 1.1, и концентрации общего растворенного стронция 0,11 мг  $\pi^{-1}$  было рассчитано распределение разновидностей стронция в зависимости от рН [81]. Водные разновидности стронция, включенные в эти расчеты по программе MINTEQA2:

- $Sr^{2+}$ ,  $SrOH^+$ ;
- SrCO<sub>3</sub>"(водн.), SrSO<sub>4</sub>"(водн.), SrNO<sub>3</sub><sup>+</sup>;
- $SrCl^+$ ,  $SrF^+$ ;
- SrPO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SrHPO<sub>4</sub><sup>"</sup>(водн.), SrH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup>, SrP<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.

Таблица 1.1

	Общая к	онцентрация
Растворенный компонент	мг л <sup>-1</sup>	моль л <sup>-1</sup>
Кремний как Н <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	20,8	$2,16 \times 10^{-4}$
Са	15	$3,7 \times 10^{-4}$
Mg	4,1	$1,7 \times 10^{-4}$
Na	6,3	$2,7 \times 10^{-4}$
К	2,3	$5,9 \times 10^{-5}$
Неорганический углерод как CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	57	$9,5 \times 10^{-4}$
SO <sub>4</sub>	11	$1,1 \times 10^{-4}$
Cl	7,8	$2,2 \times 10^{-4}$
F	1	$5 \times 10^{-5}$
NO <sub>3</sub>	1	$2 \times 10^{-5}$
PO <sub>4</sub>	0,0767	$8,08 \times 10^{-7}$

Средний состав речных вод мира [33]

Результаты расчетов поддерживают утверждение, что стронций существует в подземных водах преимущественно как свободный ион Sr<sup>2+</sup>, который преобладает в составе водных форм стронция в диапазоне pH 3–10. Между pH 3 и 8,5 ионная форма Sr<sup>2+</sup> составляет около 98% общего растворенного стронция. Остальные 2% приходятся на нейтральную форму SrSO<sub>4</sub>(водн.). Между pH 9 и 10 от 2 до 12% общего растворенного стронция составляет SrCO<sub>3</sub>(водн.). При pH > 9 доля комплекса SrCO<sub>3</sub>(водн.) повышается. Указанное распределение разновидностей не изменяется, если концентрация общего растворенного стронция варьирует от 1 до 1000 мкг л<sup>-1</sup> [81].

#### 2. ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ОТ РН РАСТВОРА

В природе изотопы стронция почти всегда находятся в растворе в виде ионов и поэтому, в зависимости от рН почв и горных пород, а также от рН водного раствора, сорбируются по механизму катионного обмена или химического взаимодействия [3, 10, 30, 40, 70, 74]. В работе [8] отмечается, что независимо от характера поступления: выпадения с атмосферными осадками, с промышленной пылью, с отходами производства, – стронций поглощается твердой фазой почв и горных пород по механизму ионного обмена и доля связанных форм достигает от 70 до 100% [12, 13, 73].

На основе большого числа экспериментальных наблюдений было установлено, что радиоизотоп <sup>90</sup>Sr на 80–90% сорбируется различными типами почв и горных пород из щелочной среды [8, 15, 16]. Как показывает рис. 2.1 [1], в значительных количествах стронций начинает сорбироваться почвами при pH > 7. Изучение зависимости степени поглощения стронция-90 различными почвами и породами, а также каолинитом и бентонитом от pH показало, что стронций максимально сорбируется при pH 10–11. При pH < 2 и pH > 11 степень поглощения резко снижается.

Для подзолистой почвы максимальные значения коэффициента распределения были получены при рН 7,0; для выщелоченного чернозема – при рН 8,5–9,0; для бентонита и каштановой почвы – при рН 9–10.



Рис. 2.1. Влияние рН на поглощение стронция почвами [1]

# 3. МЕХАНИЗМЫ И ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ

# 3.1. Адсорбция на глинистых минералах

При изучении подвижности стронция в подповерхностных средах особое внимание уделяется глинам, так как на их долю приходится от 40 до 80% объема всех осадочных пород, и в силу низкой проницаемости и высокой сорбционной емкости глины являются эффективным барьером для миграции радиоактивных ионов. Одним из главных процессов при адсорбции стронция глинами является ионный обмен между макромолекулами их обменного комплекса и растворенными формами Sr. Было установлено [18], что глинистые минералы вступают в реакции ионного обмена в диапазоне pH от 4 до 10 (рис. 3.1). Начиная с pH 4 и выше, сорбционное поведение стронция становится pH-независимым вплоть до области сильнощелочных условий. Грунтовые воды обычно имеют слабощелочное значение pH и низкую ионную силу, и в этих условиях влияние конкурирующей адсорбции иона водорода  $H^+$  на процесс ионного обмена стронция с поверхностью будет незначительным.



Рис. 3.1. Адсорбция стронция глинистыми минералами в зависимости от pH в фоновом растворе KCl или NaCl, 0,02 моль  $\pi^{-1}$  [8]

В работе [64] было проведено изучение адсорбции стронция на двух глинистых минералах. Первый из них – *смектит* – содержал до 93 ± 2% смектита, 2 ± 1% кварца, 3 ± 1% плагиоклаза, 2 ± 1% кристобалита, имел емкость катионного обмена (ЕКО) 102 ± 4 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> и площадь поверхности 33 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Другим поглотителем был *иллит* с ЕКО 17 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> и площадь поверхности 163 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Эксперименты проводились в атмосферных условиях при различной ионной силе NaClO<sub>4</sub> от 2 × 10<sup>-3</sup> до 2 × 10<sup>-1</sup> моль л<sup>-1</sup> и значениях pH от 3 до 10.

Предварительные расчеты показали, что при концентрации радионуклида  $1 \times 10^{-8}$  моль  $\pi^{-1}$  в 0,1-молярном растворе NaClO<sub>4</sub> для всех pH < 8 основная присутствующая форма стронция – несвязанный ион Sr<sup>2+</sup>. Карбонатные формы появлялись только в сильнощелочной среде [64]. Сорбция стронция на *смектите* зависела от ионной силы и практически не зависела от pH, что соответствовало механизму ионного обмена (рис. 3.2a). При значениях pH выше 9 отмечался небольшой рост поглощения, который был заметнее при более высокой ионной силе 0,1 моль  $\pi^{-1}$ , когда механизм дасорбции изменялся на механизм поверхностного комплексообразования (табл. 3.1).

Изотермы сорбции в логарифмической форме (рис. 3.26) были получены при фиксированном значении pH 6,5 и трех значениях ионной силы NaClO<sub>4</sub>. Исходная концентрация стронция изменялась от  $1 \times 10^{-9}$  до  $1 \times 10^{-4}$  моль  $\pi^{-1}$ . При каждом значении ионной силы в области рассмотренных концентраций сорбция была линейной, а при более высокой концентрации стронция происходило насыщение адсорбционных мест.

Расчеты коэффициента селективности (см. раздел 4.3) для обмена ионов Na<sup>+</sup> и Sr<sup>2+</sup> ( $_{Na}^{Sr}K_{cen}$ ) на смектите были проведены с учетом среднего значения коэффициентов распределения ( $K_d$ ), полученных при различной ионной силе, с использованием следующего уравнения для механизма ионного обмена [64]:

$${}_{\text{Na}}{}^{\text{Sr}}K_{\text{cen}} = \frac{2K_{\text{d}}}{\text{EKO}} \cdot \frac{\gamma^2}{\gamma_{\text{Sr}}} (\text{Na})^2,$$

где  $\gamma$  – коэффициент активности соответствующего иона. Было получено расчетное значение log ( $_{Na}^{Sr}K_{cen}$ ) = 0,66 ± 0,06 [63].

Сорбционные эксперименты на Na-*иллите* также проводились при двух значениях ионной силы 0,1 и 0,2 моль  $\pi^{-1}$  (NaClO<sub>4</sub>) с концентрацией стронция  $1,8 \times 10^{-9}$  моль  $\pi^{-1}$  (рис. 3.3). Подобно смектиту, сорбция на иллите не зависела от pH до значения pH 8 и зависела от ионной силы. При pH выше 8 рост адсорбции стронция на иллите был более выражен, чем на смектите (рис. 3.2). На рис. 3.3а заметно изменение механизма сорбции стронция с увеличением pH.



Рис. 3.2. Адсорбция стронция на Na-смектите при различных значениях ионной силы (NaClO<sub>4</sub>): а) диапазоны сорбции при [Sr] =  $1,6 \times 10^{-6}$  моль  $\pi^{-1}$ , б) изотермы сорбции при рН 6,5 [64]

Линии соответствуют аппроксимации данных с параметрами модели из табл. 3.1.

Парам	Смектит	Иллит	
ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>		102,0	17,0
ВЕТ-площадь поверхности,	33,0	17,0	
Плотность участков на ребр	1,8	4,0	
Разновидность	log <i>К</i> смектита	log <i>K</i> иллита	
SO[-] (депротонирование)	-8,4	-6,2	
<i>S</i> OH <sub>2</sub> [+] (протонирование)	5,3	5,5	
≡ <i>X</i> <sub>2</sub> Sr (обмен)	0,7	1,4	
SOHSr[+] (поверхностное комплексообразование)	-1 H[+], 1 SOH, 1 Sr[2+]	-5,2	-5,9

Сводка основных характеристик Na-смектита и Na-иллита, использованных при моделировании [64]

Изотермы сорбции были получены при рН 6,5 для двух указанных значений ионной силы. В области изученных концентраций стронция от 10<sup>-11</sup> до 10<sup>-9</sup> моль л<sup>-1</sup> сорбция была линейной (в двойной логарифмической шкале) с наклоном около единицы. Значения коэффициентов распределения стронция и коэффициентов селективности для обмена между натрием и стронцием на иллите при различных значениях ионной силы, pH 6,5,  $[Sr] = 1 \times 10^{-6}$  моль  $\pi^{-1}$  приведены в табл. 3.2 [64]. На рис. 3.4 показана линейная зависимость логарифма коэффициента распределения стронция от логарифма концентрации иона натрия, построенная по данным из табл. 3.2. График имеет наклон -1,62. Отклонение от теоретической величины (-2), по мнению авторов, вызвано тем фактом, что расчетные коэффициенты селективности показали некоторую зависимость от ионной силы (табл. 3.2). Подобное поведение этой логарифмической зависимости наблюдали в [71]. Авторы объяснили уменьшение значения коэффициента селективности со снижением ионной силы тем, что благодаря частичному растворению глин в системе появляются и другие ионы. Присутствие этих ионов могло вызвать конкуренцию с ионом стронция за адсорбционные места, которая тем сильнее, чем ниже ионная сила [64].

Подобное сорбционное поведение стронция наблюдалось на *глинах типа 2 : 1*. Доминирующим механизмом адсорбции был ионный обмен, тогда как механизм поверхностного комплексообразования вносил свой вклад при более высоких значениях pH > 8 и наиболее заметно проявлялся для иллита.

 $\log K_{\rm d}$ , мл г $^{-1}$ 



Рис. 3.3. Адсорбция стронция на Na-иллите при двух различных значениях ионной силы (NaClO<sub>4</sub>): а) диапазоны сорбции при [Sr] =  $1,8 \times 10^{-9}$  моль л<sup>-1</sup>; б) изотермы сорбции при рН 6,5 [64]

Линии соответствуют аппроксимации данных с параметрами модели из табл. 3.1.

NaClO <sub>4</sub> , моль $\pi^{-1}$	log <i>K</i> <sub>d</sub> (±0,1), мл г <sup>-1</sup>	Твердая фаза, г л <sup>-1</sup>	$\log_{Na}{}^{Sr}K_{ce\pi}$
0,003	4,90	1,0	0,98
0,01	3,87	0,4	1,04
0,02	3,34	1,0	1,14
0,045	3,16	0,5	1,70
0,1	2,11	1,0	1,40
0,1	2,20	1,0	1,49
0,2	1,93	1,4	1,86
0,2	1,96	1,0	1,88
	1,44		
	0,36		

Коэффициент распределения (*K*<sub>d</sub>) стронция на Na-иллите в зависимости от концентрации Na при pH 6,5 [64]





Рис. 3.4. Влияние концентрации ионов натрия на коэффициент распределения (*K*<sub>d</sub>) стронция на Na-иллите и линейная аппроксимация данных [64]

Адсорбционное поведение стронция было также изучено с использованием *смеси смектита и иллита* при ионной силе 0,1 моль  $\pi^{-1}$  (рис. 3.5). Особенности адсорбционного поведения стронция на чистых минералах проявились и при использовании указанной смеси. Сорбция по механизму ионного обмена была несколько выше, когда доля смектита увеличивалась. При pH > 9, когда механизм сорбции менялся на поверхностное комплексообразование, сорбция возрастала с увеличением доли иллита.



Рис. 3.5. Значение  $K_d$  стронция при адсорбции на Na-смектите и Na-иллите, смешанных в различных пропорциях: а) данные измерений, б) моделирование [64] Ионная сила 0,1 моль  $\pi^{-1}$  (NaClO<sub>4</sub>), [Sr] = 1,8 × 10<sup>-9</sup> моль  $\pi^{-1}$ .

Для изучения адсорбционной способности глинистых минералов была также выбрана смесь *монтмориллонита*, который имеет высокую адсорбционную способность и используется в качестве геохимического барьера в зонах захоронения отходов, и *каолинита*, обладающего высокой пористостью [25]. Адсорбция стронция на монтмориллоните, каолините и некоторых других нейтральных глинах, содержащих эти минералы, изучалась многими авторами [8, 20, 32, 49, 55, 76, 85, 86]. Влияние соотношения минералов в смеси на адсорбцию стронция было незначительным.

Отдельные значения коэффициента распределения для каолинита, монтмориллонита и их смеси в диапазоне концентраций стронция от  $1 \times 10^{-6}$  до  $1 \times 10^{-2}$  моль л<sup>-1</sup> представлены на рис. 3.6 [25]. Во всех случаях



Доля монтмориллонита



Сплошные и пунктирные кривые представляют теоретические результаты в присутствии и в отсутствие поддерживающего электролита, соответственно.

при данной концентрации стронция значение  $K_d$  меньше в присутствии поддерживающего электролита. Адсорбционная способность смеси снижалась, когда доля каолинита возрастала, при этом механизм адсорбции – ионный обмен. Коэффициент распределения на монтмориллоните намного выше, чем на каолините. Значение  $K_d$  для монтмориллонита при самой низкой концентрации стронция составляло 823 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>. Это сравнимо с представленным в работе [86] диапазоном 510–846 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>. Однако в работе [71] приведено значение  $K_d$  для монтмориллонита – 3500 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>, а в [38] – 1500 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>. В [25]  $K_d$  для каолинита был равен 203 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>, что выше значений, представленных другими авторами: 120 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> в [38] и 40 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> в [32]. Коэффициент распределения снижался с ростом концентрации стронция: значение  $K_d$  на монтмориллоните изменялось от 823 до 239 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> при повышении концентрации SrCl<sub>2</sub> от 10<sup>-6</sup> до 10<sup>-2</sup> моль л<sup>-1</sup>, тогда как на каолините в той же области концентраций стронция  $K_d$  изменялся от 203 до 72 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>. Таким образом, можно заключить, что структура каолинита неэффективна в отношении сорбции стронция.

Для описания адсорбции стронция на глинистых минералах в работах [25, 73] было использовано уравнение Фрейндлиха:

$$q = K_{\rm F} c^{1/n} \tag{3.1}$$

где q – количество стронция, адсорбированное твердой фазой, отнесенное к ее массе, моль  $r^{-1}$ ; c – равновесная концентрация стронция в растворе, моль  $n^{-1}$ ;  $K_{\rm F}$  – коэффициент адсорбции Фрейндлиха, характеризующий общую сорбционную способность твердой фазы; 1/n – эмпирический показатель степени.

Параметры уравнения 3.1 для монтмориллонита и каолинита представлены в табл. 3.3. В работе [86] было проведено сравнение аппроксимаций данных по адсорбции стронция на бентоните уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха и отмечено, что с ростом концентрации стронция происходил переход от изотермы Фрейндлиха к изотерме Ленгмюра.

#### Таблица 3.3

Эноктронит	Cop- 2		298K	298K		313K		333K		
электролит	бент <sup>(1)</sup>	$K_{\rm F} \times 10^2$	1/ <i>n</i>	r	$K_{\rm F} \times 10^2$	1/ <i>n</i>	r	$K_{\rm F} \times 10^2$	1/ <i>n</i>	r
	М	12,21	0,868	0,99	15,79	0,884	0,99	19,22	0,887	0,99
	KM1	11,39	0,872	0,99	13,21	0,873	0,99	16,23	0,882	0,99
	KM2	9,51	0,871	0,99	10,62	0,871	0,99	12,21	0,873	0,99
_	KM3	7,78	0,875	0,99	9,03	0,877	0,99	10,53	0,879	0,99
	KM4	4,34	0,876	0,99	7,02	0,884	0,99	8,88	0,893	0,99
	Κ	4,49	0,891	0,99	5,31	0,899	0,99	6,11	0,899	0,99
	М	4,43	0,866	0,99	5,91	0,869	0,99	7,09	0,868	0,99
NaCl	KM1	4,23	0,869	0,99	5,24	0,869	0,99	6,71	0,878	0,99
$1 \times 10^{-2}$	KM2	3,66	0,867	0,99	4,32	0,866	0,99	5,50	0,875	0,99
моль л	KM3	3,48	0,878	0,99	3,95	0,874	0,99	4,84	0,878	0,99
	KM4	2,74	0,872	0,99	3,40	0,873	0,99	3,91	0,871	0,99

Параметры изотермы Фрейндлиха для адсорбции стронция на смесях каолинита и монтмориллонита [25]

<sup>(1)</sup> Каолинит и монтмориллонит были смешаны для получения доли монтмориллонита 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; эти образцы названы К, КМ1, КМ2, КМ3, КМ4 и М, соответственно.

#### 3.2. Адсорбция горными породами

Изучение адсорбции стронция и некоторых других металлов горными породами было проведено в работе [35] с использованием метода серии равновесий сорбции. Получены коэффициенты распределения металлов в поверхностном аллювии, прослоях осадочных пород и базальте. Образец аллювия был отобран на глубине около 12 м ниже поверхности земли. Осадочные породы отбирались в верхней части первого прослоя на глубине 35 м от поверхности, базальт – под первым прослоем на глубине 40 м. Данные (табл. 3.4) показывают, что аллювиальные отложения и осадочные породы имеют подобный минералогический и химический состав и идентичны по отношению к основным присутствующим минералам. В рассмотренных образцах горных пород железо было представлено аморфными оксидами, поскольку рентгеновская дифракция не обнаружила никаких железосодержащих минералов. Базальт состоял в основном из полевого шпата плагиоклаза. Подземные воды были отобраны на глубине 140 м в водоносном горизонте и буферированы системой карбоната / бикарбоната со средним значением pH 8. Анализы на кислород показали, что подземные воды насыщены О<sub>2</sub>, создающим окислительные условия. Химический

#### Таблица 3.4

Параметр	Аллювий	Прослои	Базальт				
Распределение размеров частиц, % <sup>(1)</sup> :							
Песок (0,05–2,0 мм)	$66 \pm 3,0^{(2)} \qquad 0,90 \pm 0,05$		Не анализиро- валось				
Ил (0,002-0,05 мм)	$22,0 \pm 1,0$	87 ± 4,0	То же				
Глина (< 0,002 мм)	$12,4 \pm 0,6$	$12 \pm 0,60$	- » -				
Литология	Песчаный суглинок	Ил	- » -				
Основные минералы	α-кварц	α-кварц	Анортит <sup>(3)</sup>				
(по методу рентгенов-	Кальцит	Кальцит	Альбит <sup>(4)</sup>				
скои дифракции)	Альбит	Альбит	_				

#### Характеристика осадочных пород [35]

<sup>(1)</sup> Классификационная система Министерства сельского хозяйства США (USDA).

<sup>(2)</sup> Все диапазоны ошибок представляют одно стандартное отклонение.

<sup>(3)</sup> CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, полевой шпат плагиоклаз.

<sup>(4)</sup> NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, полевой шпат плагиоклаз.

состав подземных вод, которые могли выщелачивать отходы, был принят таким же, как для вод водоносного горизонта.

Для изученных металлов были построены изотермы сорбции путем подгонки уравнения Фрейндлиха (3.1) в линейной форме (3.2) к измеренным значениям *q* и *c*:

$$\ln q = 1/n \ln c + \ln K_{\rm F}, \tag{3.2}$$

где q – количество молей сорбированного металла в грамме почвы или породы; c – равновесная концентрация металла в растворе, моль  $\pi^{-1}$ ;  $K_{\rm F}$  и 1/n – константы.

Коэффициенты замедления (отношение скорости воды к скорости растворенного вещества) были рассчитаны по уравнению 3.3:

$$R = 1 + \frac{K_{\rm d}\rho}{\theta},\tag{3.3}$$

где R – коэффициент замедления;  $K_d$  – коэффициент распределения металла, мл г<sup>-1</sup>,  $K_d = (q/c) \times 10^3$ ;  $\rho$  – объемная плотность породы, г см<sup>-3</sup>;  $\theta$  – доля общего объема колонки, занятого водой.

Изотермы, полученные для стронция на прослоях осадочных пород (рис. 3.7) и аллювии, показали, что в пределах изученных диапазонов равновесной концентрации сорбция стронция была приблизительно линейной (т. е. 1/n = 1). Из-за очень низкой сорбции стронция на базальте не предпринималось никаких попыток получить изотермы для этого минерала.



Рис. 3.7. Изотермы адсорбции стронция на прослоях осадочных пород [35]

Таблица 3.5 суммирует данные по сорбции изученных металлов на осадочных прослоях, аллювии и базальте. Сорбция стронция была высокой на осадочных породах, умеренной на аллювии и очень низкой на базальте. Поскольку базальт обычно является в значительной степени трещиноватым, данные по сорбции для измельченного минерала неприменимы к натурным условиям, кроме тех случаев, когда в базальте присутствует тонкий материал.

#### Таблица 3.5

Геологический	Маталл	Диапазон исходных	одных Измеренный диапазон <i>К</i> <sub>d</sub> ,		рейндлиха	Диапазон коэффициента
материал	Weralli	концентраций, моль л <sup>-1</sup>	мл г <sup>-1</sup>	$K_{ m F,}$ мл г $^{-1}$	1/ <i>n</i>	замедления <sup>(1)</sup>
	Cd	$3,7 \times 10^{-9}$ -1,5 × 10 <sup>-6</sup>	16 900–13900	1 000	0,88	40 200–33 000
Прослои	Hg	$6,5 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	998-80,8	0,109	0,49	2 370-409
пород	Se	$3,5 \times 10^{-6}$ - $6,6 \times 10^{-5}$	17,4–4,90	0,165	0,65	41,4–12,7
	Sr	$1,5 \times 10^{-5}$ - $4,8 \times 10^{-4}$	186–110	32,7	0,87	443–263
	Cd	$3,7 \times 10^{-9}$ - $1,5 \times 10^{-6}$	6 410–4 430	4 360	0,99	23 400-16 200
A ========	Hg	$3,3 \times 10^{-7}$ - 1,0 × 10 <sup>-5</sup>	1 910–236	1,89	0,64	6 940–857
Аллювии —	Se	$8,6 \times 10^{-7}$ - $6,6 \times 10^{-5}$	63,2–5,77	0,0961	0,60	231–21,1
	Sr	$7,7 \times 10^{-6}$ - $4,8 \times 10^{-4}$	52,1–34,7	17,0	0,91	190–127
	Cd	$3,7 \times 10^{-9}$ -1,5 × 10 <sup>-6</sup>	3 590-1 300	(2)	(2)	22 300-8 080
	Hg	$6,9 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	171–9,54	(2)	(2)	1 060–60,3
Бородит	S a <sup>(3)</sup>	$4,3 \times 10^{-7}$	3,41	_	_	22,2
Базальт	36	$6,6 \times 10^{-5}$	0,290	-	-	2,80
	Sr <sup>(3)</sup>	$7,6 \times 10^{-6}$	2,65	-	_	17,5
	Sr	$4,8 \times 10^{-4}$	1,07	-	-	7,65

Сводка данных по равновесной сорбции металлов на геологических материалах [35]

<sup>(1)</sup> Коэффициент замедления R = (скорость воды) / (скорость растворенного вещества). Значения <math>R рассчитаны по уравнению 3.3 с использованием измеренных значений  $K_d$ . <sup>(2)</sup>  $K_F$  и 1/*n* не внесены в таблицу из-за плохой подгонки уравнения 3.1 к данным. <sup>(3)</sup> Из-за очень слабой сорбции использовались только высокие и низкие исходные концентрации металла. Никакие изотермы не строились.

### 4. КОНКУРЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ

#### 4.1. Влияние макрокатионов на адсорбцию стронция

Увеличение содержание катионов в растворе, например, натрия, калия и особенно магния и кальция, приводит к уменьшению поглощения стронция (рис. 4.1).

Как видно из рисунка, влияние ионов натрия намного слабее, чем ионов магния и особенно кальция. Изучение подвижности <sup>90</sup>Sr в присутствии высоких концентраций кон-

Изучение подвижности <sup>90</sup>Sr в присутствии высоких концентраций конкурирующих ионов проводилось в Национальной лаборатории Айдахо (INL) в Центре ядерных технологий и проектирования, где перерабатывалось ядерное топливо из исследовательских, коммерческих, университетских и военно-морских реакторов и происходили случайные утечки и плановые сбросы загрязненных сточных вод в фильтрационные пруды [45]. В сточных водах с высоким содержанием натрия и двухвалентных металлов



Рис. 4.1. Влияние содержания в растворе натрия, магния и кальция на коэффициент распределения радиоизотопов стронция [1]

радионуклиды, сорбированные донными отложениями пруда, переходили в подвижные формы. Для изучения этой ситуации авторы [43] провели экспериментальное исследование сорбции Sr<sup>2+</sup> на аллювиальном гравии INL в зависимости от концентраций ионов Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Полученные результаты показали, что сорбция Sr<sup>2+</sup> сильно зависела от присутствия двухвалентных катионов Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, в меньшей степени – Na<sup>+</sup> и намного в меньшей степени – K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

В дальнейшем влияние конкурирующих катионов на сорбцию Sr<sup>2+</sup> поверхностным аллювием INL изучалось в работах [26, 27]. Авторы отмечали значительное снижение адсорбции Sr<sup>2+</sup> в присутствии ионов натрия, что привело к уменьшению значения  $K_d$  от 59 мл г<sup>-1</sup> при концентрации Na<sup>+</sup> 26 ммоль л<sup>-1</sup> до 4,7 мл г<sup>-1</sup> при концентрации Na<sup>+</sup> 217 ммоль л<sup>-1</sup>. В дистиллированной воде коэффициент распределения Sr<sup>2+</sup> составлял 85 мл г<sup>-1</sup>. В этих экспериментах не отмечалось заметного влияния иона калия и при концентрациях до 3,8 ммоль л<sup>-1</sup> он не препятствовал сорбции Sr<sup>2+</sup>. Ионы Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> при всех рассмотренных концентрациях уменьшали сорбцию Sr<sup>2+</sup> в аллювиальных отложениях. Когда совместная концентрация Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> превышала 1 ммоль л<sup>-1</sup>, коэффициент распределения Sr<sup>2+</sup> уменьшался до 12–16 мл г<sup>-1</sup>. Эти измерения сорбции на аллювиальных отложениях INL показали, что распределение Sr<sup>2+</sup> зависит от состава раствора, и когда концентрации конкурирующих катионов становятся высокими, сорбция значительно уменьшается [45].

На примере адсорбции стронция на монтмориллоните было показано, что по способности подавлять поглощение радиоактивного стронция катионы можно расположить в следующем порядке:

$$Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^+ > NH_4^+ > K^+ > Na^+ [1, 45].$$

Как правило, кальций присутствует в подземных водах в концентрациях на два порядка выше, чем стабильный Sr, и более чем на 12 порядков выше, чем природный <sup>90</sup>Sr, что увеличивает конкуренцию кальция со стронцием за обменные участки.

# 4.2. Константы бинарного обмена стронция с макрокатионами

В работе [8] было изучено сравнительное влияние наиболее распространенных макрокатионов на адсорбцию стронция и приведены значения констант бинарного обмена ионов  $\mathrm{Sr}^{2+}$  на глинистых минералах в системах с одним конкурирующим катионом, а также значения сорбционной емкости этих минералов (табл. 4.1). Полученные результаты показали, что больше всего стронция сорбировалось в присутствии иона натрия и меньше всего – в присутствии иона калия.

Минерал-сорбент	Катион обменного комплекса	$\log K_1$	Сорбционная емкость минерала, экв кг <sup>-1</sup>
	Ca	0,1	0,145
Иллит	Mg	0,2	0,145
<b>LITITUL</b>	К	-0,4	0,28
	Na	0,3	0,28
	Ca	0,1	1,07
Монтмориллонит	Mg	0,3	1,07
	К	-0,5	1,07
	Na	0,3	1,07
	Ca	0,0	0,246
Каолинит № 4, Macon	Mg	0,0	0,246
	К	-0,1	0,133
	Na	0,4	0,190

# Расчетные значения констант бинарного обмена стронция на глинистых минералах [8]

### 4.3. Коэффициенты селективности обмена стронция с кальцием

Существует явное предпочтение для сорбции некоторых катионов на ионообменных участках. Так, в первую очередь сорбируются катионы с бо́льшими потенциалами гидратированных ионов [23]. Такая последовательность дается в лиотропных рядах<sup>1</sup> [23, 56, 80]: Sr<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> > Mg<sup>2+</sup> и Cs<sup>+</sup> > K<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>. Как было отмечено выше (см. раздел 3.1), Sr<sup>2+</sup> адсорбируется прежде

Как было отмечено выше (см. раздел 3.1),  $Sr^{2+}$  адсорбируется прежде всего по механизму катионного обмена, и реакция замещения  $Ca^{2+}$  на  $Sr^{2+}$  на обменном участке имеет вид [45]:

$$\operatorname{Sr}^{2+} + \operatorname{Ca}X_2 \leftrightarrow \operatorname{Ca}^{2+} + \operatorname{Sr}X_2.$$
 (4.1)

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> В лиотропных рядах неорганические однозарядные анионы (F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Г<sup>-</sup>, CNS<sup>-</sup>) и катионы щелочных и щелочноземельных металлов размещены по возрастающей способности адсорбироваться из водных растворов на активном угле или других адсорбентах: Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>; Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>.

Выражение для константы равновесия имеет вид:

$$\frac{(\text{Ca}^{2^+})(\text{Sr}X_2)}{(\text{Sr}^{2^+})(\text{Ca}X_2)} = K_{\text{обм}},$$
(4.2)

где  $K_{\text{обм}}$  – коэффициент селективности для обменной реакции, ( $M^{2+}$ ) указывает активности свободных катионов, ( $MX_2$ ) указывает активность обменной разновидности.

Пренебрегая тем, что  $K_d$  обычно записывается в терминах общей концентрации в растворе, а не активности свободного иона, в уравнении 4.2 можно заменить отношение сорбированного стронция к растворенному на  $K_d$  и преобразовать это уравнение:

$$\frac{(\text{Sr}X_2)}{(\text{Sr}^{2+})} = K_d = \frac{K_{\text{обм}}(\text{Ca}X_2)}{(\text{Ca}^{2+})}.$$
(4.3)

Значения коэффициента селективности обмена для ионов стронция и кальция в суспензиях почв лежат в пределах от 0,6 до 1,7; в суспензиях глинистых минералов – 1,0–1,8; в суспензиях гуминовых кислот – 0,6–0,7 [2, 3]. Из этих данных следует, что гуминовые кислоты лучше адсорбируют катионы кальция, а минералы лучше адсорбируют ионы стронция.

В работе Ядерных лабораторий в Chalk River [70] исследовалась адсорбция  $Sr^{2+}$  на хорошо сортированном тонком песке из неглубокого аллювиального водоносного горизонта. Авторы провели серию экспериментов, чтобы измерить распределение стронция на образцах в диапазоне обменного кальция (CaX<sub>2</sub>), используя искусственные подземные воды с постоянной концентрацией Ca<sup>2+</sup>. Был сделан вывод, что коэффициент распределения Sr<sup>2+</sup> пропорционален содержанию адсорбированного обменного кальция и обратно пропорционален концентрации растворенного кальция Ca<sup>2+</sup> (уравнение 4.3). Регрессия измеренного  $K_d$  относительно концентрации растворенного или содержания сорбированного кальция дала значения  $K_{обм}$ , которые охватили очень узкий диапазон от 1,2 до 1,5 для реакции 4.1.

#### 4.4. Модельные расчеты коэффициентов селективности

При выводе параметров ионного обмена в исследовании [45] использовались данные работы [43], где было определено влияние конкурирующих ионов, включая  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  и  $H^+$ , на сорбцию  $Sr^{2+}$  в аллювиальных

отложениях. В этом исследовании сорбция стронция определялась для пяти различных концентраций каждого конкурирующего катиона при постоянных концентрациях всех остальных катионов. На основе этих данных авторы [45] получили ион-специфичные коэффициенты селективности для Sr<sup>2+</sup> путем оптимизации геохимического моделирования лабораторных экспериментов [43], используя программу PHREEQC [68] и программу оценки параметров PEST [36].

Для моделирования всех четырех экспериментов по обмену  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  и  $K^+$  со  $Sr^{2+}$  был построен файл исходных данных для PHREEQC. В качестве исходного обменного комплекса на аллювии был принят катионообменный комплекс, ранее определенный на аллювиальных отложениях Национальной лаборатории Айдахо (INL) (табл. 4.2).

Начальные предположения для параметров обмена были взяты из [23]. Реакция ионного обмена в PHREEQC представлена как формирование поверхностного комплекса:

$$\mathbf{M}^{+z} + zX^{-} = \mathbf{M}X_{z}.$$

При оценке коэффициентов селективности,  $K_{00M}$ , для  $\mathrm{Sr}^{2+}$ ,  $\mathrm{Ca}^{2+}$ ,  $\mathrm{Mg}^{2+}$  и  $\mathrm{K}^+$  логарифм  $K_{00M}$  для  $\mathrm{Na}^+$  был установлен в 0,0. Поэтому полученные значения характеризовали селективность относительно обмена с  $\mathrm{Na}^+$ . Значения log  $K_{00M}$  из экспериментов по обмену со  $\mathrm{Sr}^{2+}$  даны в табл. 4.3, а полученные подгонки моделей к экспериментальным данным показаны на рис. 4.2.

Чтобы оценить важность определения коэффициентов селективности для специфических участков, был проведен анализ чувствительности модели распределения и миграции стронция. В модели использовались коэффициенты селективности, представительные для типичных обменных коэффициентов, собранных в литературе и компилированных в монографии [23]. Эти коэффициенты селективности показали меньшее предпочтение

Таблица 4.2

Обменная разновидность	Измеренные доли эквивалентов (среднее ± стандартное отклонение)
CaX <sub>2</sub>	0,749 ± 0,073
MgX <sub>2</sub>	$0,207 \pm 0,058$
SrX <sub>2</sub>	$0,0015 \pm 0,0005$
NaX	0,018 ± 0,017
KX	0,025 ± 0,010
Всего	1,000

Состав поверхностного обменного комплекса, рассчитанный по измерениям 37 образцов прослоев осадочных пород из INL [45]

Таблица 4.3

#### Коэффициенты селективности ионного обмена, определенные в [45] путем аппроксимации экспериментальных данных по адсорбции [43] с использованием программы PEST и данных из [23]

Реакция	Значение log $K_{\text{обм}}$ , полученное PHREEQC/PEST (± 95% доверительный интервал)	Значение log К <sub>обм</sub> из [23]
$Na^+ + X^- \leftrightarrow NaX$	$0,00^{(1)}$	0,0
$\mathbf{K}^{+} + X^{-} \leftrightarrow \mathbf{K}X$	$1,28 \pm 0,34$	0,70
$\operatorname{H}^{+} + X^{-} \leftrightarrow \operatorname{H} X$	_	-5,88 <sup>(2)</sup>
$Ca^{2+} + 2X^{-} \leftrightarrow CaX_2$	$0,54 \pm 0,85$	0,80
$Mg^{2+} + 2X^{-} \leftrightarrow MgX_2$	$0,53 \pm 0,90$	0,60
$\mathrm{Sr}^{2^+} + 2X^- \leftrightarrow \mathrm{Sr}X_2$	$0,80 \pm 0,69$	0,91

<sup>(1)</sup> Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> определены как базисные формы для катионообменных участков.

<sup>(2)</sup> Из [22], без аппроксимации экспериментальных данных.



Рис. 4.2. Количество сорбированного Sr<sup>2+</sup> в зависимости от концентрации конкурирующего катиона в растворе [45]

Точки – измеренные значения из [43]. Линии – модели, использующие коэффициенты селективности, определенные при подгонке к данным с помощью PEST и PHREEQC.

 $Sr^{2+}$  по сравнению с  $Na^+$  и большее предпочтение  $Sr^{2+}$  по сравнению с двухвалентными  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+},$  поскольку коэффициент обмена  $Sr^{2+}/Na^+$  выше, чем для  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  или  $Sr^{2+}/Mg^{2+}$  (табл. 4.1). Таким образом, коэффициенты селективности катионного обмена были наиболее чувствительными индивидуальными параметрами, определяющими распределение  $^{90}Sr.$ 

## 5. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СТРОНЦИЯ

#### 5.1. Неорганические лиганды

Наряду с катионами на степень сорбции продуктов распада радиоактивных элементов могут оказывать влияние органические и неорганические лиганды. В подземных водах стронций является геохимическим аналогом кальция, и значения растворимости их соединений с основными анионами подземных вод – карбонат- и сульфат-ионами – близки. Например, произведение растворимости ПР =  $3,3 \times 10^{-9}$  и ПР<sub>SrCO3</sub> =  $5,2 \times 10^{-10}$ , ПР<sub>CaSO4</sub> =  $3,7 \times 10^{-5}$  и ПР<sub>SrSO4</sub> =  $2,1 \times 10^{-7}$  [11].

Стронций является слабым комплексообразователем с низкими константами устойчивости для наиболее распространенных анионов подземных вод (табл. 5.1) [11].

В воде стронций образует гидроксид Sr(OH)<sub>2</sub> – более сильное основание, чем Ca(OH)<sub>2</sub>. Из солей стронция в воде хорошо растворимы галогениды (кроме фторида), нитрат, ацетат, хлорат; трудно растворимы карбонат, сульфат, оксалат и фосфат. В результате в присутствии анионов  $CO_3^{2^-}$  и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> поглощение стронция значительно увеличивается (табл. 5.2). Часто происходит соосаждение стронция с осадками карбоната и фосфата кальция [90].

Влияние серосодержащих ионов на адсорбционное поведение стронция неоднозначно и определяется его концентрацией и окислительно-восстановительными условиями среды. Растворимость SrSO<sub>4</sub> в воде составляет  $13 \times 10^{-3}$  г л<sup>-1</sup> и возрастает в присутствии ионов хлора. Сульфид-ион,

Таблица 5.1

Комплекс	log K	Комплекс	log K
$\mathrm{Sr}^{2+} + \mathrm{OH}^{-} = \mathrm{SrOH}^{+}$	0,96	$\mathrm{Sr}^{2+} + \mathrm{HCO}_3^- = \mathrm{SrHCO}_3^+$	1,24
$\mathrm{Sr}^{2+} + \mathrm{F}^{-} = \mathrm{Sr}\mathrm{F}^{+}$	0,25	$Sr^{2+} + CO_3^{2-} = SrCO_3$	2,9
$\mathrm{Sr2}^+ + \mathrm{Cl}^- = \mathrm{SrCl}^+$	0,03	$Sr^{2+} + NO_3^{-} = SrNO_3^{+}$	0,58
$Sr^{2+} + SO_4^{2-} = SrSO_4$	2,55	$\mathrm{Sr}^{2+} + \Phi \mathrm{K}^{2-} = \mathrm{Sr} \Phi \mathrm{K}$	3,6

Константы устойчивости комплексных соединений стронция с наиболее распространенными ионами подземных вод [11]

Cl⁻	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$SO_4^{2-}$	F <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO3 <sup>2-</sup>	PO4 <sup>3-</sup>
$16,4\pm0,6$	$16,8\pm0,7$	$17,2\pm0,6$	$24,0 \pm 3,0$	$45,3 \pm 2,9$	$67,2\pm19,5$	$52,5\pm8,7$

Влияние природы неорганического аниона на значение коэффициента распределения (*K*<sub>d</sub>, мл г<sup>-1</sup>) стронция-90 [1]

 $S^{2-}$ , образует со стронцием растворимые соединения, что определяет его подвижность в сульфатредуцирующей среде.

#### 5.2. Органические лиганды

Среди органических лигандов оксалат-ион С2О42- и комплексон этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) образуют растворимые комплексы с ионом стронция и тем самым подавляют его адсорбцию. С природным растворенным органическим веществом (РОВ) – гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК) – стронций при pH 5-6 образует комплексные соединения, обычно используя их карбоксильные и оксигруппы [83]. Комплексы стронция с РОВ сравнимы по устойчивости с комплексами кальция. Например, константа устойчивости, Куст, комплекса стронция с фульвокислотами Sr :  $\Phi K = 1$  : 1 равна 3,7 × 10<sup>3</sup>, для комплекса кальция Ca :  $\Phi K = 1$  : 1  $K_{\rm vcr} = 4.4 \times 10^3$  [4]. Поскольку кальций обычно присутствует в намного больших концентрациях, чем стронций, последний не может эффективно конкурировать с кальцием за обменные участки. Поэтому влияние РОВ на адсорбцию стронция незначительно [81]. Более того, в работе [77] было отмечено, что коллоидные формы гидрофильного природного органического вещества ингибируют сорбцию стронция, занимая энергетически выгодные адсорбционные места. В присутствии гидрофобных коллоидных органических соединений этот эффект выражен намного слабее.

Были проведены расчеты форм стронция в отсутствие и в присутствии растворимых гуминовых кислот [83]. Проведен анализ возможного образования свободных, карбонатных и гуматных форм в диапазоне pH от 2 до 12 (рис. 5.1). Как видно из полученных результатов, ниже pH 2 гуминовые кислоты полностью протонированы. При pH > 8 гуматный комплекс стронция устойчив. В присутствии ГК область распределения свободных форм стронция резко сокращается; образование карбонатных форм смещается в область высоких значений pH.

Малорастворимые гумусовые соединения входят в состав твердой фазы почвы. Они сорбируются на высокодисперсных минеральных частицах и при этом активно взаимодействуют с ионами металлов, увеличивая их адсорбцию [6, 7, 54]. Гумусовые соединения ведут себя в природных процессах, Распределение Sr, %

Распределение Sr, %



Рис. 5.1. Распределение растворенных форм стронция в отсутствие (а) и в присутствии (б) гуминовой кислоты [83]

Рассмотрено комплексообразование с карбонатом и гуматом. Условия расчета: равновесие с воздухом; концентрация поддерживающего электролита 0,020 моль  $\pi^{-1}$ ; концентрация ГК 30 мг  $\pi^{-1}$ .

как комплексообразующие сорбенты и, например, емкость ГК по отношению к ионам стронция при pH 5,4 составляет 0,4 мг-экв г<sup>-1</sup> [5]. Гуминовые кислоты – доминирующее природное органическое вещество почв, взвесей и донных отложений – являются главным фактором, который определяет возможность концентрирования долгоживущих радионуклидов в этих фазах и формирования геохимического барьера для миграции этих металлов.

# 6. ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ОТ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА ГОРНЫХ ПОРОД

На адсорбцию радиоактивных элементов оказывает влияние минералогический, химический и механический состав почв и горных пород [1]. Поглощение элементов рыхлой горной породой в значительной степени определяется механическим составом, что очевидно из данных табл. 6.1 (см. с. 34), где приведены значения коэффициента распределения стронция-90 между различными разностями песка и природной гидрокарбонатной водой с минерализацией 200–300 мг л<sup>-1</sup>. Особенно большое влияние на поглощающую способность песков оказывает присутствие глинистых частиц (табл. 6.2) [1].

С увеличением дисперсности сорбционная способность почв и горных пород существенно возрастает [19]. Это обусловлено большей удельной поверхностью мелких фракций. Основная доля радионуклидов обычно связывается мелкими фракциями почв горных пород, которые содержат глинистые и илистые частицы и обогащены вторичными минералами групп монтмориллонита, каолинита и гидрослюд [19]. Удельная активность

Таблица 6.2

Кварцевый песок, г	Глина, г	$K_{ m d}$ , мл г $^{-1}$
20	-	$0,9 \pm 0,14$
19,8	0,2	$1,8 \pm 0,14$
19,6	0,4	$2,7 \pm 0,15$
19,0	1,0	$5,54 \pm 0,55$
18,0	2,0	$10,1 \pm 1,6$
16,0	4,0	$21,7 \pm 3,9$
10,0	10,0	86,2 ± 20,2
_	20,0	207 ± 43

# Влияние содержания глинистых частиц в сорбенте на поглощение стронция-90 [1]

# Таблица 6.1

Наименование породы	Место взятия образца	Глубина взятия образца, м	Механический состав песка, % (фракции, мм)				EKO,	V war <sup>-1</sup>
			гравий 10–2	песок 2,0-0,05	пыль 0,05–0,005	глина < 0,005	мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	<b>м</b> <sub>d</sub> , мл г
Песок кварцевый, мелко- зернистый (верхнеюрский)	г. Люберцы, Московская обл.	20–25	0,1	99,9	-	-	-	0,90 ± 0,14
Песок среднезернистый (аллювий р. Оки)	г. Кашира, Московская обл.	15–16	2,2	96,8	0,9	0,1	0,6	2,6±0,2
Песок среднезернистый (аллювий II надпойменной террасы р. Москвы)	Щукино, г. Москва	6–7	1,3	96,2	2,2	0,3	1,0	5,8±0,4
Песок среднезернистый, слабоглинистый (аллювий II надпойменной террасы р. Москвы)	То же	6–7	0,3	95,6	2,4	1,7	1,9	11,3 ± 2,1
Песок крупнозернистый (аллювий)	г. Тысменица, Украина, Ивано- Франковская обл.	8,4	12,5	83,0	3,0	1,5	1,5	7,2 ± 0,4
Песок среднезернистый глинистый (четвертичный)	г. Пинск, Белоруссия	5,6–8,8	3,2	89,8	3,7	3,3	2,1	11,6 ± 2,0
Песок среднезернистый (четвертичный)	То же	7,0	7,7	88,4	2,4	1,6	1,7	10,6 ± 0,8

Распределение стронция-90 между природной водой и различными разностями песка [1]

различных почвенных фракций по отношению к стронцию приведена в табл. 6.3. Из полученных результатов следует, что наибольшей удельной активностью обладала фракция < 0,5 мм. Это обстоятельство свидетельствует о поверхностном концентрировании стронция.

В работе [70] было рассмотрено влияние размера твердой фракции поглотителя на распределение стронция. Значения  $K_d$  Sr были получены для цельных образцов почв и пород водоносного горизонта и трех фракций по размеру зерна: > 60 меш (> 0,4 мм), 60–120 меш (0,4–0,2 мм) и < 120 меш (< 0,2 мм). Для тонких (< 120 меш) фракций образцов водоносного горизонта значение  $K_d^{Sr}$  всегда больше, чем для фракций 60–120 меш. Такого результата можно было ожидать, учитывая бо́льшую площадь поверхности тонких фракций.

Помимо катионообменной емкости на сорбционную способность почв и горных пород оказывает влияние их минеральный состав. В табл. 6.4 приведены значения коэффициента распределения и катионообменной емкости для ряда минералов. Эти данные показывают, что из всех наиболее распространенных минералов, которые слагают различные горные породы, наибольшей поглощающей способностью для стронция-90 обладают глинистые минералы. Относительно повышенной сорбционной способностью характеризуются фосфорит, халцедон, лимонит, мусковит – минералы,

Таблица 6.3

	Глубина отбора образца в колонке							
Фракция агрегатов, мм	0-1 см		1-2 см					
	удельная активность, Бк г <sup>-1</sup>	$K_{\kappa}^{(l)}$	удельная активность, Бк г <sup>-1</sup>	$K_{\kappa}$				
> 10	$325\pm38$	0,81	75 ± 7	0,83				
5-10	$233\pm32$	0,58	58 ± 4	0,64				
3–5	$383\pm24$	0,96	$67\pm7$	0,74				
2–3	$392\pm29$	0,98	$92 \pm 15$	1,02				
1–2	$383\pm43$	0,96	$100 \pm 12$	1,11				
0,5–1	$476\pm53$	1,19	$113 \pm 12$	1,26				
< 0,5	$608\pm71$	1,52	$125\pm20$	1,39				
Среднее	$400 \pm 44$	_	$90 \pm 9$	_				

Удельная активность <sup>90</sup>Sr в различных по размеру почвенных агрегатах в колонке с почвой естественного сложения после длительного хранения [19]

 $^{(I)}$   $K_{\kappa}$  – коэффициент концентрирования, равный отношению удельной активности радионуклида в выделенном компоненте почвы к средневзвешенной удельной активности в той части почвы, откуда выделен этот компонент. Эффект концентрирования наблюдается при  $K_{\kappa} > 1$ .

Наименование минерала	$K_{ m d}$ , мл г $^{-1}$	ЕКО, мг-экв (100 г <sup>-1</sup> )					
Группа оксидов							
Кварц	$0,33 \pm 0,02$	0,22					
Гематит	$1,65 \pm 0,13$	0,30					
Магнетит	$3,58 \pm 0,09$	0,84					
Лимонит	24,7 ±2,6	2,6					
Халцедон	45,7 ± 5,6	3,4					
Группа алюмосиликатов без добавочных анионов							
Микроклин	0,97 ± 0,13	0,4					
Альбит	$0,98 \pm 0,15$	0,3					
Оливин	$1,41 \pm 0,01$	0,35					
Жедрит	$1,57 \pm 0,16$	0,28					
Роговая обманка	$1,46 \pm 0,02$	0,34					
Сподумен	3,1 ± 0,4	0,42					
Лабрадор	3,8 ± 0,5	0,88					
Нефелин	7,5 ± 0,3	1,34					
Диопсид	$7,15 \pm 0,47$	1,8					
Альмандин	$4,00 \pm 0,19$	0,8					
Группа слюд, хлорита и талька							
Биотит	$54,3 \pm 2,0$	5,2					
Мусковит	32,7 ± 4,0	-					
Дамурит	$4,56 \pm 0,19$	0,82					
Хлорит	$2,58 \pm 0,15$	0,54					
Тальк	$2,46 \pm 0,44$	0,61					
Змеевик	39,2 ± 9,4	3,6					
Вермикулит	73,9 ±7,4	5,0					
Группа глинистых минералов							
Каолин	$15,2 \pm 0,5$	4,6					
Бентонит	$430\ \pm 123$	45,2					
Кил	367 ± 55,6	76,3					
Группа фосфатов							
Апатит	2,0 ± 0,3	0,62					

Поглощение стронция-90 природными сорбентами [1]
Окончание табл. (	5.4
-------------------	-----

Наименование минерала	$K_{ m d}$ , мл г $^{-1}$	ЕКО, мг-экв (100 г <sup>-1</sup> )
Фосфорит	87,3 ± 12,3	5,6
Группа карбонатов		
Кальцит	$3,82 \pm 0,29$	2,0
Магнезит	$0,93 \pm 0,03$	0,3
Доломит	6,7 ± 0,4	1,32
Группа сульфатов		
Гипс	$1,11 \pm 0,02$	2,3
Целестин	$2,98 \pm 0,19$	0,4

которые имеют сравнительно высокую катионообменную емкость. Наибольшее количество стронция-90 сорбируется глинистыми минералами группы монтмориллонита. Кварц и полевые шпаты (ортоклаз, микроклин, альбит) – основные минералы песчаных фракций песков – обладают наименьшей адсорбционной способностью для стронция. С ростом содержания глины в сорбенте значение  $K_d$  увеличивается [1, 16]. Стронций на глинах обменивается, в основном, на плоских участках глинистых слоев [45].

Оценка корреляций между коэффициентом распределения ( $K_d$ ) стронция и свойствами почв была выполнена в работе [46] при экспериментальных исследованиях на 142 образцах сельскохозяйственных почв в Японии. Для всех почвенных групп была отмечена хорошая корреляция между электрической проводимостью (ЭП) и величиной  $K_d$ , а также концентрацией кальция в растворе ([Ca]) (табл. 6.5). Эти результаты подтверждают, что стронций сорбируется по механизму ионного обмена и что кальций является самым сильным конкурентом для стронция [26, 87, 89].

Таблица 6.5

Все обј	разцы	Андосоль		Камбисоль		Флюви	соль
Свойство	rs	Свойство	rs	Свойство	rs	Свойство	r <sub>s</sub>
ЭП	-0,52	ЭП	-0,55	Fe <sub>ox</sub> <sup>(1)</sup>	0,54	Fe <sub>ox</sub>	0,51
[Ca]	-0,57	[Ca]	-0,56	ЭП	-0,54	ЭП	-0,53
_	-	_	_	[Ca]	-0,64	[Ca]	-0,68

Свойства почвы, имеющие хорошую корреляцию с значениями *K*<sub>d</sub> стронция согласно ранговой корреляции Спирмена [46]

Показаны свойства с коэффициентом ранговой корреляции  $|r_{\rm s}| > 0,5$  и p < 0,05.

<sup>(1)</sup> Fe<sub>ox</sub> – активное (оксалат-растворимое) железо.

### 7. ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ

Стронций – щелочноземельный элемент, и может формировать твердые фазы, подобные кальцию. Например, два наиболее распространенных минерала стронция – целестин (SrSO<sub>4</sub>) и стронцианит (SrCO<sub>3</sub>) – имеют аналоги с кальцием: ангидрит (CaSO<sub>4</sub>) и кальцит (CaCO<sub>3</sub>). В кислой среде большинство твердых фаз стронция хорошо растворимо, и если активность Sr<sup>2+</sup> в растворе превышает ~10<sup>-4</sup> моль л<sup>-1</sup>, то целестин может осаждаться, формируя устойчивую фазу. В щелочных условиях устойчивой твердой фазой является стронцианит, который может регулировать концентрацию стронция в почвенных растворах. Однако в большинстве природных вод концентрация растворенного стронция обычно значительно ниже предела растворимости содержащих стронций минералов.

Поскольку стронций присутствует в природе в значительно меньших количествах, чем кальций, он, как правило, формирует соосадки (твердые растворы) с кальцитом и ангидритом [41, 45, 84]. Кальцит допускает замену кальция стронцием в несколько сотен ppm, прежде чем начнет формироваться стронцианит. В более щелочных средах стронций может также соосаждаться с барием, формируя (Ba<sub>(1-x)</sub>,Sr<sub>x</sub>)SO<sub>4</sub> [39].

Авторы [79] разработали программу моделирования миграции <sup>90</sup>Sr в сильнощелочных средах. В эту модель включены процессы соосаждения твердых минеральных фаз и катионный обмен на минералах. Было принято, что <sup>90</sup>Sr распределяется с Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup> прямо пропорционально их молярной доле, поэтому специфические коэффициенты селективности для <sup>90</sup>Sr не потребовались.

В щелочных системах значительная часть <sup>90</sup>Sr, наряду с Ca<sup>2+</sup> и Mg<sup>2+</sup>, распределена в твердые фазы минералов типа портландита и брусита. В процессе снижения pH фаза гидроксида растворяется, а кальцит осаждается. Включение Sr<sup>2+</sup> в твердый раствор с кальцитом создает потенциально важный накопитель для Sr<sup>2+</sup> [41, 84]. Однако в твердой фазе стронций преимущественно присутствует в обменной форме Sr<sup>2+</sup> в широком диапазоне условий pH [45].

### 8. ДЕСОРБЦИЯ

Степень десорбции радиоактивных изотопов зависит от механизма поглощения элементов. Сорбция по механизму ионного обмена как правило обратима, и в этом случае в присутствии в почвенном растворе ионов натрия, кальция и магния легко проходит процесс десорбции. Установлена последовательность вытеснения радиоактивного стронция из *почв* некоторыми ионами *металлов* [1]:

$$Cs^+ > NH_4^+ = K^+ > Na^+ > Li^+.$$

В почвенной среде, насыщенной коллоидной фазой, поглощение стронция зависит от природы коллоидного образования [55, 77]. Гидрофильные (лиофильные) коллоиды при адсорбции в почвах и породах занимают энергетически выгодные места, тем самым оставляя для стронция участки с более слабым адсорбционным сродством. В присутствии гидрофильных коллоидов отмечается высокая степень десорбции стронция. В противоположность этому гидрофобные (лиофобные) коллоиды не препятствуют стронцию занимать участки с высоким энергетическим сродством, способствуя его удерживанию в твердой фазе, – это низкая степень десорбции.

При снижении ионной силы увеличивается отталкивание между отрицательным зарядом коллоида и отрицательной поверхностью твердой фазы, тем самым стимулируется выделение поглощенного коллоида. В этих условиях рост отрицательного заряда на твердой поверхности способствует поглощению стронция и снижению его выделения из твердой фазы поглотителя. Подобное влияние оказывает и рост pH [77].

При длительном загрязнении стронций может частично переходить из обменной формы в необменную благодаря включению его в кристаллическую матрицу глинистых минералов, фосфатов, сульфатов, карбонатов и других соединений. Необменный стронций не извлекается из породы даже при обработке раствором HCl (6 моль л<sup>-1</sup>) [1].

Наряду с десорбцией стронция неорганическими ионами известны результаты исследований по его десорбции из загрязненных почв *органическими соединениями*, например настоями природной пресной воды на желтых листьях осины, черемухи и березы (рис. 8.1). Десорбция, %



Рис. 8.1. Десорбция радиоактивного стронция из луговой почвы раствором ЭДТА, природными экстрактами и водой [1]

Наиболее интенсивно проходила десорбция стронция растворами экстракта желтых листьев осины и черемухи (pH 4). Настои с более высоким значением pH не были эффективными.

### 9. МИГРАЦИЯ

Миграция радиоизотопов в почвах, горных породах и подземных водах может быть обусловлена перемещением этих изотопов с потоками воды и явлениями диффузии. В работах В. М. Прохорова [17] была доказана важная роль диффузионных и квазидиффузионных процессов в вертикальной миграции стронция в почвах (в зоне аэрации) и обоснована возможность прогнозировать перемещение <sup>90</sup>Sr на основе уравнений диффузии Фика с кажущимся коэффициентом диффузии, D<sub>к</sub>. Эти выводы получили подтверждение в работах других авторов, и в настоящее время при математическом описании вертикальной миграции радионуклидов в почве в природных условиях, как правило, учитывается перемещение, обусловленное диффузией (см., например, [9]). Анализ автором [17] обширного литературного материала по распределению глобального  ${}^{90}$ Sr показал, что кажущийся коэффициент диффузии,  $D_{\rm K}$ ,  ${}^{90}$ Sr в большинстве случаев находится в интервале  $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>. Измеренный в лабораторных условиях коэффициент диффузии <sup>90</sup>Sr лежал в пределах  $1 \times 10^{-8} - 3 \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>, и перекрытие этих диапазонов указывает на существенную роль диффузионного переноса во многих почвах. Для различных слоев одного профиля значения  $D_{\kappa}$  увеличивались с глубиной, что могло быть обусловлено возрастанием подвижности <sup>90</sup>Sr по мере его проникновения в более глубокие слои почвы. Такой вывод дал возможность приближенно прогнозировать вертикальную миграцию радионуклидов не только в однородной, но и в неоднородной по глубине почве, используя ряд значений  $D_{\kappa}$ . Сопоставление экспериментальных данных с результатами расчетов позволило установить существенную, а в некоторых случаях и определяющую роль ионной диффузии в передвижении <sup>90</sup>Sr по почвенному профилю (а также в таких миграционных явлениях, как вымывание стронция-90 из почвы поверхностными водами, его адсорбция донными отложениями непроточных водоемов, выщелачивание из оплавленных частиц). Следует отметить, что в большинстве изученных почв суммарный диффузионный поток обеспечивался главным образом адсорбированными ионами Sr<sup>2+</sup>. В более глубоких слоях почвы главным механизмом миграции является конвективный перенос [17].

При миграции стронция с подземными водами роль диффузионных процессов невелика [1, 34]. Так, согласно экспериментальным результатам

В. М. Прохорова, среднее смещение диффузионных ионов стронция-90 в дерново-подзолистой почве за полгода составило 2,4 см, причем на эту глубину проникло только 5% от внесенного количества изотопа. При наиболее высоких значениях коэффициента диффузии ( $1 \times 10^{-6}$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup>) радиоактивный стронций через 100 лет может продвинуться на глубину около 300 см, но такой глубины достигнет только около 0,007% от исходного содержания <sup>90</sup>Sr на участке загрязнения. По сравнению с наблюдаемыми скоростями движения подземных вод, приведенные значения коэффициентов диффузии соответствуют весьма небольшим перемещениям радиоизотопа. Таким образом, распространение стронция в водоносных горизонтах в основном определяется скоростью движения подземных вод и сорбционной способностью водовмещающих пород [1].

### 9.1. Миграция стронция в почвенном профиле

Подвижность стронция в окружающей среде зависит от наличия катионообменных мест в почвах и горных породах.

Вертикальная миграция стронция изучалась в работе [9] на примере сельскохозяйственных почв. Миграцию в профиле почвы авторы представили экспоненциальной зависимостью:

$$C(x) = C_0 \mathrm{e}^{-\lambda x},$$

где x – глубина в почвенном профиле (см); C(x) – концентрация радионуклида на глубине x (Бк кг<sup>-1</sup>);  $C_0$  – концентрация радионуклида на поверхности (Бк кг<sup>-1</sup>);  $\lambda$  – постоянная, характеризующая миграционные способности радионуклида и зависящая от физико-химических свойств почв.

Коэффициенты этого уравнения для стронция на разных типах почв получены путем подгонки данных натурных измерений и приведены в табл. 9.1.

Наибольшее влияние на распределение стронция по профилю различных типов почв оказывает присутствие в почве следующих компонентов: в черноземе обыкновенном – это сульфаты, гумус, валовой К<sub>2</sub>О, а также сера

Таблица 9.1

Черн юж	нозем тный	Черно обыкнов	озем енный	Чернозем Темно- типичный каштановая цебневатый		Темно- каштановая		южный азвитый затый	
$C_0$	λ	$C_0$	λ	$C_0$	λ	$C_0$	λ	$C_0$	λ
11,79	0,041	11,16	0,03	15,25	0,10	11,05	0,00	17,24	0,12

Параметры уравнения миграции по профилю различных почв [9]

и хлор; в темно-каштановой почве – сера, фтор и кобальт; в черноземе южном – катионы магния и калия и сумма катионов. Наибольшая интенсивность миграции стронция-90 (параметр  $\lambda$ ) по почвенному профилю была отмечена у черноземов обыкновенного и южного [9].

Миграция стронция в нижележащие слои почвенного профиля более активно происходит в ненарушенной почве с живыми корнями растений, которые способствуют миграции вниз по профилю почвы [19]. Но, несмотря на это, основная часть стронция остается в самом верхнем слое почв 0–1 см вне зависимости от его сложения и наличия живых корней (табл. 9.2).

### 9.2. Содержание стронция в почвах, обработанных осадком сточных вод

Интенсивное использование осадков сточных вод (ОСВ) в качестве удобрения создало многочисленные проблемы охраны окружающей среды и здоровья населения из-за значительных концентраций токсичных металлов, органических веществ и патогенов, обычно присутствующих в этих отходах. Анализ методом ICP-MS (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой) образцов почв и почвенных вод, отобранных на культивируемом участке (илистый жирный суглинок) в шт. Нью-Йорк, однократно удобренном более 15 лет назад большим количеством ОСВ, показал повышенное содержание Cu, Zn, Sr, Rb, Mo, Cd, As, Cr, Ni, Sb, W, Ag, Hg и Sn по сравнению с близлежащим контрольным участком и с образцом примененного осадка, высушенным воздухом и архивированным в начале эксперимента (табл. 9.3) [59].

В фильтрате из удобренной почвы растворенный Са составлял в среднем 79,6 мг  $\pi^{-1}$  по сравнению с 19,0 мг  $\pi^{-1}$  в контрольной почве, поскольку внесенный ОСВ имел высокое содержание кальция. Как показывает табл. 9.4, концентрации Sr в почвенном растворе были существенно выше там, где вносили осадок. В известняках отношение Ca/Sr обычно составляет около 600, а в удобренной почве [59] относительно хорошо растворимый Sr обеспечил отношение растворенных Ca/Sr около 300 по сравнению с примерно 500 в контрольной почве, Поэтому повышенная растворимость Sr, видимо, объяснялась более высоким содержанием извести в удобренной осадком почве.

Краткосрочные натурные эксперименты с ОСВ не обнаружили ни вредного влияния на некоторые тестированные зерновые культуры, ни существенной миграции токсичных металлов с инфильтрующимися водами. Однако несколько продолжительных исследований дали информацию о почвах, по которой можно судить об изменениях в растворимости или подвижности металлов в момент, когда значительная часть внесенного с ОСВ органического вещества уже распалась [57]. Продолжительные эксперименты

### Таблица 9.2

#### Почва естественного сложения Насыпная колонка Почва естественного сложения после (из просеянного образца, фракция 1-2 мм) с живыми корнями длительного хранения в сухом состоянии Слой. Доля общей Удельная Доля общей Удельная Доля общей Удельная СМ Активность. Активность. Активность. активности. активность, активности. активность, активности, активность, Бк Бк Бк **Б**к г<sup>-1</sup> Бк $\Gamma^{-1}$ Бк г<sup>-1</sup> % % % Распределение в почвенной массе с отобранными корневыми остатками $9\ 370\pm 850$ $223 \pm 37$ $16\ 010\pm 1\ 700$ 76,5 380 0 - 145.7 14 590 73.2 $400 \pm 44$ $\pm 41$ $3\ 700 \pm 240$ 1 - 2 $4\ 210\pm 510$ 20.6 $100 \pm 13,5$ 3 1 7 0 15,9 $90 \pm 9$ 17,7 105 $\pm 15$ 2 - 3 $1\ 270 \pm 150$ 6.2 $30 \pm 3$ 430 2,2 $14 \pm 3$ $280 \pm$ 35 1.3 7 ± 2 3 - 10 $1\ 770 \pm 130$ 8.7 $6 \pm 1$ 680 3.4 $4 \pm 0.4$ $750 \pm$ 83 3.5 $2.7 \pm 1$ Распределение в корневых остатках $1\ 050 \pm 100$ 0 0 - 1 $1870 \pm 200$ 9.2 $2\ 050 \pm 220$ 420 2,1 0 0 0 1 - 2 $656 \pm 71$ 3,2 250 + 20400 2,0 $580 \pm 65$ 0 0 2 - 4 $96 \pm 15$ 0.5 $80 \pm 18$ 80 0.4 0 0 0 \_ Содержание в элюате $1\ 200\pm 135$ 5.9 160 0,8 200 1,0 \_ \_ \_ \_ Σ 20 442 100 19 930 100 20 940 100 \_ \_ \_

#### Миграция стронция-90 в почвенных колонках различного сложения [19]

Элемент	Контрольный участок $(N-2^{(2)})$	Удобренный участок (N = 12)	OCB
	(N-3)	(N - 12)	(архивный образец)
Сурьма	$0,4 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	5,5
Мышьяк	0,6 ± 0,0	$61,9 \pm 7,4$	14
Барий	$364 \pm 2$	$401 \pm 20$	362
Бериллий	$1,4 \pm 0,1$	$1,6 \pm 0,1$	1,1
Висмут	$0,87 \pm 0,72$	$4,1 \pm 1,0$	9,9
Бор	3,3 ± 0,6	< 1	< 1
Кадмий	$0,2 \pm 0,0$	$34,8 \pm 6,4$	73,6
Хром	$47 \pm 1$	$490\pm71$	514
Кобальт	11,8 ± 0,3	$11,9 \pm 1,0$	6,2
Медь	$20 \pm 2$	$321 \pm 49$	542
Свинец	36,7 ± 0,6	$392 \pm 24$	576
Марганец	633 ± 5	$724 \pm 59$	264
Молибден	1,1±0,3	$3,34 \pm 0,50$	12,4
Никель	24,7 ± 1,5	$92,1 \pm 9,7$	131
Рубидий	91,4 ± 2,6	$78,7 \pm 3,5$	32,3
Селен	< 1,0	< 1,0	2
Серебро	$0,3 \pm 0,0$	$11,0 \pm 2,3$	12,5
Ртугь	0,1–0,2 <sup>(3)</sup>	$0,64 \pm 0,04^{(3)}$	3–5
Стронций	71,7 ± 1,5	$142 \pm 11$	280
Теллур	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Олово	$1,9 \pm 0,1$	$56,0 \pm 8,5$	95,2
Уран	$2,2 \pm 0,0$	$2,8 \pm 0,1$	3,8
Ванадий	72 ± 2,6	$44,5 \pm 8,2$	24
Цинк	98,3 ± 1,2	$1\ 660\pm 240$	2 320

# Содержание следовых элементов (мг кг<sup>-1</sup>) в удобренной ОСВ и контрольной почвах с садового участка Cornell и в примененном осадке<sup>(1)</sup> [59]

<sup>(1)</sup> Все образцы обработаны НF и подвергнуты элементному анализу методом ICP-MS – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.
<sup>(2)</sup> N – число образцов.

<sup>(3)</sup> Данные нейтронного активационного анализа дублированных образцов из [58].

#### Таблица 9.4

		Удобренн	ый участок	ŀ	Контрольн	ый участок		
Элемент	ICP-OES	(N=15)	ICP-MS	ICP-MS $(N = 4)$		S(N=8)	ICP-MS	(N=2)
	Среднее	SD <sup>(3)</sup>	Среднее	SD	Среднее	SD	Среднее	SD
Cu	157	(49)	174	(35)	14,8	(6,1)	10,3	(3,9)
Zn	259	(139)	261	(71)	15	(11)	14,9	(1,7)
Sr	285	(106)	292	(62)	28	(13)	38,2	(9,1)
Мо	4,3	(2,1)	7,6	(3,2)	< 1	_	0,12	(0,03)
Rb	-	-	3,9	(3,6)	_	—	0,70	(0,50)
Cd	5,4	(1,6)	5,3	(0,6)	0,4	(0,3)	0,23	(0,08)
As	43	(33)	47,1	(33,9)	2	(2)	1,5	(0,7)
Ni	106	(33)	91,1	(18,5)	4,6	(1,4)	4,2	(0,5)
Cr	4	(6)	16,0	(1,6)	< 1	_	1,3	(0,71)
Sb	< 3	_	2,3	(0,4)	< 3	_	0,44	(0,14)
W	_	_	3,98	(2,43)	_	_	0,04	(0,04)
Ag	_	_	0,17	(0,06)	_	_	_(4)	-
V	5	(0,8)	2,1	(0,7)	2	(0,5)	_(4)	-
Hg	< 1	_	0,13	(0,11)	< 1	_	_(4)	-
Sn	< 1	-	0,09	(0,07)	< 1	_(4)	_(4)	-
Tl	< 1	-	0,012	(0,006)	< 1	_	$\le$ 0,005	-
Ва	40	(27)	44,2	(31,0)	26	(7)	20,8	(4,6)

Концентрации следовых элементов (мкг л<sup>-1</sup>) в образцах фильтрата с фитиля (глубина 60 см) на удобренном и смежном контрольном участках, определенные методами ICP-OES<sup>(1)</sup> и ICP-MS<sup>(2)</sup> [59]

<sup>(1)</sup> ICP-OES – метод оптикоэмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

<sup>(2)</sup> ICP-MS – метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

<sup>(3)</sup> SD – стандартное отклонение.

<sup>(4)</sup> Ниже чувствительности метода.

по применению ОСВ свидетельствовали о потере тяжелых металлов со временем [58, 59]. Определенные в лаборатории коэффициенты распределения,  $K_d$ , для металлов в свежеприготовленных смесях почва–осадок были меньше, чем значения  $K_d$  в выдержанной в натурных условиях удобренной почве, т. е. подвижность металла вскоре после применения осадка могла быть существенно выше, чем многие годы спустя.

### 9.3. Выщелачивание стронция из почв, обработанных осадком сточных вод

Авторы [47, 60] отмечали, что потери тяжелых металлов с удобренных полевых участков и загрязнение контрольных участков в течение длительного времени – обычное явление, но в некоторых экспериментах это можно частично объяснить боковым перемещением почвы в результате повторной вспашки. Следует признать, что предпочтительный поток через структурные трещины, корневые каналы, ходы червей и другие весьма благоприятные пути, а также присутствие слабо адсорбируемых растворенных закомплексованных форм металла могут создать условия, способствующие значительному выщелачиванию металла без заметного увеличения его среднего содержания в более глубоких слоях почвы [28].

В работе [58] была сделана попытка оценить совокупные потери некоторых следовых элементов из верхнего слоя почвы относительно хрома, сравнительно неподвижного элемента. Было проведено сравнение отношения «элемент : Cr» в почве и в ОСВ, который был ранее внесен в почву. Любое последовательное уменьшение этого отношения со временем означало, что произошла потеря элемента *относительно* Cr. Повышенное общее содержание стронция в поверхностном слое почвы обработанного осадком участка (табл. 9.5) указывает, что существенная часть этого элемента сохранялась спустя 15 лет после удобрения. Сильная положительная линейная корреляция между содержанием общего хрома и общего стронция в индивидуальных образцах почвы (табл. 9.6) означает, что внесение осадка отвечало за поверхностное обогащение стронцием.

Учитывая высоко значимую положительную корреляцию (p < 0,01), можно использовать наклон графика представленной в табл. 9.6 линейной функции для аппроксимации среднего отношения Sr / Cr в почве с учетом фоновых концентраций стронция в почве, представленных отсечками линий регрессии. Сравнивая это отношение с его значением в оригинальном осадке (в то время, когда он был внесен в почву), можно оценить дефицит (видимую потерю) стронция в поверхностном слое относительно менее подвижного Cr. Отношение Sr / Cr (табл. 9.7) показывает, что примерно через 15 лет после применения ОСВ в поверхностном слое обработанной почвы имел место существенный дефицит Sr. Была возможна недооценка абсолютных потерь из-за предположения об отсутствии какой-либо потери хрома. Вынос Cr может происходить в органически закомплексованной форме или как миграция коллоида – процесс, который одновременно удаляет множество элементов.

На основе расчетного дефицита предполагаемая потеря Na, добавленного с осадком, является почти полной, что объясняется легкой обменной способностью Na<sup>+</sup> в почвах. Потери Ca и Sr несколько меньше (табл. 9.7), что согласуется со сходным химическим поведением этих двух металлов.

### Таблица 9.5

Среднее содержание (мг кг<sup>-1</sup>) отдельных элементов в поверхностных (N = 12), более глубоких слоях почвы (N = 10), и в отложениях плохо запаханного осадка (N = 4), отобранных на удобренном участке, по сравнению с содержанием в ОСВ, применявшемся на участке [58]

		Поч		OCB					
Элемент	Поверхностны	ій слой 0–15 см	Слой 15	—35 см	Отложе	ния ОСВ	[4 <b>2</b> ] <sup>(2)</sup>	[4 4] <sup>(2)</sup>	Архивный
	Среднее	$\mathrm{SD}^{(l)}$	Среднее	SD	Среднее	SD	[42]**	[44]	OCB <sup>(3)</sup>
K	1 270	(130)	1 110	(66)	1 310	(200)	1 200	14 000	1 290
Na	77,6	(6,4)	39,3	(2,9)	139	(36)	8 700	6 860	628
Ca	11 500	(1 400)	1 930	(315)	27 300	(9 000)	62 600	107 000	36 850
Mg	5 250	(320)	5 040	(270)	5 670	(420)	8 880	11 000	5 300
Р	5 630	(650)	595	(138)	11 700	(4 400)	11 200	_	8 910
S	1 260	(140)	192	(53)	2 620	(810)	_	_	7 650
Cr	614	(77)	40	(9)	1 340	(510)	111(?)	979	587
Sr	118	(12)	18,4	(2,7)	251	(87)	1 480	_	_

(1) Стандартное отклонение.

<sup>(2)</sup> Исследования проведены несколькими методами. Методы сухого озоления и влажной экстракции (обычный шрифт) вообще не определяют элементы в устойчивых минеральных структурах, тогда как нейтронный активационный анализ (курсив) обнаруживает все формы элемента в матрице почвы.

<sup>(3)</sup> Анализ выполнен посредством влажной экстракции золы ОСВ смесью азотной и хлорной кислот, после чего проводился ICP ES-анализ экстракта.

Таблица 9.6

Элемент	Уравнение <sup>(1)</sup>	r <sup>(2)</sup>
Кальций	$Ca_{T} = -555 + 20,1 Cr_{T}$	0,990
Натрий	$Na_T = 31,1 + 0,0775 Cr_T$	0,975
Стронций	$Sr_{T} = 10,9 + 0,176 Cr_{T}$	0,996
Сера	$S_{T} = 205 + 1,75Cr_{T}$	0,986

#### Уравнения линейной регрессии. связывающие общее содержание (мг кг<sup>-1</sup>) экстрагируемых кислотами элементов (М<sub>т</sub>) в почве с общим содержанием хрома (Cr<sub>T</sub>) [58]

<sup>(1)</sup> Уравнения получены по концентрациям элементов в 12 образцах поверхностного слоя почв и 4 образцах богатых осадком отложений (итого N = 16). При исключении из регрессии четырех образцов отложений (N = 12) наклоны существенно не изменяются. <sup>(2)</sup> Все коэффициенты корреляции (r) значимы на уровне 1%.

Таблица 97

Отношения концентраций некоторых элементов к Сг в ОСВ по сравнению с наклонами графиков линейных регрессий, представленных в табл. 9.6 [58]

Этомонт	Элемент / Сг		Расчетный	
Элемент	в OCB <sup>(l)</sup>	Среднее	Стандартная ошибка	дефицит, % <sup>(2)</sup>
Ca	109	20,1	(0,76)	82
Na	7,0	0,078	(0,005)	99
Sr	0,662	0,177	(0,004)	73
S	7,81	1,75	(0,08)	$\geq 78$

<sup>(1)</sup> Данные из [42] и [44].

<sup>(2)</sup> Дефицит рассчитан относительно хрома как процент от кислотоэкстрагированного количества элемента в почве.

Измеренные значения коэффициентов распределения (*K*<sub>d</sub>) показаны в табл. 9.8. Для сравнения включены концентрации в экстрактах контрольных почв (N = 6), которые являются представительными для удобренных сельскохозяйственных почв. Величина К<sub>d</sub> указывает на имеющуюся возможность потери этих элементов путем выщелачивания и качественно согласуется с оценками потери элементов в табл. 9.7.

Поскольку на этом давно удобренном осадком участке был обнаружен дефицит некоторых поступивших с осадком элементов, можно предложить, что они в различной степени мигрировали с поверхности. Очень высокие оцененные потери кислотно-экстрагируемого Са из почвы за период

Этононт	Контрол	іь, мг л <sup>-1</sup>	Удобренный у	Удобренный участок, мг л <sup>-1</sup>		
Элемент	Среднее	SD <sup>(2)</sup>	Среднее	SD	л <sub>d</sub> , л кг	
K	2,5	(1,2)	2,5	(1,2)	250	
Na	1,4	(1,2)	2,7	(0,3)	15	
Са	22,4	(8,6)	51	(6)	120	
Mg	3,9	(1,9)	5,9	(0,5)	450	
Sr	0,060	(0,026)	0,33	(0,04)	180	

Определенные ICP ES<sup>(1)</sup> концентрации (0,2-мкм фильтрованные экстракты) и расчетные коэффициенты распределения ( $K_d$ ) элементов в удобренной осадком почве (N = 5), отобранной через 15 лет после добавления ОСВ [58]

<sup>(1)</sup> ICP ES – метод эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой.

(2) Стандартное отклонение.

<sup>(3)</sup> Рассчитан как отношение общего содержания, экстрагированного сильными кислотами к водной вытяжке, деленное на 2, чтобы учесть отношение почва / вода = 1 / 2 в экстрактах. Остаточная (структурная) фракция элементов не включена в оценку  $K_d$ .

более 15 лет (около 80%) могли происходить посредством обширной минерализации органического вещества в верхнем слое почвы, предположительно из-за большой потери серы, что обеспечило значительный источник кислотности, вызвавшей инфильтрацию основных катионов. Очень высокое содержание серы в ОСВ может иметь большое значение для поведения металлов. Так, отмечалось, что в удобренных ОСВ почвах восстановленные формы серы (например, сульфгидрил, сульфид) быстро окислялись до  $SO_4^{2-}$  [82]. Поэтому на рассмотренном удобренном участке могли образоваться растворимые сульфидные формы стронция. Концентрация растворенной серы в фильтратах с обработанного участка в период исследований [58], как правило, превышала 40–50 мг л<sup>-1</sup>.

Расчетные потери элементов путем выщелачивания и миграции с инфильтрующимися водами более чем за 15 лет качественно согласуются с определенными на участке значениями K<sub>d</sub> (табл. 9.8).

### 9.4. Миграция в почвах, обработанных осадком сточных вод

Токсичные следовые металлы могут вертикально мигрировать и просачиваться к подземным водам из ОСВ, внесенного в почву. В работе [29] при изучении почвенного раствора из слабокислой глинистой почвы, однократно обработанной сброженным ОСВ семь лет назад, определялась глубина миграции стронция. Натурные эксперименты проводились на трех смежных площадках (каждая  $2 \times 2,5 \text{ м}^2$ ) для полевых исследований по влиянию сброженного ОСВ на зерновые культуры. Опытный участок был расположен на свободно дренируемой аллювиальной террасе. Слабопесчаная, железистая тонкая глинистая почва в пределах 80-100 см классифицируется как песчаный суглинок и известковый гравий. На участке проводилось известкование, и pH (водный) верхнего слоя почвы составлял 6,5 и повышался до pH 6,9–7,0 на глубине 45 см и до 7,5–8,0 на глубине 90 см. Участок был недавно удобрен P, K и Mg.

Две площадки получили однократные высокие нагрузки (обработки S1 и S2) жидкого сброженного ОСВ. Третья площадка была необработанной, контрольной (S0). Таблица 9.9 представляет полные результаты по рассмотренным компонентам, когда их содержания в почве или концентрации в растворе показали значимое влияние обработки. Приведенные значения – средние по дублированным анализам.

В необработанной почве содержание Na, Ca, Sr, Ba, S и в меньшей степени K выше у поверхности (0–20 см), чем в слое 20–40 см. Глубже 20– 40 см содержание K, Ba и S продолжает снижаться, тогда как содержание Na, Cu и Sr вновь возрастает к 40–60 см [29].

Через 7 лет после обработки содержание в почве Са, Sr и Ва было выше на всех глубинах. Концентрации в растворе Sr, Mg, Ca и Ba сильно коррелировали друг с другом. Для Mg, Sr и Ba концентрации в растворе увеличивались с глубиной более резко, чем содержание в почве – повидимому, растворенные разновидности не были в равновесии с твердыми фазами.

В основном, Mg, Ca, Sr и Ba вели себя сходным образом, за исключением того, что на относительное повышение их содержания в почве влияло и их исходное содержание, и количество, добавленное с осадком. В целом, с глубиной не только возрастали концентрации металлов в почвенном растворе, но и увеличивались их изменения, обусловленные ОСВ, причем в большей степени, чем соответствующие повышения содержания металлов в почве. Поскольку раствор продвигался вниз через обработанные почвы, ОСВ оказывал влияние на раствор раньше, чем на твердую фазу. Вероятно, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> через 7 лет все еще минерализовались после очень высоких нагрузок ОСВ. В этот период они все еще являлись главными анионами в почвенном растворе. Увеличение содержания стронция в растворе коррелировало с ростом концентраций NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [29].

Таблица 9.9

K		S0			S1			S	32	
Компонент	0-20	20-40	40-60	0-20	20-40	40-60	0-20	20-40	40-60	60-80
Почва										
Са, ммоль кг <sup>-1</sup>	70,7	38,3	48,9	128	50,7	51	125	40	56	79,1
Mg, ммоль кг $^{-1}$	36,4	35,9	36,8	36,0	37,5	39,9	36,7	34,3	37,3	51,1
S, ммоль $\kappa \Gamma^{-1}$	24,0	17,9	13,0	40,3	24,3	13,1	46,2	25,0	18,9	19,7
Си, мкмоль кг <sup>-1</sup>	285	265	285	855	415	325	900	330	410	360
Ва, мкмоль кг <sup>-1</sup>	505	450	425	635	515	525	710	525	560	485
Sr, мкмоль кг <sup>-1</sup>	105	90	130	175	105	127	190	105	125	175
Na, ммоль $\kappa \Gamma^{-1}$	_	-	-	-	-	-	-	-	-	2,86
К, ммоль кг <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	_	-	-	19,8
Раствор										
Ca, мкмоль $\pi^{-1}$	1 220	550	591	1 430	1 020	1 310	1 240	1 190	1 440	1 790
Mg, мкмоль л <sup>-1</sup>	72,5	44,9	54,3	99,3	81,4	115	85,5	96,9	143	177
Ва, мкмоль л <sup>-1</sup>	0,14	0,28	0,14	0,21	0,21	0,16	0,22	0,24 <sup>(2), (3)</sup>	0,23	0,23(2)
Sr, мкмоль л <sup>-1</sup>	0,67	0,6	0,67	1,0	0,97	1,3	0,97	1,12	1,4	<b>1,6</b> <sup>(2)</sup>
Na, мкмоль л <sup>-1</sup>	_	-	-	-	-	-	-	-	-	130
К, мкмоль л <sup>-1</sup>	-	-	-	-	-	-	-	_	-	224
$NO_{3}^{-}$ , мкмоль л <sup>-1</sup>	11	6(2)	202	997	1 300	1 640	2 800	3 640	3 200	-
РОУ, мкмоль л <sup>-1</sup>	3 800	3 800 <sup>(2)</sup>	1 400	3 700 <sup>(2)</sup>	2 900	1 500	4 100	2 600	2 300	1 500

### Содержания компонентов в почве и их концентрации в почвенном растворе для контрольной (S0) и обработанных осадком сточных вод (S1 и S2) площадок на различных глубинах (см)<sup>(1)</sup> [29]

<sup>(1)</sup> Значения содержания и концентраций – медианы дублированных анализов.
 <sup>(2)</sup> Дублированное значение отсутствовало.
 <sup>(3)</sup> Сильно отклоняющееся дублированное значение отброшено.

Курсивом показаны результаты, значимо (p < 0.05) отличающиеся от соответствующих контрольных значений в S0.

### 9.5. Миграция в местах захоронения жидких радиоактивных отходов

Миграция стронция через ненасыщенные почвы и породы может происходить под влиянием ряда процессов, включая формирование внешнесферных комплексов с минеральными оксидами [30], катионный обмен [40, 74], диффузию в закрытые поры [67] и соосаждение с кальцитом [78]. В исследовании [45] были рассмотрены условия миграции стронция, обусловленной утечкой из мест захоронения жидких радиоактивных отходов, через зону аэрации в подземные воды при высокой ионной силе и низком рН. Акцент был сделан на механизме катионного обмена. Изменение распределения стронция является результатом конкуренции за ионообменные места, которая возрастает с увеличением солержания ионов кальция и натрия. Большинство ионообменных участков в аллювии первоначально было заполнено кальцием, и высокая концентрация натрия в натрийсодержащих отходах вызывала реакции обмена, когда натрий вытеснял кальций и магний на глинах. Имело место суммарное удаление натрия из раствора к обменным участкам, что проявлялось кажущимся замедлением натрия относительно фронта нитрата (рис. 9.1). Подвижная фракция стронция мигрировала вниз по разрезу в связке с ионами  $Na^+$  и  $Ca^{2+}$ ,  $NO_3^-$ .





Концентрация, моль л<sup>-1</sup>

Рис. 9.1. Распределение с глубиной в аллювии катионов, <sup>90</sup>Sr (нераспавшегося) и нитрата в поровых водах через два года после утечки жидких радиоактивных отходов [45]

Вертикальное распределение водного и сорбированного стронция коррелирует с содержанием главных ионов в поровых водах. В обычных поровых водах 98,6% стронция занимает ионообменные места и только 1,4% находится в растворе. В присутствии натрийсодержащих вод только 20% стронция занимает ионообменные места и 80% находится в водной фазе (рис. 9.2) [45]. Такое перераспределение в водную фазу ответственно за более быструю миграцию части стронция и находится под влиянием двух факторов. Первый – формирование растворимых водных комплексов строн-ция с ионом нитрата. Так, до половины <sup>90</sup>Sr (рис. 9.2) находится в форме водных комплексов с нитратом и поэтому не будет легко адсорбироваться на глинах. Влияние нитрат-ионов на миграцию стронция отмечается в работах [29, 31] при изучении распределения радиоактивных элементов в зоне аэрации с последующим загрязнением подземных вод (Хенфордский комплекс, США). Концентрация стронция в поровых водах изменялась от < 0,1 до 20 мг л<sup>-1</sup> с пиком концентрации, совпадающим с пиком концентрации нитрат-иона (рис. 9.3). Если поступление стронция отстает от движения NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, то миграция стронция уменьшается. Например, при прохождении через аллювий концентрация нитрат-иона снижается, при этом уменьшается и образование растворимых нитратных комплексов стронция, что приводит к замедлению его миграции.



Рис. 9.2. Распределение <sup>90</sup>Sr (нераспавшегося) среди водных разновидностей и ионообменных участков спустя два года после утечки [45]

Глубина от поверхности, м



Рис. 9.3. Профили концентраций в поровых водах Sr, нитрата, U и <sup>99</sup>Tc [31]

Второй фактор связан с уменьшением распределения иона стронция  $(Sr^{2^+})$  в твердую фазу глин в результате увеличенной конкуренции за ионообменные участки с повышенными концентрациями кальция и натрия в растворе.

Замена кальция на ионообменных участках натрием показана на рис. 9.4а, где представлены концентрации обменных разновидностей катионов. Концентрация обменного кальция имеет минимум, а натрия – максимум на высоте около 6 м. Шлейф подвижной фракции водного <sup>90</sup>Sr можно видеть мигрирующим вниз совместно со шлейфами Na+ и Ca<sup>2+</sup> (рис. 9.46). Повышенные концентрации катиона из вытекших натрийсодержащих отходов усиливают миграцию стронция через аллювий. Однако, как только эти пиковые концентрации мигрируют вниз по профилю, начинается предпочтительное распределение иона стронция из раствора на обменных участках, занятых ионом натрия, по сравнению с участками, занятыми ионом

Высота над базальтом, м



Рис. 9.4. Концентрации катионов на обменных участках (а) и в растворе (б) через 6 лет после утечки [45]. <sup>90</sup>Sr – не распавшийся

кальция, поскольку коэффициент обмена  $\mathrm{Sr}^{2+}/\mathrm{Na}^+$  больше, чем для  $\mathrm{Sr}^{2+}/\mathrm{Ca}^{2+}$  (табл. 4.1). Кроме того, снижение концентрации нитрата подавляет формирование растворимых водных комплексов стронция по мере продвижения нитрата через аллювий. Этот одномерный анализ полезен в выработке понимания исходной быстрой миграции стронция через аллювий и в подстилающий базальт, сопровождаемой отсроченным выделением стронция из аллювия при псевдостатических геохимических условиях.

Изменения в распределении стронция с глубиной можно проиллюстрировать, рассчитывая зависящий от времени  $K_d(t)$  как отношение прогнозной сорбированной концентрации ( $C_{ads}(t)$ ) к прогнозной водной концентрации ( $C_{sol}(t)$ ), отрегулированное по насыщенности ( $S_l(t)$ ), пористости ( $\theta$ ) и объемной плотности ( $\rho$ ) [45]:

$$K_{\rm d}(t) = \frac{C_{\rm ads}(t)}{C_{\rm sol}(t)} \cdot \frac{S_1(t)\theta}{\rho}$$

На рис. 9.5 показан расчетный  $K_d$  через 1 год, 5 и 20 лет после утечки жидких радиоактивных отходов при использовании в расчете значений пористости пород 32%, объемной плотности 1,8 г см<sup>-3</sup> и зависящих от времени концентраций и насыщенности. Для природных поровых вод расчетное

Высота над базальтом, м



Рис. 9.5. Расчетный профиль  $K_d$  для <sup>90</sup>Sr на основе моделируемого распределения между водной и твердой фазами по глубине через 1 год, 5 и 20 лет после утечки [45]

значение  $K_d$  стронция составило около 11 мл г<sup>-1</sup>. В ходе утечки, когда концентрации кальция и натрия в поровых водах были наиболее высоки,  $K_d$ стронция снизился на три порядка (0,01 мл г<sup>-1</sup>). Очень низкий  $K_d$  сохранялся, пока конкурирующие катионы в растворе отходов мигрировали вниз через аллювий. Когда проходил пик NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, обменные участки содержали значительно больше Na<sup>+</sup>, чем было бы при равновесии с поровыми водами при обычном питании. В течение последующей стадии, когда чистое питание замещало раствор отходов с высокой ионной силой, двухвалентные катионы Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и <sup>90</sup>Sr<sup>2+</sup> замещали Na<sup>+</sup> на обменных участках. При этих условиях вымывания поглощение <sup>90</sup>Sr в аллювии происходило в большей степени, чем при природных условиях, и  $K_d$  был повышенным.

Таким образом, в рассмотренном примере миграции радиоактивного стронция в результате утечки жидких радиоактивных отходов в геохимической среде зоны аэрации доминировал химический состав жидких отходов [45].

Однако подвижность стронция-90 чувствительна и к ЕКО. На доступную катионообменную способность почв и пород в ненасыщенной системе может влиять множество факторов, включая природную катионообменную способность материала; насыщенность пор, которая изменяет отношение «твердая фаза / раствор»; площадь поперечного сечения активного потока. Наиболее значимым фактором в анализе чувствительности модели была площадь поперечного сечения потока. Оценка площади поперечного сечения требует дополнительных измерений радиоактивности и детального анализа.

### 10. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, K<sub>d</sub>

### 10.1. Уравнение замедления

Одним из параметров, определяющих скорость движения и степень миграции радиоактивного загрязнителя через геологическую среду, является коэффициент распределения,  $K_d$ . Он описывает распределение радионуклида между твердой и водной фазой и важен для прогноза того, как будет снижаться скорость миграции радионуклида относительно подземных вод в результате контакта с отложениями водоносного горизонта [70]. Для радиоактивного загрязнителя  $K_d$  можно представить как отношение активностей (числа распадов в секунду) в твердой и жидкой фазах.

Уравнение замедления связывает среднюю скорость движения загрязнителя, V, со средней скоростью подземных вод,  $V_{\Pi B}$ :

$$V = \frac{V_{\rm IIB}}{1 + (\rho_{\rm b}/\theta) K_{\rm d}},$$
 (10.1)

где  $\rho_{\rm b}$  – объемная плотность отложений;  $\theta$  – пористость отложений;  $K_{\rm d}$  – коэффициент распределения для загрязнителя.

Используя это уравнение, можно сделать прогноз подвижности радионуклидов или других загрязнителей в системе потока подземных вод, если известны коэффициент распределения и другие гидрогеологические параметры.

Уравнение замедления можно использовать для расчета  $K_d$  в тех случаях, когда произошло загрязнение водоносного горизонта и известна средняя скорость V. Другой подход к определению  $K_d$  при загрязнении водоносного горизонта состоит в том, чтобы анализировать загрязненные отложения и сосуществующие подземные воды.

В 1950-х гг. было проведено экспериментальное депонирование жидких отходов, содержащих <sup>90</sup>Sr, в области питания водоносного горизонта. Неглубокий шлейф <sup>90</sup>Sr продвигался со скоростью, приблизительно равной 3% от скорости подземных вод, и уравнение замедления (10.1) дало минимум  $K_d^{Sr}$  приблизительно 7 мл г<sup>-1</sup>. Анализ загрязненных отложений и сосуществующих подземных вод из шлейфа загрязнителя-стронция дал значения  $K_d^{Sr}$  между 4 и 20 мл г<sup>-1</sup> со средним 10 мл г<sup>-1</sup> и стандартным отклонением 5 мл г<sup>-1</sup> [70].

### 10.2. Определения K<sub>d</sub> для природных сорбентов

В работе [70] были проведены эксперименты для определения К<sub>d</sub> стронция с использованием осадочных пород и подземных вод из мелкого водоносного горизонта в Chalk River, Онтарио, Канада. Породы представляли собой хорошо сортированные, тонкие пески. Около 80% зерна составляли кварц или плагиоклаз (оставшиеся 20% состояли главным образом из биотита, частично измененного биотита (до вермикулита), роговой обманки, мусковита, ортоклаза и магнетита). Этот водоносный горизонт предоставлял уникальную возможность для исследований, поскольку части системы потока были загрязнены <sup>90</sup>Sr и натурные значения  $K_d^{Sr}$  были определены как по уравнению замедления (10.1), так и посредством радиохимического анализа загрязненных отложений и подземных вод. Поэтому значения  $K_d^{Sr}$ , измеренные в лаборатории, можно было сравнить с натурными значениями для оценки того, в какой степени лабораторные эксперименты соответствовали полевым условиям. Рассчитанные стандартные отклонения (табл. 10.1) указывают, что измеренные значения  $K_d^{Sr}$  можно было считать воспроизводимыми с точностью не более, чем ±20%.

Различные природные сорбенты в разной степени поглощают стронций (табл. 10.2–10.4).

Степень сорбции определяется не только механическим составом, но и катионообменной емкостью породы. В табл. 10.5 [1] приведены значения коэффициента распределения <sup>90</sup>Sr между различными глинами и природной гидрокарбонатной водой. Чем выше катионообменная емкость сорбента, тем больше коэффициент распределения <sup>90</sup>Sr.

Таблица 10.1

Глубина отбора, см	Раствор : порода	$K_{ m d}^{ m Sr}$ , мл г $^{-1}$	$\sigma$ , мл г $^{-1}$
330–360	5 мл : 1 г	4,1	0,5
330–360	2 мл : 100 мг	4,1	0,5
385,5–387,5	2 мл : 100 мг	4,7	0,6
394–395	2 мл : 100 мг	8,8	1,0

Среднее значение  $K_{d}^{Sr}$  и стандартное отклонение для образцов пород [70]

Сорбент	$K_{ m d}$ , мл г $^{-1}$
Каолинит	576
Иллит	416
Глина	221
Песчаный суглинок	35
Каолинит с монтмориллонитом	505
Монтмориллонит с каолинитом	666
Грунт, богатый перегноем	2 470

Коэффициенты распределения радиоизотопов стронция [1]

### Таблица 10.3

## Распределение <sup>89</sup>Sr между природными сорбентами и водой (эксперимент) [1]

Наименование породы	Место взятия образца	Глубина взятия образца, м	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	$K_{ m d,}$ мл г $^{-1}$
Супесь пролювиальная	Камчатка	0,5–0,6	4,3	$45,\!6\pm3,\!7$
Глина пролювиальная	То же	110-120	10	$409\pm49$
Суглинок, моренный	Лихоборы, Московская обл.	5–6	18,7	$207 \pm 43$
Глина, верхнеюрская, черная	Московская обл.	40–45	16,9	199
Песок среднезерни- стый, четвертичный, древнеаллювиальный	Щемилово, г. Москва	1,5–3,5	1,5	9,5 ± 1,0
Песок мелкозернистый, флювиогляциальный	То же	14–17	1,6	$7,7 \pm 0,5$
Песок мелкозернистый, слюдистый, глаукони- товый, верхнеюрский	— » —	19,6–21,5	1,9	12,6 ± 1,0
Песок среднезерни- стый, аллювиальный	Щукино, г. Москва	2,0–3,0	1,7	8,4 ± 0,6
Песчаник черный, мел- козернистый, верхне- юрский с фосфоритами	Щемилово, г. Москва	25–26	1,0	5,9 ± 1,2

Наименование почвы	Место взятия образца	Глубина взятия образца, см	$K_{ m d}$ , мл г $^{-1}$
Почва тундры	Амдерма, Архангельская обл.	0–10	29,5 ± 2,8
Почва серая лесная	Новосельская опытная станция, Орловская обл.	0–10	75,9 ± 5,2
Почва серая лесная	Район г. Томска	0–5	$93,5 \pm 8,4$
Почва среднеподзо- листая (пахотная)	Совхоз «Коммунарка», Московская обл.	0–23	50 ± 2,6
Почва среднеподзо- листая	Можайский район, Москов- ская обл.	0–10	60,5 ± 1,7
Чернозем	Институт земледелия им. Докучаева, Воронежская обл.	0–23	291 ± 25
Почва каштановая	Красный Кут, Саратовская обл.	0–23	$124 \pm 37$

Поглощение <sup>90</sup>Sr почвами из пресной гидрокарбонатной воды [1]

В работе [8] были проведены термодинамические расчеты сорбции стронция донными отложениями в некоторых водоемах ПО «Маяк». Донные отложения были представлены в основном суглинками, супесями, примесями кварцевой присыпки, галькой. Глинистая фракция содержала минералы группы вермикулита, гидрослюды, смешанослойные минералы. Основная доля сорбированного стронция приходилась на глинистую фракцию. На рис. 10.1 показаны экспериментальные и расчетные значения коэффициента распределения стронция в донных отложениях водоемов ПО «Маяк». Заметно снижение сорбции стронция по мере изменения состава осадков от средних и тяжелых суглинков (В-11) к легким суглинкам, супеси и кварцевой гальке (В-10).

### Распределение стронция-90 между глинистыми породами и водой [1]

Наименование породы	Место отбора образца	Глубина	Суммар	оный гранулом (фракц	EKO,	$V_{\rm e}$ MR $r^{-1}$		
		взятия образца, м	гравий, 10–2	песок, 2,0-0,05	пыль, 0,05–0,005	глина, < 0,005	мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	···
Супесь четвер- тичная	г. Пинск, Белоруссия	2,3	_	60,0	32,2	6,8	5,1	19,8 ± 1,7
Глина четвер- тичная	То же	9,5	0,2	35,8	40,5	23,5	12,0	58,3 ± 13,9
Суглинок чет- вертичный	глинок чет- утичный г. Тысменица, Украина, Ивано-Фран- ковская обл.		_	25,6	46,5	27,9	7,1	18,1 ± 0,6
Глина четвер- тичная	То же	7,5	_	32,4	50,5	17,1	11,5	42,7 ± 1,8



Рис. 10.1. Экспериментальные и расчетные коэффициенты распределения <sup>90</sup>Sr между донными отложениями и водной фазой водоемов «Маяка» [8]

### 10.3. Компиляция значений K<sub>d</sub>

В аналитическом обзоре [69] собраны литературные данные по значениям  $K_d$  стронция вместе с некоторыми важными параметрами среды, влияющими на катионный обмен. При отборе значений  $K_d$  были сделаны два упрощающих предположения: адсорбция стронция проходит по механизму катионного обмена и соответствует линейной изотерме. Эти предположения, по-видимому, приемлемы для широкого диапазона условий окружающей среды, однако сомнительны для систем с концентрациями стронция выше ~10<sup>-4</sup> моль  $\pi^{-1}$ , концентрациями гумусового вещества выше ~5 мг  $\pi^{-1}$ , ионной силой более ~0,1 моль  $\pi^{-1}$  и уровнями рН выше ~12.

Отобранные данные были получены в исследованиях систем со следующими характеристиками:

- природные почвы и породы (в противоположность чистым минеральным фазам);
- низкая ионная сила растворов (< 0,1 моль л<sup>-1</sup>);
- значения рН между 4 и 10;
- концентрации стронция  $< 10^{-4}$  моль л<sup>-1</sup>;
- низкие концентрации гумусового вещества (< 5 мг л<sup>-1</sup>);
- отсутствие органических хелатов (типа EDTA).

В компилированный набор данных были включены следующие параметры почв и почвенного раствора: содержание глины, pH, EKO, удельная площадь поверхности, концентрация растворенного Са. Для построения поисковых таблиц был проведен статистический анализ собранных данных, чтобы получить диапазоны значений, указывающие на значимые связи между  $K_d$  стронция и параметрами почвы. Однако выбор значений  $K_d$  для включения в поисковые таблицы не мог быть основан только на статистике, поскольку результаты статистического анализа иногда оказывались неадекватными. Поэтому значения  $K_d$  в поисковой таблице не всегда были отобраны только по объективным критериям.

### 10.3.1. Почвы и горные породы

Описательная статистика набора данных по  $K_d$  стронция для почв и пород представлена в табл. 10.6; полный набор данных приведен в табл. 10.7. Он содержит 63 значения  $K_d$  стронция, располагающиеся от 1,6 мл г<sup>-1</sup> для измерений, сделанных на песчаной почве с преобладанием кварца [52], до 10 200 мл г<sup>-1</sup> для измерений, выполненных на туфовой почве, отобранной в Yucca Mountain, шт. Невада (США) [88]. Значения  $K_d$  сопровождаются параметрами среды: содержание глины, рН, ЕКО, площадь поверхности, концентрация растворенного кальция и концентрация растворенного стронция. Средняя величина  $K_d$  стронция составила 355 ± 184 мл г<sup>-1</sup>, медиана – 15,0 мл г<sup>-1</sup> [69].

Таблица 10.6

Параметр	$K_{\rm d}$ Sr, мл г <sup>-1</sup>	Содержание глины, % вес	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	[Ca], мг л <sup>-1</sup>
Среднее	355	7,1	6,8	4,97	1,4	56
Стандартная ошибка	183	1,1	0,21	1,21	0	23
Медиана	15	5	6,7	0,9	1,4	0
Мода	21	5	6,2	2	1,4	0
Стандартное отклонение	1 458	7,85	1,35	9,66	0,00	134
Эксцесс	34	10,7	-0,5	11,6	-3	3,4
Минимум	1,6	0,5	3,6	0,05	1,4	0
Максимум	10 200	42,4	9,2	54	1,4	400
Число наблю- дений	63	48	42	63	7	32

### Описательная статистика набора данных по K<sub>d</sub> стронция для почв из табл. 10.7 [69]

Sr <i>K</i> <sub>d,</sub> мл г <sup>-1</sup>	Глина, %	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	$\begin{array}{c} \mathbf{y} \Pi \Pi^{(l)}, \\ \mathbf{M}^2  \boldsymbol{\Gamma}^{-1}, \end{array}$	[Ca], ppm	[Sr]	Фоновый раствор	Сорбент	[Ссылка] Комментарий			
21	0,8	5,2	0,9	1,4	0	*	NaClO <sub>4</sub>	Почва А	[66]			
19	0,8	5,6	0,9	1,4	0	*	NaClO <sub>4</sub>		$* = {}^{85}$ Sr 4,4 × 10 <sup>2</sup> Бк мл <sup>-1</sup> в растворе			
22	0,8	6,2	0,9	1,4	0	*	NaClO <sub>4</sub>		SrCl <sub>2</sub> 2,4 × $10^{-8}$ моль $\pi^{-1}$			
26	0,8	6,45	0,9	1,4	0	*	NaClO <sub>4</sub>					
24	0,8	6,6	0,9	1,4	0	*	NaClO <sub>4</sub>					
30	0,8	8,4	0,9	1,4	0	*	NaClO <sub>4</sub>					
43	0,8	9,2	0,9	1,4	0	*	NaClO <sub>4</sub>					
21,4	5	5,5	0,47	-	7,4	-	ΠB <sup>(2)</sup>	-	[70]			
25	5	5,5	0,83	-	7,4	-	ПВ		Песчаные породы водонос- ного горизонта Chalk River			
12,7	5	5,5	0,39	-	7,4	-	ПВ		Nat'l Lab, Оттава, Канада. Принято 5% глины как сред-			
7,9	5	5,5	0,46	-	7,4	_	ПВ					
15,6	5	5,5	0,81	-	7,4	-	ПВ		породах.			
9,4	5	5,5	0,21	-	7,4	-	ПВ		рН тестового раствора 5,5.			
7,6	5	5,5	0,25	_	7,4	_	ПВ		еко оценена по дооавке обменных Ca, Mg, K.			
6,4	5	5,5	0,24	-	7,4	-	ПВ		ПВ – 7,4 ppm Ca; 1,7 Mg;			
7,7	5	5,5	0,26	-	7,4	-	ПВ		2,2 Na; 5,6 Cl; 18 SO <sub>4</sub>			
28,1	5	5,5	0,76	-	7,4	_	ПВ					
7,63	5	5,5	0,26	-	7,4	_	ПВ					
11,4	5	5,5	0,41	-	7,4	-	ПВ					

Набор данных по *K*<sub>d</sub> стронция для почв и пород [69]

Продолжение табл. 10.7

Sr <i>K</i> <sub>d</sub> мл г <sup>-1</sup>	Глина, %	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	$\operatorname{YIIII}^{(l)}_{M^2\Gamma^{-1}},$	[Ca], ppm	[Sr]	Фоновый раствор	Сорбент	[Ссылка] Комментарий			
20,1	5	5,5	0,44	-	7,4	_	ПВ	-	[70]			
13	5	5,5	0,25	Ι	7,4	-	ПВ		Песчаные породы водонос- ного горизонта Chalk River			
9,8	5	5,5	0,29	-	7,4	—	ПВ		Nat'l Lab, Оттава, Канада.			
11	5	5,5	0,22	Ι	7,4	-	ПВ		Принято 5% глины как сред-			
13	5	5,5	0,39	-	7,4	_	ПВ		почвах.			
7,8	5	5,5	0,2	Ι	7,4	—	ПВ		рН тестового раствора 5,5. ЕКО оценена по добавке			
3,8	5	5,5	0,1	-	7,4	—	ПВ		обменных Ca, Mg, K.			
3	5	5,5	0,1	Ι	7,4	-	ПВ		ПВ – 7,4 ppm Ca; 1,7 Mg; 2,2 Na; 5,6 Cl; 18 SO <sub>4</sub>			
2,5	5	5,5	0,13	-	7,4	_	ПВ		2,2 114, 5,6 61, 16 664			
4	10	4	5,5	_	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	NaCl 0,01 моль л <sup>-1</sup>	Почва Риуе–Na	[48] Неизвестковые почвы			
15	10	5	5,5	_	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	NaCl 0,01 моль л <sup>-1</sup>					
21	10	6	5,5	Ι	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	NaCl 0,01 моль л <sup>-1</sup>					
24	10	7,4	5,5	Ι	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	NaCl 0,01 моль л <sup>-1</sup>					
3	10	3,6	5,5	-	400	1×10 <sup>-8</sup> моль л <sup>-1</sup>	СаСl 0,01 моль л <sup>-1</sup>	Почва Риуе–Са				
4,5	10	5,2	5,5	-	400	1×10 <sup>-8</sup> моль л <sup>-1</sup>	СаСl 0,01 моль л <sup>-1</sup>					

### Продолжение табл. 10.7

Sr <i>K</i> <sub>d</sub> мл г <sup>-1</sup>	Глина, %	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	$\begin{array}{c} \mathbf{V}\Pi\Pi^{(l)},\\ \mathbf{M}^2\mathbf{\Gamma}^{-1} \end{array}$	[Ca], ppm	[Sr]	Фоновый раствор	Сорбент	[Ссылка] Комментарий
5,2	10	6,8	5,5	_	400	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	CaCl 0,01 моль л <sup>-1</sup>	Почва Риуе–Са	[48] Неизвестковые почвы
5,7	10	7,9	5,5	-	400	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	CaCl 0,01 моль л <sup>-1</sup>		
3,5	-	5,2	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl	Почва	[72]
4,6	-	5,6	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl Hanford		Система карбоната
5,8	-	5,8	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
6,1	-	5,9	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
8,3	-	6	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
17	_	7,4	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
21	-	7,6	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
27	-	7,8	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
47	-	8,4	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
81	-	9,1	2	-	0	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	NaOH/HCl		
19,1	4	7,66	10,4	-	129	100 мкКи л <sup>-1</sup>	ПВ Hanford	cgs-1	[75]
21,5	6	7,87	5,9	-	58,5	100 мкКи л <sup>-1</sup>	ПВ Hanford	trench-8	Hanford, Richland, Washing- ton поверхностные и пол-
23,2	5	8,17	4,57	_	35,1	100 мкКи л <sup>-1</sup>	ПВ Hanford	tbs-1	поверхностные осадочные породы. ПВ pH = 8,3

### Окончание табл. 10.7

Sr <i>K</i> <sub>d</sub> мл г <sup>-1</sup>	Глина, %	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	$\underbrace{\text{VIIII}^{(l)}}_{\text{M}^2\Gamma^{-1}},$	[Ca], ppm	[Sr]	Фоновый раствор	Сорбент	[Ссылка] Комментарий		
48,5	-	8,24	3	-	-	3,8×10 <sup>-8</sup> моль л <sup>-1</sup>	ПВ Уисса	YM-22	[88]. Los Alamos, New Mex-		
10 200	-	8,17	54	-	-	3,8×10 <sup>-8</sup> моль л <sup>-1</sup>	ПВ Уисса	YM-38	ico, Yucca Mountain, туфовые		
2 500	-	8,13	21	-	-	3,8×10 <sup>-8</sup> моль л <sup>-1</sup>	ПВ Уисса	YM-48	Приближенный исходный		
3 790	-	8,24	27	-	-	3,8×10 <sup>-8</sup> моль л <sup>-1</sup>	ПВ Уисса	YM-49	pH, представлены конечные значения pH Лиапазон ко-		
3 820	-	8,24	27	-	_	3,8×10 <sup>-8</sup> моль л <sup>-1</sup>	ПВ Үисса	YM-50	нечного рН 8,1–8,5. Фракции отложений 106– 500 мкм		
1,6	0,5	6,2	0,05	-	-	$10 \times 10^{-6}$ моль л <sup>-1</sup>	ПВ	Осадочные	[53]		
2,6	3	6,2	0,3	1	-	$10 \times 10^{-6}$ моль л <sup>-1</sup>	ПВ	породы	К песку добавлен каолинит. ЕКО оценена по каолиниту 10 мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>		
3,4	5	6,2	0,5	-	-	$10 \times 10^{-6}$ моль л <sup>-1</sup>	ПВ				
4,6	8	6,2	0,8	-	-	$10 \times 10^{-6}$ моль л <sup>-1</sup>	ПВ				
6,7	13	6,2	1,3	-	-	$10 \times 10^{-6}$ моль л <sup>-1</sup>	ПВ				
400	42,4	7,2	34	-	0	_	Вода	Почва Ringhold	[61] Почва Richland, Washington		
135	26,9	8,3	13,6	-	0	_	Вода	Почва Bowdoin	[61] Почва Montana		
600	33,5	6,5	26,3	-	0	-	Вода	Почва Hall	[61]. Почва Nebraska		
70	3,5	8,3	5,8	-	0	_	Вода	Составная почва	[61] Почва Hanford Site, Richland, Washington		

<sup>(1)</sup> УПП – удельная площадь поверхности.
 <sup>(2)</sup> ПВ – подземные воды.

Построена матрица коэффициентов корреляций величины  $K_d$  и параметров сорбента. Самый высокий коэффициент корреляции был с ЕКО (r = 0,84). Значимы коэффициенты корреляции  $K_d$  стронция с содержанием глины (r = 0,82), а также ЕКО с содержанием глины (r = 0,91) (табл. 10.8).

Данные по ЕКО и  $K_d$  стронция сопоставлены на рис. 10.2. Следует отметить, что  $K_d$  представлен в логарифмическом масштабе, что улучшает визуализацию данных. Наблюдается большой разброс данных, особенно в более низком диапазоне ЕКО, где представлено много значений. Например, в узком диапазоне ЕКО 5,5–6,0 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> показано 9 значений  $K_d$  стронция [48, 61, 75]. Они располагаются в диапазоне от 3 мл г<sup>-1</sup> для поверхностного неизвесткового песчаного суглинка, отобранного в шт. Нью-Мексико [48], до 70 мл г<sup>-1</sup> для поверхности карбонатной почвы, отобранной в шт. Вашингтон [61]. Таким образом, при одном и том же значении ЕКО можно ожидать изменчивости значений  $K_d$  стронция на порядок.

Другая важная проблема представленного набора данных заключается в том, что 83% наблюдений относится к значениям ЕКО менее 15 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup>. Несколько значений  $K_d$ , связанных с большей ЕКО, могли оказать непропорционально большое влияние на расчет уравнения регрессии. Поэтому оценки  $K_d$  стронция с использованием этих данных для сорбентов с низкой ЕКО, например для песчаного водоносного горизонта, могут быть особенно неточными.

В табл. 10.9 представлены уравнения регрессии для величины  $K_d$  и параметров сорбента. Уравнение регрессии для данных по  $K_d$  и ЕКО, показанных на рис. 10.2, представлено в табл. 10.9 под номером 1. В таблицу

Таблица 10.8

Характеристика	K <sub>d</sub> Sr,	Содержание глины	рН	ЕКО	Площадь поверхности	[Ca]
<i>К</i> <sub>d</sub> стронция	1,00					
Содержание глины	0,82 <sup>(1)</sup>	1,00				
pН	0,28	0,03	1,00			
ЕКО	0,84 <sup>(1)</sup>	0,91 <sup>(1)</sup>	0,28 <sup>(1)</sup>	1,00		
Площадь по- верхности	0,00	-1,00	0,00	1,00 <sup>(1)</sup>	1,00	
Концентрация Са	-0,17	0,00	-0,20	0,03	_	1,00

Коэффициенты корреляции (r) набора данных по K<sub>d</sub> стронция (табл. 10.7) для почв и пород [69]

<sup>(1)</sup> Коэффициенты корреляции значимы на уровне  $\leq 5\%$  вероятности ( $p \leq 0.05$ ).



Рис. 10.2. Связь между значениями K<sub>d</sub> стронция и ЕКО в почвах и породах [69]

включены 95%-е доверительные интервалы расчетных коэффициентов регрессии, отсечек (свободных членов) и наклонов линии регрессии. Эти коэффициенты, если их использовать для расчета  $K_d$ , предлагают для заданной ЕКО диапазон значений  $K_d$  в пределах более одного порядка. Изменяя доверительный интервал, можно получить более или менее консервативные оценки  $K_d$  [69].

Уравнения 3 и 4 из табл. 10.9 более точно представляют значения  $K_d$  при низких ЕКО. В дальнейшем, с включением рН как второй независимой переменной прогнозирующая способность уравнения была улучшена как для полного набора данных, так и для набора данных для почв и пород с ЕКО < 15 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> (уравнения 5 и 6 в табл. 10.9). Анализ множественной регрессии с другими дополнительными параметрами заметно не улучшал модель (результаты не представлены).

Поскольку при изучении переноса загрязнения не всегда доступны данные по ЕКО, была сделана попытка использовать для регрессионного анализа другие независимые переменные, которые обычно более доступны в моделях. Проведен анализ множественной регрессии с использованием содержания глины и pH как независимых переменных для прогнозирования ЕКО (уравнения 7 и 8 в табл. 10.9) и  $K_d$  стронция (уравнения 9 и 10 в табл. 10.9). Содержание глины и pH сильно коррелировали с ЕКО почвы для полного набора данных ( $R^2 = 0,86$ ) и для набора данных с ЕКО < 15 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,57$ ). Неудивительно, что содержание глины и pH также коррелировали с величиной  $K_d$  стронция для обоих наборов данных.

Для обеспечения подбора значения  $K_d$  стронция для конкретной системы почв или пород построены две поисковые таблицы. Чтобы использовать первую таблицу (табл. 10.10), необходимо знать ЕКО и рН системы.

Результаты анализа простой и множественной регрессии, включающего K <sub>d</sub> стро	нция (мл г <sup>-1</sup> ),	,
катионообменную способность (ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup> ), pH и содержание глин	ны (%) [69]	

				95% доверительный интервал								
№	Уравнение		V <sup>(1)</sup> Диапазон данных <sup>(2)</sup>	Отс	Отсечка		Наклон первой переменной		второй енной	<i>R</i> <sup>2(3)</sup>	<i>F</i> <sup>(4)</sup>	
				min	max	min	max	min	max			
1	$K_{\rm d} = -272 + 126({\rm EKO})$	63	Весь	-501	-43	105	147	-	-	0,70	$1 \times 10^{-17}$	
2	$K_{\rm d} = 114 ({\rm EKO})$	63	Весь	-	_	95	134	-	_	0,67	$2 \times 10^{-16}$	
3	$K_{\rm d} = 10,0 + 4,05$ (EKO)	57	ЕКО < 15	3,32	16,6	2,13	5,96	-	-	0,25	$9 \times 10^{-5}$	
4	$K_{\rm d} = 5,85({\rm EKO})$	57	ЕКО < 15	-	-	4,25	7,44	-	-	0,12	$7 \times 10^{-3}$	
5	$K_{\rm d} = -42 + 14({\rm EKO}) + 2,33({\rm pH})$	27	Весь	-176	91	11,3	18,3	-17,7	22,4	0,77	$3 \times 10^{-8}$	
6	$K_{\rm d} = 3,53({\rm EKO}) + 1,67({\rm pH})$	25	ЕКО < 15	-	-	0,62	6,46	-0,50	3,85	0,34	$9 \times 10^{-3}$	
7	ЕКО = -4,45 + 0,70(глина) + 0,60(pH)	27	Весь	-10,6	1,67	0,59	0,82	-0,30	1,50	0,86	$4 \times 10^{-11}$	
8	ЕКО = 0,40(глина) + 0,19(pH)	25	ЕКО < 15	-	-	0,24	0,56	-0,01	0,40	0,55	$1 \times 10^{-4}$	
9	<i>K</i> <sub>d</sub> = -108 + 10,5(глина) + 11,2(рН)	27	Весь	-270	53,3	7,32	13,6	-12,5	34,9	0,67	$2 \times 10^{-6}$	
10	<i>K</i> <sub>d</sub> = 3,54(глина) + 1,67(рН)	25	ЕКО < 15	-	-	0,62	6,46	-0,50	3,85	0,34	$9 \times 10^{-3}$	
11	Глина = 3,36 + 1,12(ЕКО)	48	Весь	2,30	4,41	0,97	1,26	-	-	0,84	$1 \times 10^{-19}$	
12	Глина = 1,34(EKO)	48	Весь	-	_	1,16	1,51	-	-	0,69	$2 \times 10^{-13}$	

 <sup>(1)</sup> Число наблюдений в наборе данных.
 <sup>(2)</sup> В анализ регрессии были включены все доступные наблюдения за исключением отмеченных.
 <sup>(3)</sup> R<sup>2</sup> – коэффициент детерминации.
 <sup>(4)</sup> F – мера статистической значимости анализа регрессии. Приемлемый уровень значимости не стандартизован и варьирует с использованием данных и предметом исследования. Часто считается, что значимую связь описывает регрессия со значением F < 0.05.

ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	3			3–10			10-50		
pН	< 5	5-8	8-10	< 5	5-8	8-10	< 5	5-8	8-10
Минимум	1	2	3	10	15	20	100	200	300
Максимум	40	60	120	150	200	300	1 500	1 600	1 700

Поисковая таблица расчетных диапазонов значений *K*<sub>d</sub> стронция (мл г<sup>-1</sup>) на основе ЕКО и рН [69]

Для применения второй таблицы (табл. 10.11) – содержание глины и pH. Как указано выше, обе таблицы характеризуют данные по системам почв и пород (а не по чистым минеральным фазам), с низкой ионной силой (< 0,1 моль  $\pi^{-1}$ ), низкими концентрациями гумусового вещества (< 5 мг  $\pi^{-1}$ ), без органических хелатов (типа ЭДТА) и при окислительных условиях.

Обе таблицы включают по три категории каждого параметра, что дает 9 ячеек со значениями минимума и максимума величины  $K_d$ . Отбор соответствующих значений  $K_d$  для каждой ячейки проводился в два этапа. Вначале для расчета  $K_d$  использовались соответствующие уравнения из табл. 10.9. Для двух самых низких категорий ЕКО применяли уравнение 6; для самой высокой категории ЕКО – уравнение 5.

Вторая таблица (табл. 10.11) была подготовлена потому, что данные по содержанию глины могут оказаться более доступными в моделях, чем данные по ЕКО. Содержание глины, связанное со значениями ЕКО для различных категорий, было рассчитано с использованием уравнений регрессии: уравнение 11 – для категории ЕКО от 10 до 50 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup>, уравнение 10 – для двух более низких категорий. Результаты этих расчетов представлены в табл. 10.12. Необходимо отметить, что при использовании уравнения 11 или 12 расчетное содержание глины при ЕКО = 15 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> почвы соответствует 20%.

Таблица 10.11

Содержание глины, % вес	< 4%			4–20%			20-60%		
pН	< 5	5-8	8-10	< 5	5-8	8-10	< 5	5-8	8-10
Минимум	1	2	3	10	15	20	100	200	300
Максимум	40	60	120	150	200	300	1 500	1 600	1 700

Поисковая таблица расчетных диапазонов значений K<sub>d</sub> стронция (мл г<sup>-1</sup>) на основе содержания глины и рН [69]
Таблица 10.12

Номер уравнения в табл. 10.9	Отсечка	Наклон	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	Содержание глины, % вес
12	_	1,34	3	4
12	—	1,34	15	20
11	3,36	1,12	15	20
11	3,36	1,12	50	59

Расчеты содержания глины с использованием уравнений регрессии, включающих ЕКО как независимую переменную [69]

10.3.2. Чистые минеральные фазы

Таблица 10.13 содержит дополнительный набор данных по значениям *K*<sub>d</sub>, полученным в экспериментах с чистыми минеральными фазами. В таблицу включены те же параметры, что в табл. 10.7.

Sr $K_{\rm d}$ , мл $\Gamma^{-1}$	Глина, %	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	$\begin{array}{c} \mathbf{y}_{\Pi\Pi},\\ \mathbf{m}^2\mathbf{r}^{-1} \end{array}$	[Ca], ppm	[Sr]	Фоновый раствор	Сорбент	[Ссылка] Комментарий
0	-	5,5	-	_	-	*	_	Кварц	[66]
290	-	5,5	3,3	26,4	0	*	_	Каолинит	$* = {}^{85}$ Sr, 4,4 × 10 <sup>2</sup>
140	-	5,5	3,6	43,9	0	*	_	Галлуазит	SrCl <sub>2</sub> , 2,4 × $10^{-8}$
17	-	5,5	0,6	1,4	0	*	-	Хлорит	моль л $^{-1}$
37	-	5,5	1,9	2,2	0	*	-	Серицит	
8	-	5,5	0,5	0,7	0	*	-	Олигоклаз	
6	-	5,5	0,5	-	0	*	-	Роговая обманка	
16	-	5,5	0,7	-	0	*	-	Пироксен	
110	-	5,5	8,5	19,3	0	*	-	MnO <sub>2</sub>	
140	70	2,4	-	70	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$	Вода	Бентонит	[51]
160	70	2,4	-	70	-	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	ПВ		
1 500	70	9,3	-	70	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$	Вода		
1 100	70	9,3	-	70	-	$1 \times 10^{-8}$ моль л <sup>-1</sup>	ПВ		
1 800	10	6,1	-	130	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$	Вода	Суглинок	Гидрогаллуазит 10%,
950	10	8	_	130	_	$1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$	ПВ	Takadate	ил 70%
550	10	6,5	-	60	0	$1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$	Вода	Суглинок	Гидрогаллуазит 10%,
260	10	8,2	-	60	_	$1 \times 10^{-8}$ моль л $^{-1}$	ПВ	Hachinohe	ил 90%

Набор данных по K<sub>d</sub> стронция для чистых минеральных фаз [69]

## Продолжение табл. 10.13

Sr <i>K</i> <sub>d</sub> , мл г <sup>-1</sup>	Глина, %	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	УПП, м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>	[Ca], ppm	[Sr]	Фоновый раствор	Сорбент	[Ссылка] Комментарий
17 000	-	-	97	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л $^{-1}$	_	Туф Ohya	[21]
150	-	-	3,4	_	_	$1 \times 10^{-10}$ моль л $^{-1}$	-	Пирофиллит	$\log K_{\rm d} = \log E {\rm KO} +$
780	-	-	2,4	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Песчаник	сопы для следовых количеств [Sr].
95	-	I	1,9	I	Ι	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Глинистый сланец	рН не поддержива-
440	-	-	1,9		Ι	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Авгит, андезит	ется постоянным, диапазон pH 6–9.
39	-	Ι	1,2	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Плагиориолит	1 г твердой
380	-	-	0,75		Ι	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Оливин базальт	фазы : 50 мл раство- ра. 32–60 меш
50	-	-	0,57	-	-	$1\times 10^{-10}$ моль л $^{-1}$	-	Пепловый туф	r
82	-	Ι	0,54	I	I	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Гранит Inada	
22	-	Ι	0,35	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Гранит Rokko	
1,3	-	-	0,033		Ι	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Известняк	
2 000	-	-	2	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Мусковит	
140	-	Ι	0,93	I	I	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Хлорит	
40	-	Ι	0,36	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Геденвергит	
20	-	-	0,33		-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Роговая обманка	
71	-	-	0,11	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Гроссуляр	
150	-	_	0,07	_	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Микроклин	
0,92	-	_	0,067	_	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	_	Форстерит	
14	-	-	0,034	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	К-полевой шпат	

### Окончание табл. 10.13

Sr <i>K</i> <sub>d</sub> , мл г <sup>-1</sup>	Глина, %	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>	УПП, м² г <sup>-1</sup>	[Ca], ppm	[Sr]	Фоновый раствор	Сорбент	[Ссылка] Комментарий
30	-	-	0,032	-	_	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Альбит	[21]
3	-	-	0,022	-	-	$1 \times 10^{-10}$ моль л <sup>-1</sup>	-	Эпидот	$\log K_{\rm d} = \log \rm EKO +$
23	_	_	0,0098		_	1 × 10 <sup>-10</sup> моль л <sup>-1</sup>	_	Кварц	const.: для следовых количеств [Sr]. pH не поддержива- ется постоянным, диапазон pH 6–9. l г твердой фазы : 50 мл рас- твора, 32–60 меш
25 000	-	12	-		-	10 нКи мл <sup>-1</sup>	-	Каолинит	[65]
530	-	12	-	1	-	10 нКи мл <sup>-1</sup>	-	Хлорит	
71 000	-	12	-	-	-	10 нКи мл <sup>-1</sup>	-	FeOOH	
2,4	-	4	-	-	-	-	ПВ	Наносный песок	[24]
4,7	-	5	-		-	-	ПВ		Почвы Бельгии. Состав полземных
6	-	7	-	-	-	-	ПВ		вод не приводится.
2,3	-	4	-	-	-	_	ПВ	Белый песок Mol	Сравниваются ста-
5,5	-	5	-	-	-	-	ПВ		ческий K <sub>d</sub>
4,8	-	7	-	-	-	_	ПВ		
2,6	-	4	-	-	-	-	ПВ	Лигнитовый песок	
5,3	-	5	-	-	-	-	ПВ	Mol	
7,2	-	7	-	_	-	-	ПВ		

# 11. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ

Исследование загрязнения подземных вод стоками от предприятия по переработке урановых отходов при Wood River Junction, шт. Род-Айленд (США) и лабораторные эксперименты привели к разработке модели для прогнозирования миграции <sup>90</sup>Sr в водно-ледниковых осадочных породах [50]. Шлейф загрязнения подземных вод на этом участке располагался в песках и гравии с очень низким содержанием ила и глины. В породах были зафиксированы кварц без глины и пески полевого шпата, которые имели невысокий потенциал для сорбции <sup>90</sup>Sr, и высокие концентрации кальция, магния и натрия, конкурировавших за немногочисленные ионообменные участки.

Для характеристики взаимодействий стронция в растворе, почвах и горных породах часто используется подход с постоянным коэффициентом равновесного распределения. Однако в условиях конкуренции макрокатионов этот подход непригоден. Моделирование миграции растворенного вещества с разнообразием химических реакций и взаимодействий и с распределениями концентраций нескольких разновидностей, рассчитываемых одновременно, демонстрировалось с помощью численной модели CHEMTRN [62]. Чтобы учесть присутствие других макрокатионов в шлейфе загрязнения, авторы [50] выбрали иной подход – построение упрощенного соотношения действия масс для ионного обмена <sup>30</sup>Sr, параметры которого можно было определить в лабораторных экспериментах. Это соотношение затем было использовано в формулировке модели миграции стронция. Многокомпонентная система была упрощена до двух компонентов: <sup>90</sup>Sr и совокупный компонент всех остальных обменных катионов. Параметр бинарного ионного обмена являлся функцией общей концентрации этих катионов. Это устраняло необходимость определения параметров и решения уравнений миграции для всех шести обменных разновидностей катионов, присутствовавших на этом участке. Была построена одномерная модель миграции растворенного вещества для оценки времени, необходимого природному потоку подземных вод для удаления шлейфа загрязнения <sup>90</sup>Sr из системы подземных вод в реку Pawcatuck. Уравнения миграции в конечных разностях решались последовательно: сначала для общей концентрации ионов, а затем для концентрации <sup>90</sup>Sr.

Для калибровки модели использовались керны, отобранные в трех местах, которые включали и загрязненные, и незагрязненные зоны водоносного горизонта. Распределение размера зерна и катионообменная способность этих образцов представлены в табл. 11.1. Около 90–95% составляли кварц и полевой шпат; 5–10% – вермикулит, биотит, хлорит и мусковит. Средняя удельная плотность минерального зерна 2,65 г см<sup>-3</sup>.

Максимальная адсорбционная способность горных пород при различной ионной силе подземных вод определялась в экспериментах с колонкой. Незагрязненные подземные воды использовались для разбавления искусственных загрязненных подземных вод с тем же составом макроионов, как в загрязненных подземных водах (табл. 11.2). Разбавления 20:1, 10:1, 5:1, 1:1 (незагрязненные : загрязненные) и неразбавления загрязненные подземные воды использовались для моделирования диапазонов концентрации растворенного вещества в водоносном горизонте.

Для обмена стронция с кальцием, магнием и натрием были рассчитаны коэффициенты селективности (см. раздел 4.3), составившие от 1,5 до 2,2 со средним 1,8. Отношение адсорбированных Ca + Mg + Na к адсорбированному Sr составляло в среднем 500 : 1, что можно приписать относительно низкой концентрации стронция в растворе. Отношение растворенных Ca + Mg + Na к стронцию располагалось от 800 : 1 для незагрязненных подземных вод.

Коэффициент селективности по существу был постоянным для каждого образца горных пород при всех отношениях незагрязненных и загрязненных подземных вод. Различия в коэффициенте селективности и содержании адсорбированного стронция между образцами пород были обусловлены их различными катионообменными свойствами. Расчетные катионообменные способности трех использованных образцов составляли от 0,18 до 0,30 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> с медианным значением 0,24 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup>.

Таблица 11.1

Наименование образца пород		Катионообменная			
	Галька, 4–64 мм	Гравий, 2–4 мм	Песок, 0,06–2 мм	Ил и глина, < 0,06 мм	фракции < 2 мм <sup>(1)</sup> , мг-экв (100 г) <sup>-1</sup>
559-3 <sup>(2)</sup>	7,0	2,1	84,3	6,8	0,18
559-4 <sup>(2)</sup>	0,42	0,9	84,5	14,3	0,25
576 <sup>(3)</sup>	0	0	99,8	0,2	0,30

#### Распределение размера зерна и катионообменная способность трех образцов горных пород водоносного горизонта [50]

<sup>(1)</sup>Определена как сумма обменных катионов.

<sup>(2)</sup> Отобран из незагрязненной части водоносного горизонта.

(3) Отобран из частично загрязненной части водоносного горизонта.

#### Таблица 11.2

V av man av m	Образец подземных вод					
компонент или свойство	Незагрязненных <sup>(1)</sup>	Частично загрязненных <sup>(2)</sup>	Наиболее загрязненных <sup>(3)</sup>			
рН	5,6	5,3	4,6			
Гидравлическая прово- димость, мкСм см <sup>-1</sup>	53	880	5 000			
<sup>90</sup> Sr, пКи л <sup>-1</sup>	$0,55 \pm 0,83^{(4)}$	46	250			
Са, мг л <sup>-1</sup>	3,0	150	770			
Mg, мг л <sup>-1</sup>	0,73	5,0	26			
К, мг л <sup>-1</sup>	1,5	4,0	21			
Na, мг л <sup>-1</sup>	3,6	8,6	27			
Ва, мг л <sup>-1</sup>	< 0,02	0,38	0,78			
Sr, мг л <sup>-1</sup>	0,02	0,30	1,6			
Cl, мг л <sup>-1</sup>	6,0	9,6	25			
НСО <sub>3</sub> , мг л <sup>-1</sup>	9	4	7			
N, мг л <sup>-1(5)</sup>	0,18	120	580			
SO <sub>4</sub> , мг л <sup>-1</sup>	13	14	29			

Состав подземных вод [50]

<sup>(1)</sup> Незагрязненные подземные воды отбирались из того же интервала глубин, что образцы пород 559-3 и 559-4 (табл. 11.1).

<sup>(2)</sup> частично загрязненные подземные воды отбирались из того же интервала глубин, что образец пород 576 (табл. 11.1).

<sup>(3)</sup> Подземные воды из наиболее загрязненной части шлейфа, CHW-550.

<sup>(4)</sup> Среднее и изменчивость по 31 измерению в изучаемой области.

(5) Суммарная концентрация азота из нитрата и нитрита.

Моделирование миграции <sup>90</sup>Sr базировалось на описанном выше предположении бинарного обмена двухвалентных ионов с компонентом B, состоящим из всех других обменных катионов. Следующее уравнение связывает коэффициент распределения  $K_d$  с параметром бинарного ионного обмена, если концентрации рассматриваемых обменных разновидностей низки:

$$K_{\rm d} = \frac{K_B^{\ A} \mathbf{Q} \cdot 1000}{c_{\rm T}}$$

где  $K_{\rm d}$  – коэффициент распределения (мл г<sup>-1</sup>),  $c_{\rm T}$  – общая концентрация ионов компонента *B* (мг-экв л<sup>-1</sup>),  $K_{B}^{A}$  – коэффициент селективности (б/р),

Q – катионообменная способность (мг-экв г<sup>-1</sup>), а числовой множитель преобразует литры в миллилитры. В этом случае  $K_d$  представляет наклон изотермы обмена и является константой, только если изотерма линейна и если общая концентрация ионов компонента *B* постоянна.

Диапазон значений  $K_d^{Sr}$ , представленный в табл. 11.3, зависел от концентрации стронция и других катионов в растворе.

Существенная зависимость коэффициента распределения от общей концентрации катионов в подземных водах указала на конкуренцию между стронцием и другими катионами за обменные участки. Самая большая доля стронция была сорбирована из незагрязненных подземных вод, где концентрации других катионов были самыми низкими. Таким образом, подтверждается предположение, что использование постоянного коэффициента распределения для характеристики взаимодействий <sup>90</sup>Sr с водно-ледниковыми песками нереалистично.

Таблица 11.3

Образец пород	Отношение незагрязненных и загрязненных подземных вод	Коэффициент распределения стронция $K_d^{Sr}$ , мл $\Gamma^{-1}$	Измеренный <sup>90</sup> Sr в растворе, пКи л <sup>-1</sup>	Расчетный <sup>90</sup> Sr, адсорбированный породами, пКи г <sup>-1</sup>
559-3	Незагрязненные	8,5	0,55	$4,7 \times 10^{-3}$
	20:1	1,3	12	$16 \times 10^{-3}$
	10:1	0,61	25	$15 \times 10^{-3}$
	5:1	0,38	50	$19 \times 10^{-3}$
	1:1	0,17	125	$21 \times 10^{-3}$
	Загрязненные	0,085	250	$21 \times 10^{-3}$
559-4	Незагрязненные	10,4	0,55	$5,7 \times 10^{-3}$
	20:1	1,5	12	$18 \times 10^{-3}$
	10:1	0,81	25	$29 \times 10^{-3}$
	1:1	0,22	125	$28 \times 10^{-3}$
	Загрязненные	0,090	250	$22 \times 10^{-3}$
576	20:1	2,0	12	$24 \times 10^{-3}$
	10:1	1,2	25	$30 \times 10^{-3}$
	5,4 : 1	0,69 (0,71 <sup>(1)</sup> )	46	$32 (33^{(l)}) \times 10^{-3}$
	1:1	0,27	125	$34 \times 10^{-3}$
	Загрязненные	0,15	250	$38 \times 10^{-3}$

Коэффициенты равновесного распределения для стронция и расчетное содержание <sup>90</sup>Sr, адсорбированного образцами горных пород [50]

<sup>(1)</sup> Измеренное значение для <sup>90</sup>Sr.

Главной целью исследования [50] было охарактеризовать скорость миграции стронция, чтобы оценить время, необходимое природному потоку подземных вод для снижения концентраций <sup>90</sup>Sr до стандарта питьевой воды в США, равного 8 пКи л<sup>-1</sup>.

Результаты расчетов сведены в табл. 11.4. Продолжительность времени, необходимого для достижения загрязненными <sup>90</sup>Sr подземными водами стандарта питьевой воды по всему пути потока, составляла от 5.5 до 18 лет.

Таблина 11.4

Вариант	:	Draw a concernent		
модельного расчета	Коэффициент дисперсии, у	Коэффициент ионного обмена, ф	Константа распада, λ	лет
1	0	0	0	5,5
2	0,02	0	0,133	7,7
3	0,02	0	0	7,7
4	0,02	0,254	0,133	8,7
5	0,02	0,751	0,133	8,2
6	0,1	0	0,133	10
7	0,1	0	0	11
8	0,1	0,254	0,133	11
9	0,1	0,751	0,133	11
10 <sup>(2)</sup>	0,1	0,254	0,133	13
11 <sup>(2)</sup>	0,1	0,751	0,133	18
12 <sup>(3)</sup>	0,1	0,751	0,133	8,8
13 <sup>(3)</sup>	0,1	0,254	0,133	8,8

Прогнозное время очистки водоносного горизонта от <sup>90</sup>Sr для различных значений миграционных параметров [50]

<sup>(1)</sup> Параметры модели представляют собой безразмерные величины:

 $\gamma = D/(vL)$ , где  $D - \kappa_{00} \phi \phi$ ициент дисперсии (м<sup>2</sup> сут<sup>-1</sup>), L (длина пути потока) = 610 м, v (скорость потока подземных вод) =  $0.30 \text{ м сут}^{-1}$ ;

 $\lambda = \lambda' L/\nu$ , где  $\lambda'$  – константа распада стронция;

$$\phi_0 = \frac{\rho}{\varepsilon} \frac{K_B^A Q}{c_{\rm TO}},$$

где  $\rho$  – объемная плотность пористой среды,  $\varepsilon$  – пористость,  $\rho/\varepsilon = 3-5,5$  г см<sup>-3</sup>, Q – катионообменная способность  $1,8-3,0 \times 10^{-3}$  мг-экв г<sup>-1</sup>,  $K_B^A$  (коэффициент селективности) = 2,  $c_{T0}$  (выбранная масштабная концентрация ионов) = 42,5 мг-экв  $\pi^{-1}$ .

 <sup>(2)</sup> Постоянный коэффициент линейного равновесного распределения.
 <sup>(3)</sup> Начальное распределение концентрации <sup>90</sup>Sr с постоянным значением на каждом из трех отрезков шлейфа.

Минимальное значение следовало из нереалистичного предположения, что происходила только адвективная миграция, в отсутствие ионного обмена, дисперсии и радиоактивного распада. Максимальное значение базировалось на большем значении параметра сорбции и постоянном коэффициенте линейного распределения ионного обмена. Для постоянной сорбции время очистки водоносного горизонта было оценено в 13–18 лет, тогда как расчет бинарного ионного обмена дал результат 8,2–11 лет. Время, необходимое для снижения <sup>90</sup>Sr от его исходной однородной по шлейфу концентрации 250 пКи л<sup>-1</sup> до стандарта питьевой воды только в результате радиоактивного распада, составило бы приблизительно 141 год. Более реалистичное начальное распределение концентрации с постоянным значением на каждом из трех отрезков шлейфа и максимальным значением 200 пКи л<sup>-1</sup> дало время очистки 8,8 лет при использовании более высокого значения коэффициента дисперсии и того же диапазона параметров сорбции, как в предыдущем варианте.

Когда не были включены никакие механизмы взаимодействия растворенного вещества с отложениями, диапазон времени очистки составил от 5,5 до 11 лет. Однако минимальное время базируется на предположении об отсутствии дисперсии, которое весьма нереалистично. Включение дисперсии и радиоактивного распада дало диапазон 7,7–10 лет. Низкие измеренные значения катионообменной способности и присутствие высоких концентраций кальция первоначально позволяли предположить, что по существу никакого взаимодействия стронция с отложениями не происходило. Однако расчеты по линейной изотерме (с постоянным  $K_d$ ) показали значительное сдерживание скорости миграции в результате небольшого обмена, который имел место при высоких общих концентрациях ионов. Радиоактивный распад при принятии механизма бинарного ионного обмена оказал только незначительное влияние, поскольку время очистки не превышало 11 лет, что составляет 0,4 периода полураспада для <sup>90</sup>Sr.

В ходе модельных расчетов, включающих бинарный ионный обмен, значительная часть стронция двигалась со шлейфом высокой общей концентрации ионов. В каждой точке по пути потока как концентрация <sup>90</sup>Sr и общего иона в жидкой фазе, так и содержание <sup>90</sup>Sr в сорбированной фазе снижались со временем. Однако отношение сорбированной фазы к жидкой для <sup>90</sup>Sr возрастало со временем по мере снижения общей концентрации ионов, что способствовало увеличению ионного обмена <sup>90</sup>Sr. Фактический коэффициент распределения изменился почти на два порядка. Увеличение количества <sup>90</sup>Sr, сорбированного на породах, не произошло благодаря радиоактивному распаду. Более низкое содержание сорбированного <sup>90</sup>Sr вблизи начала пути потока было вызвано выщелачиванием стронция, которое происходило в результате поступления в систему относительно незагрязненных подземных вод.

Таким образом, модельные расчеты показали, что по мере того, как шлейф высокой общей концентрации ионов выносился из системы, ион-

ный обмен <sup>90</sup>Sr увеличивался, снижая концентрации <sup>90</sup>Sr в подземных водах. Прогноз времени очистки водоносного горизонта, полученный на основе механизма бинарного ионного обмена, составил две трети от прогноза, с постоянным коэффициентом распределения. Авторы [50] предположили, что рассмотренный тип модели может более реалистично представлять миграцию растворенного вещества во многих системах подземных вод, где общая концентрация ионов не является постоянной.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стронций – щелочноземельный элемент, и по своим химическим свойствам ион стронция во многом подобен ионам бария, кальция и магния. Поэтому при совместном присутствии в системе они являются конкурентами, особенно при значительном превышении содержания ионов кальция в силу его высокого распространения в природе. Конкурирующие катионы по способности подавлять поглощение стронция можно расположить в следующий ряд:  $Ba^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+} > H^+ > NH_4^+ > K^+ > Na$ . Из солей стронция хорошо растворимы в воде галогениды (кроме фторида), нитрат, ацетат, хлорат; трудно растворимы карбонат, сульфат, оксалат и фосфат. В присутствии анионов карбоната ( $CO_3^{2-}$ ) и фосфата ( $PO_4^{3-}$ ) поглощение стронция значительно увеличивается. Влияние серосодержащих ионов на адсорбционное поведение стронция неоднозначно и определяется концентрацией Sr и окислительно-восстановительными условиями среды. Растворимость в воде SrSO<sub>4</sub> возрастает в присутствии ионов хлора. Сульфидион,  $S^{2-}$ , образует со стронцием растворимые соединения и увеличивает его подвижность. Стронций адсорбируется из щелочной среды [15, 16], и степень сорбции достигает 60–100% в зависимости от природы сорбента. Изучение зависимости степени поглощения стронция-90 различными почвами и горными породами от рН показало, что в значительных количествах стронций начинает сорбироваться почвами при рН > 7 [1]. Максимальное поглощение для большей части изученных почв и горных пород было получено при рН 10-11. При меньших значениях рН степень поглощения резко снижалась до минимальной. Адсорбция происходит преимущественно по механизму ионного обмена.

Лучшими поглотителями для стронция являются глинистые минералы, например *монтмориллонит*, который имеет высокую адсорбционную способность и используется в качестве геохимического барьера в зонах захоронения отходов. Коэффициент распределения на монтмориллоните намного выше, чем на каолините. Значение  $K_d$  для монтмориллонита при самой низкой концентрации стронция составляло 823 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup> [25], а в работе [71] приводилось значение  $K_d$  для монтмориллонита – 3500 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>. В [25] значение  $K_d$  для каолинита было равно 203 см<sup>3</sup> г<sup>-1</sup>.

Минимальное значение  $K_d$  было получено на песчаной почве с добавлением каолинита (содержание глины 0,5%, pH 6,2) с преобладанием кварца:

 $K_{\rm d} = 1,6 \text{ мл г}^{-1}$  [52]. Присутствие карбонатных соединений кальция *в твердой фазе* почв заметно улучшает адсорбцию стронция: так в узком диапазоне ЕКО 5,5–6,0 мг-экв (100 г)<sup>-1</sup> коэффициент распределения в карбонатной почве был равен 70 мл г<sup>-1</sup>, тогда как для поверхности неизвесткового песчаного суглинка  $K_{\rm d}$  составил 3 мл г<sup>-1</sup>.

Интенсивное использование *осадков сточных вод* (ОСВ) в качестве удобрения создало многочисленные проблемы охраны окружающей среды и здоровья населения из-за значительных концентраций токсичных металлов. При использовании ОСВ зафиксировано повышенное содержание стронция в поверхностном слое почв, однако примерно через 15 лет в том же слое почвы отмечалась существенная потеря Sr.

Большое значение для адсорбционного поведения стронция может иметь очень высокое содержание серы из ОСВ, поскольку в удобренных осадком почвах восстановленные формы серы (например, сульфгидрил, сульфид) присутствуют в больших количествах, и концентрация растворимой серы в фильтратах с обработанного участка, как правило, превышает 40–50 мг л<sup>-1</sup>. В этом случае можно ожидать образования растворимых сульфидных форм стронция [82]. Кроме того, резко возрастает содержание ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, которые формируют устойчивые растворимые комплексы со стронцием. Рост концентрации ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> приводит к увеличению растворимых форм стронция [29].

Концентрации макроионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> и Ba<sup>2+</sup> в почвенном растворе, как правило, возрастает с глубиной более резко, чем их содержание в почве; при этом увеличивается ионная сила почвенных растворов, что приводит к снижению адсорбции стронция.

Миграции стронция из мест захоронения жидких радиоактивных отходов с высокой ионной силой и низким pH в зону аэрации и подземные воды является результатом конкуренции за ионообменные места, которая возрастает с увеличением содержания ионов кальция и натрия. Вертикальное распределение водного и сорбированного стронция коррелирует с содержанием макроионов в поровых водах. Подвижная фракция стронция мигрирует вниз по разрезу в связке с ионами Na<sup>+</sup> и Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. На основе относительного изменения селективности между Na<sup>+</sup> и двухвалентными катионами был сделан вывод, что конкуренция с очень высокой концентрацией Na<sup>+</sup> в растворе отходов более важна для сорбции Sr, чем конкуренция с двухвалентными катионами от растворения кальцита и из природного обменного комплекса.

Анализы чувствительности миграции <sup>90</sup>Sr из выделившегося раствора отходов к геохимическим параметрам показывают, что миграция <sup>90</sup>Sr была относительно нечувствительна к водной химии природной геологической системы и природных атмосферных осадков; в геохимической окружающей среде преобладала химия раствора отходов. Однако подвижность <sup>90</sup>Sr чувствительна к катионообменной способности. На доступную катионообменную способность в ненасыщенной системе может влиять множество факторов, включая природную катионообменную способность материала почв и горных пород; насыщенность пор, которая изменяет отношение твердая / жидкая фаза; площадь сечения активного потока. Вариации обменной способности, обусловленные всеми этими механизмами, могут изменять подвижность <sup>90</sup>Sr на порядки, а не линейно. Самым значимым фактором в анализе чувствительности была площадь сечения, доступная для потока. Проведенное исследование показало, что из всех наиболее распространенных минералов, которые слагают различные горные породы, наибольшей поглощающей способностью в отношении стронция обладают глинистые минералы группы монтмориллонита. Относительно высокую сорбционную способность имеют фосфорит, халцедон, лимонит, мусковит – минералы со сравнительно большой катионообменной емкостью. Кварц обладает минимальной адсорбционной способностью в отношении стронция.

Наиболее высокая подвижность стронция в геологической среде отмечается в поступивших в зону аэрации жидких радиоактивных отходах, где основной вклад в состояние стронция вносят реакции комплексообразования и конкуренции [45].

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. Белицкий, А. С., Охрана подземных вод от радиоактивных загрязнений / А. С. Белицкий, Е. И. Орлова. – М. : Медицина, 1968. – 208 с.
- Булгаков, А. А. Разработка методов прогнозирования распределения <sup>90</sup>Sr и <sup>137</sup>Cs в природных системах почва–вода : дис. ... канд. хим. наук. – Обнинск, 1998. – 165 с.
- 3. Булгаков, А. А. Моделирование долговременной трансформации форм нахождения <sup>90</sup>Sr в почвах / А. А. Булгаков, А. В. Коноплев // Почвоведение. – 2005. – № 7. – С. 825–831.
- Варшал, Г. М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах : автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 04.00.02:02.00.02. – М., 1994. – 65 с.
- Варшал, Г. М. Сорбция тяжелых металлов и изотопных носителей долгоживущих радионуклидов на гуминовой кислоте. Сообщение 1. Сорбция цезия (I), стронция (II), церия (III), рутения (IV) на гуминовой кислоте / Г. М. Варшал, И. Я. Кощеева, Т. К. Велюханова, Д. Н. Чхетия, О. А. Тютюнник, Ж. М. Гриневская // Геохимия. – 1996. – № 11. – С. 1107–1112.
- 6. Добровольский, В. В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. 2004. № 7. С. 35–39.
- 7. Добровольский, В. В. Гуминовые кислоты и водная миграция тяжелых металлов // Почвоведение. – 2006. – № 11. – С. 1315–1321.
- 8. Дунаева, А. Н. Расчет констант ионообменной сорбции стронция-90 глинистыми минералами // Геохимия. – 2002. – № 6. – С. 671–681.
- 9. Ефремов, И. В. Особенности миграции радионуклидов цезия-137 и стронция-90 в системе почва–растение / И. В. Ефремов, Н. Н. Рахимова, Е. Л. Янчук // Вестн. Оренбург. гос. ун-та. – 2005. – № 12. – С. 42–46.
- Итоги изучения и опыт ликвидации последствий аварийного загрязнения территорий продуктами деления урана / А. И. Бурназян (ped.). – М. : Энергоатомиздат, 1990. – 143 с.
- Крайнов, С. Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
- Кузнецов, В. А. Изучение форм нахождения <sup>90</sup>Sr и <sup>137</sup>Cs методом постадийных вытяжек (методические приемы, научное и практическое приложение) / В. А. Кузнецов, В. А. Генералова // Изотопы в гидросфере : тез. докл. 3-го Всесоюз. симп., Каунас, 29 мая – 1 июня 1989. – М. : ИВП АН СССР, 1989. – С. 198.
- Кузнецов, В. А. К характеристике поведения Sr-90 и Cs-137 в ландшафтах / В. А. Кузнецов, В. П. Кольненков, В. А. Генералова // Докл. АН БССР. – 1990. – Т. 34, № 12. – С. 1123.

- Кузнецов, В. А. Распределение <sup>90</sup>Sr и <sup>137</sup>Cs по формам нахождения и оценка их селективных свойств / В. А. Кузнецов, В. П. Кольненков, В. А. Генералова // Геохимия. – 1993. – № 10. – С. 1495–1499.
- Кузнецов, В. А. Радионуклиды и коллоидные соединения марганца в ландшафтах / В. А. Кузнецов, В. А. Генералова // Літасфера/Lithosphere. – 1994. – № 1. – С. 146–159.
- Кузнецов, В. А. Радионуклиды и коллоидные соединения кремния в ландшафтах / В. А. Кузнецов, В. А. Генералова // Літасфера/Lithosphere. – 1996. – № 4. – С. 149–156.
- Прохоров, В. М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Физико-химические механизмы и моделирование / под ред. Р. М. Алексахина. – М. : Энергоиздат, 1981. – 98 с.
- Ран, Ф. Ж. Справочник по ядерной энерготехнологии : пер. с англ. / Ф. Ж. Ран, А. Адамантиадес, Ч. Браун. – М. : Энергоатомиздат, 1989. – 752 с.
- Торшин, С. П. Особенности первичного распределения токсикантов на профильном и агрегатном уровнях дерново-подзолистой почвы на примере <sup>137</sup>Сs и <sup>90</sup>Sr / С. П. Торшин, А. Д. Фокин, А. Н. Брунин, Л. И. Самбурова // Изв. Тимирязев. с.-х. акад. – 2009. – № 1. – С. 128–135.
- Akar, D. Kinetic and thermodynamic investigations of strontium ions retention by natural kaolinite and clinoptilolite minerals / D. Akar, T. Shahwan, A. E. Eroğlu // Radiochimica Acta. – 2005. – Vol. 93, N 8. – P. 477.
- Akiba, D. Distribution coefficient of strontium on variety of minerals and rocks / D. Akiba, H. Hashimoto // J. of Nuclear Sci. & Technol. – 1990. – Vol. 27, N 3. – P. 275–279.
- Appelo, C. A. J. Cation and proton exchange, pH variations, and carbonate reactions in a freshening aquifer // Water Resources Research. – 1994. – Vol. 30, N 10. – P. 2793–2805.
- Appelo, C. A. J. Geochemistry, Groundwater, and Pollution / C. A. J. Appelo, D. Postma. – Rotterdam, Netherlands : A. A. Balkema, 1996. – 536 p.
- Baetsle, L. H. Underground Radionuclide Movement: EURAEC-703 / L. H. Baetsle, P. Dejonghe, W. Maes, E. S. Simpson, J. Souffriau, P. Staner. – Vienna, Austria : European Atomic Energy Commission, 1964. – π0 [69].
- Başçetin, E. Adsorption behavior of strontium on binary mineral mixtures of montmorillonite and kaolinite / E. Başçetin, G. Atun // Appl. Radiation & Isotopes. – 2006. – Vol. 64, N 8. – P. 957–964.
- Bunde, R. L. Effects of calcium and magnesium on strontium distribution coefficients / R. L. Bunde, J. J. Rosentreter, M. J. Liszewski, C. H. Hemming, J. Welhan // Environ. Geology. 1997. Vol. 32, N 3. P. 219–229.
- Bunde, R. L. Rate of strontium sorption and the effects of variable aqueous concentrations of sodium and potassium on strontium distribution coefficients of a surficial sediment at the Idaho National Engineering Laboratory / R. L. Bunde, J. J. Rosentreter, M. J. Liszewski // Environ. Geology. 1998. Vol. 34, N 2–3. P. 135–142.
- Camobreco, V. J. 1996. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns / V. J. Camobreco, B. K. Richards, T. S. Steenhuis, J. H. Peverly, M. B. McBride // Soil Sci. 1996. Vol. 161, N 11. P. 740–750.
- Campbell, D. J. The soil solution in a soil treated with digested sewage sludge / D. J. Campbell, P. H. T. Beckett // J. of Soil Sci. – 1988. – Vol. 39, N 2. – P. 283–298.
- Chen, C.-C. X-ray absorption spectroscopy investigation of aqueous Co(II) and Sr(II) sorption at clay-water interfaces / C.-C. Chen, K. F. Hayes // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1999. – Vol. 63, N 19–20. – P. 3205–3215.

- Christensen, J. N. Isotopic studies of contaminant transport at the Hanford site, Washington / J. N. Christensen, M. E. Conrad, D. J. DePaolo, P. E. Dresel // Vadose Zone J. – 2007. – Vol. 6, N 4. – P. 1018–1030.
- Cole, T. Diffusion mechanisms of multiple strontium species in clay / T. Cole, G. Bidoglio, M. Soupioni, M. O'Gorman, N. Gibson // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2000. – Vol. 64, N 3. – P. 385–396.
- 33. Contaminant Geochemistry and Kd Values. General // Understanding Variation in Partition Coefficient, K<sub>d</sub>. Values. Volume II. Geochemistry and Available K<sub>d</sub> Values for Selected Inorganic Contaminants. Chapter 5: EPA 402-R-99-004B / US EPA, US DOE. – Washington, DC, 1999. – P. 5.1–5.4. – URL: http://www.epa.gov/ radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b\_ch5a.pdf
- Darban, A. K. Coupled chemical speciation-solute transport model for prediction of solute transport in clay buffers / A. K. Darban, R. N. Yong, S. Ravaj // Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol. 47, N 1–2. – P. 127–132.
- Del Debbio, J. A. Sorption of strontium, selenium, cadmium, and mercury in soil // Radiochimica Acta. – 1991. – Vol. 52–53, part I. – P. 181–186.
- Doherty, J. 2006. PEST, Model-Independent Parameter Estimation: User Manual: 5th Edition. – Brisbane, Australia : Watermark Numerical Computing. – πο [45].
- Darban, A. K. Coupled chemical speciation-solute transport model for prediction of solute transport in clay buffers / A. K. Darban, R. N. Yong, S. Ravaj // Appl. Clay Sci. – 2010. – Vol. 47, N 1–2. – P. 127–132.
- Erten, H. N. Sorption of cesium and strontium on montmorillonite and kaolinite / H. N. Erten, S. Aksoyoğlu, S. Hatipoglu, H. Göktürk // Radiochimica Acta. – 1988. – Vol. 44–45. – P. 147.
- Felmy, A. R. The solubility of (Ba,Sr)SO<sub>4</sub> precipitates: Thermodynamic equilibrium and reaction path analysis / A. R. Felmy, D. Rai, D. A. Moore // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1993. – Vol. 57, N 18. – P. 4345–4363.
- Forsberg, S. Migration and chemical availability of Cs-137 and Sr-90 in Swedish long-term experimental pastures / S. Forsberg, M. Strandmark // Water, Air, & Soil Pollution. – 2001. – Vol. 127, N 1–4. – P. 157–171.
- Fujita, Y. Strontium incorporation into calcite generated by bacterial ureolysis / Y. Fujita, G. D. Redden, J. C. Ingram, M. M. Cortez, F. G. Ferris, R. W. Smith // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2004. – Vol. 68, N 15. – P. 3261–3270.
- Furr, A. K. Elemental content of vegetables and apple trees grown on Syracuse sludge-amended soils / A. K. Furr, T. F. Parkinson, D. C. Elfving, C. A. Bache, W. H. Gutermann, G. J. Doss, D. J. Lisk // J. of Agricultural Food Chemistry. – 1981. – Vol. 29, N 1. – P. 156–160.
- Hawkins, D. B. Equations for the sorption of cesium and strontium on soil and clinoptilolite: IDO-12046 / D. B. Hawkins, H. L. Short. – Idaho Falls, ID : U. S. Atomic Energy Commission, 1965. – πο [45].
- Heffron, C. L. Cadmium and zinc in growing sheep fed silage corn grown on municipal sludge-amended soil / C. L. Heffron, J. T. Reid, D. C. Elfving, G. S. Stoewsand, W. M. Haschek, J. N. Telford, A. K. Furr, T. F. Parkinson, C. A. Bache, W. H. Gutenmann, P. C. Wszolek, D. J. Lisk // J. of Agricultural Food Chemistry. 1980. Vol. 28, N 1. P. 58–61.
- Hull, L. C. Accelerated transport of <sup>90</sup>Sr following a release of high ionic strength solution in vadose zone sediments / L. C. Hull, A. L. Schafer // J. of Contaminant Hydrology. – 2008. – Vol. 97, N 3–4. – P. 135–157.

- Ishikawa, N. K. Estimation of soil–soil solution distribution coefficient of radiostrontium using soil properties / N. K. Ishikawa, S. Uchida, K. Tagami // Appl. Radiation & Isotopes. – 2009. – Vol. 67, N 2. – P. 319–323.
- Juste, C. Long-term application of sewage sludge and its effects on metal uptake by crops / C. Juste, M. Mench // Biogeochemistry of Trace Metals / D. C. Adriano (ed.). – Boca Raton, FL : Lewis Publishers, 1992. – P. 159–193.
- Keren, R. Strontium adsorption by noncalcareous soils exchangeable ions and solution composition effects / R. Keren, G. A. O'Connor // Soil Sci. – 1983. – Vol. 135, N 5. – P. 308–315.
- Khan, S. A. Sorption of long-lived radionuclides cesium-134, strontium-85 and cobalt-60 on bentonite // J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. – 2003. – Vol. 258, N 1. – P. 3–6.
- Kipp, K. L. Groundwater transport of strontium-90 in a glacial outwash environment / K. L. Kipp, K. G. Stollenwerk, D. B. Grove // Water Resources Research. – 1986. – Vol. 22, N 4. – P. 519–530.
- Konishi, M. Sorption behavior of cesium, strontium and americium ions on clay materials / M. Konishi, K. Yamamoto, T. Yanagi, Y. Okajima // J. of Nuclear Sci. & Technol. – 1988. – Vol. 25, N 12. – P. 929–933.
- Lieser, K. H. Sorption of trace elements or radionuclides in natural systems containing groundwater and sediments / K. H. Lieser, B. Gleitsmann, Th. Steinkopff // Radiochimica Acta. – 1986. – Vol. 40. – P. 33–37.
- Lieser, K. H. Sorption equilibria of radionuclides or trace elements in multicomponent systems / K. H. Lieser, Th. Steinkopff // Radiochimica Acta. – 1989. – Vol. 47. – P. 55–61.
- 54. Livens, F. R. Chemical reactions of metals with humic material // Environ. Pollution. - 1991. - Vol. 70, N 3. - P. 183-208.
- Lu, N. Sorption-desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids / N. Lu, C. F. V. Mason // Appl. Geochemistry. – 2001. – Vol. 16, N 14. – P. 1653–1662.
- McBride, M. B. Environmental Chemistry of Soils. N. Y. : Oxford University Press, 1994. – 406 p.
- McBride, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? // J. of Environ. Quality. – 1995. – Vol. 24, N 1. – P. 5–18.
- McBride, M. B. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application / M. B. McBride, B. K. Richards, T. Steenhuis, J. J. Russo, S. Sauvé // Soil Sci. – 1997. – Vol. 162, N 7. – P. 487–500.
- McBride, M. B. Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil / M. B. McBride, B. K. Richards, T. Steenhuis, G. Spiers // Soil Sci. – 1999. – Vol. 164, N 9. – P. 613–623.
- McGrath, S. P. An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge / S. P. McGrath, P. W. Lane // Environ. Pollution. – 1989. – Vol. 60, N 3–4. – P. 235–256.
- McHenry, J. R. Ion exchange properties of strontium in a calcareous soil // Soil Sci. Society of America, Proceedings. – 1958. – Vol. 22, N 6. – P. 514–518.
- Miller, C. W. Simulation of solute transport in a chemically reactive heterogeneous system: Model development and application / C. W. Miller, L. V. Benson // Water Resources Research. – 1983. – Vol. 19, N 2. – P. 381–391.

- Missana, T. Adsorption of bivalent ions (Ca(II), Sr(II) and Co(II)) onto FEBEX bentonite / T. Missana, M. Garcia-Gutierrez // Physics & Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. – 2007. – Vol. 32, N 8–14. – P. 559–567.
- Missana, T. Sorption of strontium onto illite/smectite mixed clays / T. Missana, M. Garcia-Gutierrez, U. Alonso // Physics & Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. – 2008. – Vol. 33, suppl. 1. – P. S156–S162.
- Ohnuki, T. Characteristics of migration of <sup>85</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs in alkaline solution through sandy soil // Material Research Society Proceedings. – 1991. – Vol. 212. – P. 609–616. – πο [69].
- Ohnuki, T. Sorption characteristics of strontium on sandy soils and their components // Radiochimica Acta. – 1994. – Vol. 64. – P. 237–245.
- Pace, M. N. Transport of Sr<sup>2+</sup> and SrEDTA<sup>2-</sup> in partially-saturated and heterogeneous sediments / M. N. Pace, M. A. Mayes, P. M. Jardine, L. D. McKay, X. L. Yin, T. L. Mehlhorn, Q. Liu, H. Gürleyük // J. of Contaminant Hydrol. – 2007. – Vol. 91, N 3–4. – P. 267–287.
- Parkhurst, D. L. User's guide to PHREEQC (Version 2) A computer program for speciation, batch-reaction. One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations / D. L. Parkhurst, C. A. J. Appelo. – Denver, Colorado : U. S. Geological Survey, 1999. – πo [45].
- Partition Coefficients for Strontium // Understanding Variation in Partition Coefficient, K<sub>d</sub>. Values. Volume II. Geochemistry and Available K<sub>d</sub> Values for Selected Inorganic Contaminants. Appendix H: EPA 402-R-99-004B / US EPA, US DOE. Washington, DC, 1999. P. H.1–H.26. URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b\_apph.pdf
- Patterson, R. J. Laboratory measurements of strontium distribution coefficient K<sup>ds</sup><sub>d</sub> for sediments from a shallow sand aquifer / R. J. Patterson, T. Spoel // Water Resources Research. – 1981. – Vol. 17, N 3. – P. 513–520.
- Rafferty, P. Adsorption of Sr(II) on clay minerals: effects of salt concentration, loading and pH / P. Rafferty, S. Y. Shiao, C. M. Binz, R. E. Meyer // J. of Inorganic & Nuclear Chemistry. – 1981. – Vol. 43, N 4. – P. 797–805.
- Rhodes, D. W. Disposal of Radioactive Liquid Wastes From the Uranium Recovery Plant: HW-54721 / D. W. Rhodes, J. L. Nelson. – Richland, Washington : Westinghouse Hanford Company, 1957. – по [69].
- Rumynin, V. G. Review of the studies of radionuclide adsorption/desorption with application to radioactive waste disposal sites in the Russian Federation / V. G. Rumynin, L. N. Sindalovskiy, P. K. Konosavsky, A. V. Mironova, E. V. Zakharova, E. P. Kaimin, E. B. Pankina, A. A. Zubkov // Developments in Water Sci. – 2005. – Vol. 52. – P. 271–311.
- Saunders, J. A. Modeling of radionuclide and heavy metal sorption around low- and high-pH waste disposal sites at Oak Ridge, Tennessee / J. A. Saunders, L. E. Toran // Appl. Geochemistry. – 1995. – Vol. 10, N 6. – P. 673–684.
- Serne, R. J. Solid–Waste Leach Characteristics and Contaminant–Sediment Interactions. Volume 1: Batch Leach and Adsorption Tests and Sediment Characterization: PNL-8889 / R. J. Serne, J. L. Conca, V. L. LeGore, K. J. Cantrell, C. W. Lindenmeier, J. A. Campbell, J. E. Amonette, M. I. Wood. – Richland, Washington : Pacific Northwest National Laboratory, 1993. – по [69].
- Shahwan, T. Characterization of Sr 2+ uptake on natural minerals of kaolinite and magnesite using XRPD, SEM/EDS, XPS, and DRIFT / T. Shahwan, H. N. Erten // Radiochimica Acta. – 2005. – Vol. 93, N 4. – P. 225–232.

- Solovitch-Vella, N. Comparative kinetic desorption of <sup>60</sup>Co, <sup>85</sup>Sr and <sup>134</sup>Cs from a contaminated natural silica sand column: influence of varying physicochemical conditions and dissolved organic matter / N. Solovitch-Vella, J.-M. Garnier // Environ. Pollution. – 2006. – Vol. 141, N 1. – P. 98–106.
- Spalding, B. P. Extraction of radiostrontium coprecipitated with calcium carbonate in soil // Soil Sci. Society of America J. – 1985. – Vol. 49, N 1. – P. 69–73.
- Spalding, B. P. Chemical equilibria model of strontium-90 adsorption and transport in soil in response to dynamic alkaline conditions / B. P. Spalding, I. R. Spalding // Environ. Sci. & Technol. – 2001. – Vol. 35, N 2. – P. 365–373.
- Sparks, D. L. Environmental Soil Chemistry. Boston : Academic Press, 2003. 352 p.
- Strontium Geochemistry and Kd Values // Understanding Variation in Partition Coefficient, K<sub>d</sub>. Values. Volume II. Geochemistry and Available K<sub>d</sub> Values for Selected Inorganic Contaminants. Chapter 5. – EPA 402-R-99-004B, 1999. – P. 5.51–5.58. – URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b ch5a.pdf
- Tabatabai, M. A. Mineralization of sulfur in soils amended with organic wastes / M. A. Tabatabai, Y. M. Chae // J. of Environ. Quality. – 1991. – Vol. 20, N 3. – P. 684–690.
- Takahashi, Y. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique / Y. Takahashi, Y. Minai, S. Ambe, Y. Makide, F. Ambe // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1999. Vol. 63, N 6. P. 815–836.
   Tesoriero, A. Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> to calcite / A. Teso-
- Tesoriero, A. Solid solution partitioning of Sr<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> to calcite / A. Tesoriero, J. F. Pankow // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1996. Vol. 60, N 6. P. 1053–1063.
- Tsai, S. C. Comparison of linear and nonlinear forms of isotherm models for strontium sorption on a sodium bentonite / S. C. Tsai, K. W. Juang // J. of Radioanalytical & Nuclear Chemistry. – 2000. – Vol. 243, N 3. – P. 741–746.
- Tsai, S. C. Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite / S. C. Tsai, S. Ouyang, C. N. Hsu // Appl. Radiation & Isotopes. – 2001. – Vol. 54, N 2. – P. 209–215.
- Twining, J. R. Soil–water distribution coefficients and plant transfer factors for <sup>134</sup>Cs, <sup>85</sup>Sr and <sup>65</sup>Zn under field conditions in tropical Australia / J. R. Twining, T. E. Payne, T. Itakura // J. of Environ. Radioactivity. – 2004. – Vol. 71, N 1. – P. 71–87.
- Vine, E. N. Sorption-Desorption Studies on Tuff. II. A Continuation of Studies with Samples form Jackass Flats, Nevada and Initial Studies with Samples form Yucca Mountain, Nevada: LA-8110-Ms / E. N. Vine, R. D. Aguilar, B. P. Bayhurst, W. R. Daniels, S. J. DeVilliers, B. R. Erdal, F. O. Lawrence, S. Maestas, P. Q. Oliver, J. L. Thompson, K. Wolfsberg. – Los Alamos, NM : Los Alamos Scientific Laboratory, 1980. – π0 [69].
- Yasuda, H. Statistical approach for the estimation of strontium distribution coefficient / H. Yasuda, S. Uchida // Environ. Sci. & Technol. 1993. Vol. 27, N 12. P. 2462–2465.
- Zachara, J. M. Sorption of divalent metals on calcite / J. M. Zachara, C. E. Cowan, C. T. Resh // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1991. – Vol. 55, N 6. – P. 1549–1562.

# СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Путилина Вера Сергеевна	-	ведущий научный сотрудник ИГЭ РАН, кандидат химических наук, тел. (495) 624-65-66, e-mail: putili@rambler.ru
Галицкая Ирина Васильевна	_	заведующая лабораторией гидро- геоэкологии ИГЭ РАН, доктор геолого-минералогических наук, тел. (495) 607-82-84, e-mail: galgeoenv@mail.ru
Юганова Татьяна Игоревна	_	старший научный сотрудник ИГЭ РАН, тел. (495) 624-65-66, e-mail: tigryu@gmail.com

# СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ВОДНЫЕ ФОРМЫ СТРОНЦИЯ	7
2. ЗАВИСИМОСТЬ АДСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ОТ РН РАСТВОРА	9
<ol> <li>МЕХАНИЗМЫ И ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ</li></ol>	10 10 19
<ul> <li>4. КОНКУРЕНТНЫЕ РЕАКЦИИ</li></ul>	23 23 24 25 26
<ol> <li>КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СТРОНЦИЯ</li> <li>1. Неорганические лиганды</li> <li>5.2. Органические лиганды</li> </ol>	30 30 31
6. ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИИ СТРОНЦИЯ ОТ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТАВА ГОРНЫХ ПОРОД	33
7. ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ	38
8. ДЕСОРБЦИЯ	39
9. МИГРАЦИЯ	41
<ul><li>9.1. Миграция стронция в почвенном профиле</li><li>9.2. Содержание стронция в почвах, обработанных осадком</li></ul>	42
сточных вод	43
сточных вод	47 50
9.5. Миграция в местах захоронения жидких радиоактивных отходов	53
10. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ, <i>К</i> <sub>d</sub>	58
10.2. Определения $K_d$ для природных сорбентов	59

10.3. Компиляция значений <i>К</i> <sub>d</sub>	63
10.3.1. Почвы и горные породы	64
10.3.2. Чистые минеральные фазы	73
11. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ СТРОНЦИЯ	77
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	
ЛИТЕРАТУРА	
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	93

Путилина Вера Сергеевна Галицкая Ирина Васильевна Юганова Татьяна Игоревна

# СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

Стронций

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калюжной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 27.11.2013. Формат 60×84/16. Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 5,0. Тираж 140 экз. Заказ № 239.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА. Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск, ул. Восход, 15.