

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ И ИХ СОРБЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ДОННЫХ ОСАДКОВ КАРСКОГО МОРЯ

© 2019 г. Н. В. Кузьменкова^{а,с,*}, В. В. Крупская^б, Е. В. Дурягина^с,
И. Н. Семенов^д, С. Е. Винокуров^а

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

^б Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН
Россия, 119017 Москва, Старомонетный пер., 35

^с Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет
Россия, 119991 Москва, Ленинские горы, 1

^д Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Географический факультет
Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы, 1

*e-mail: kouzmenkova@mail.ru

Поступила в редакцию 23.08.2018 г.

После доработки 23.08.2018 г.

Принята к публикации 07.12.2018 г.

Изучены сорбционные свойства донных осадков Карского моря, отобранных в рамках комплексной научно-исследовательской экспедиции на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (рейс АМК-66), определен минеральный и фракционный состав осадков. Установлено, что ¹³⁷Cs за счет присутствия глинистых минералов в составе осадков сорбируется преимущественно по ионообменному механизму, в то же время ²⁴³Am и ⁹⁰Sr сорбируются из морской воды по механизму комплексообразования на поверхности осадков. Установлена кинетика сорбции: для ²⁴³Am около 20 часов, ¹³⁷Cs – 2 часа, ⁹⁰Sr – менее 1 часа. Изотермы сорбции Cs и Am в экспериментах из модельных морской и деионизированной вод описываются уравнением Генри. Сорбция Sr в случае модельной деионизированной воды описывается уравнением Ленгмюра, в случае модельной морской воды – уравнением Фрейндлиха.

Ключевые слова: АМК-66, донные осадки, Новая Земля, залив Седова, сорбция радионуклидов, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²⁴³Am

DOI: 10.31857/S0016-75256411187-1195

ВВЕДЕНИЕ

В нескольких заливах архипелага Новая Земля производили захоронения твердых радиоактивных отходов (ТРО) в период с 50-х годов до 1992 года (Билашенко, 2013). Суммарно объем захороненных отходов, в том числе реакторов аварийных атомных подводных лодок и атомхода «Ленин» с контейнерами из-под ядерного топлива, не все из которых были полностью освобождены от ядерного топлива перед захоронением, составил порядка 70% от всего объема морских захоронений СССР (Степанец и др., 2010). Для захоронения использовали такие районы Карского моря, как заливы Новой

Земли (Течений, Цивольки, Абросимова, Степового, Ога, Благополучия, Седова) и глубоководный район Восточно-Новоземельского желоба. Это подтверждают ранее опубликованные исследования, где показано присутствие радионуклидов с повышенным уровнем активности в локальных участках донных осадков и почв Новой Земли (Volosov et al., 2011; Алиев, 2006; Степанец и др., 2010; Лаверов и др., 2016; Мирошников, 2017), что связано с захоронениями в прошлом ТРО и выбросов технологических отходов предприятий атомной отрасли в речные системы. Актуальность работы состоит в необходимости оценки сорбционных свойств донных осадков и почв прибрежных арктических зон,

которые могут оказаться в зоне потенциального загрязнения в случае возникновения чрезвычайной ситуации.

Вопрос прочности удержания радионуклидов донными осадками арктических морей начал интересовать ученых с конца прошлого века. Проведены эксперименты по сорбции и десорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr из донных осадков Карского и Баренцева морей. Имобилизация радионуклидов рассматривалась как новый потенциальный источник загрязнения Арктики. Результаты показали, что цезий достаточно прочно фиксируется на поверхности глинистых минералов донных осадков, отобранных у берегов Новой Земли, а также был установлен преимущественно ионообменный механизм сорбции Cs и определено, что коэффициент распределения (K_d) для пресной воды на два порядка выше, чем для морской. Это указывает на высокую вероятность мобилизации радионуклидов из донных осадков в случае попадания в экосистему пресной воды (Oughton, 1997; Borretzen, 2000, 2002).

Исследования радиоактивности донных осадков Карского моря ведутся довольно давно российскими и зарубежными учеными. Детально изучены заливы Абросимова, Степового и Цивольки (Кваша, 2001; Саркисов, 2011; Gwynn, 2015; Лаверов и др., 2016; Усачева и др., 2016). Вместе с тем залив Седова остается до сих пор недостаточно изученным. При этом активность ТРО, затопленных в нем, превышает суммарную активность контейнеров с ТРО, затопленных в этих трех относительно хорошо исследованных заливах: в заливе Седова затоплено 1100 контейнеров с ядерно- и радиационно опасными отходами, активность которых оценивается в 111.8 ТБк (Сивинцев, 2005).

Целью настоящей работы является установление особенностей локализации загрязнения ^{137}Cs поверхностных осадков, отобранных в экспедициях НИС “Мстислав Келдыш” 2015–2016 гг., определение их компонентного состава, удельных активностей ^{137}Cs и ^{90}Sr и оценка сорбционного потенциала осадков залива Седова (Новая Земля) по отношению к радионуклидам Cs(I), Sr(II) и Am(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На НИС “Академик Мстислав Келдыш” при помощи геологического оборудования (боксеры и дночерпателей) отобраны морские осадки, образцы были подготовлены для дальнейших исследований на борту судна. Под-

готовка состояла из высушивания, взвешивания и гомогенизации.

^{137}Cs определяли на гамма-спектрометре Canberra GR 3818. Выделение и концентрирование ^{90}Sr после предварительного озоления навески донных отложений (450°C , 8 часов) и перевода в раствор (8M HNO_3) выполнено на смоле SR Resin (Triskem Int.) с предварительным осаждением с фосфатом кальция ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), определением и расчетом активности.

Количественный минеральный анализ отобранных для исследования морских осадков проведен методом полнопрофильного рентгенодифракционного анализа порошковых препаратов по методу Ритвельда (Bish, Post, 1989; Doebelin et al., 2015; Крупская, Закусин, 2017) на рентгеновском дифрактометре Ultima-IV компании Rigaku (Cu-K α , детектор D/Tex-Ultra, область сканирования 3– $65^\circ 2\theta$).

Для проведения сорбционных экспериментов выбран образец донного осадка верхнего горизонта (0–2 см) колонки со станции 5374, который перед проведением сорбционного эксперимента был комплексно проанализирован. Количество органического углерода определяли по методу И.В. Тюрина (Воробьева, 2011), элементный состав – рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре AXIOS Advanced (PANalytical B.V., Holland), гранулометрический состав – методом лазерной дифракции.

Изучение сорбции проводили из модельной деионизированной и морской воды, имитирующей состав воды Карского моря: NaCl (21.03 г/л), Na_2SO_4 (3.52 г/л), KCl (0.61 г/л), KBr (0.088 г/л), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (0.034 г/л), $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (9.5 г/л), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1.32 г/л), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02 г/л), NaHCO_3 (0.17 г/л) (Short-term methods, 2002).

Определение содержания в растворах ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{243}Am проводили методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2700TR). Изучение зависимости сорбции ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{243}Am на донных осадках Карского моря от pH проводили из расчета концентрации сорбента 2 г/л; кинетики сорбции ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{243}Am – через определенные промежутки времени: 1, 2, 3, 4, 8, 12, 24, 48, 96 часов. Активность в растворах составляла: ^{137}Cs – 7.6 Бк/мл; ^{90}Sr – 10.8 Бк/мл; ^{243}Am – 6.3 Бк/мл.

Эксперимент по изучению зависимости сорбции от концентрации радионуклидов проводили с использованием CsCl, SrCl_2 и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Нитрат европия использован в эксперименте как аналог

америция. Концентрации носителей составили от 10^{-1} до 10^{-6} моль/л. Щелочно-кислотные условия в образцах водных растворов донных осадков соответствовали природным — 7.0 ± 0.5 . Эксперимент проводили также для 2 сред — модельных морской и деионизированной вод.

По экспериментально полученным значениям скорости счета импульсов фона (If), скорости счета импульсов исходного раствора (I0) и скорости счета импульсов равновесного раствора (Iр) рассчитывали степень сорбции (S, %) и коэффициент распределения радионуклида между твердой и жидкой фазами (Kd, мл/г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности современного радиоэкологического состояния поверхностных осадков Карского моря

Несмотря на то, что техногенные выбросы в акваторию Карского моря в настоящий момент не производятся, сохраняется необходимость мониторинга современного состояния распределения радионуклидов в морских осадках. Измерение удельных активностей ^{137}Cs для образцов, отобранных в ходе экспедиций 2015–

2016 годов и подробно исследованных в данной работе (12 точек), показывает низкий уровень радиоактивности поверхностного слоя донных осадков Карского моря, включая эстуарии Оби и Енисея, а также заливы Новой Земли (рис. 1).

Установлено, что удельная активность ^{90}Sr не превышает 0.5 Бк/кг во всех исследованных образцах донных осадков. Наиболее высокие значения удельных активностей ^{137}Cs преимущественно обнаруживаются на глубине 6–8 см (от 10 до 40 Бк/кг), что указывает на довольно высокую скорость осадконакопления в местах отбора образцов и, с другой стороны, на заметное снижение загрязнения их акваторий в последние годы.

Осадки станции 5313 и 5309 представляют собой перемытые отложения захороненных палеодолин Оби и Енисея (Левитан и др., 2005; Степанец, 2010), современные осадки здесь практически не накапливаются, что ведет к очень низким активностям радиоцезия (0.1–0.2 Бк/кг). Станция 5306 расположена в транзитной зоне между желобом Святой Анны и шельфом Карского моря, и активности радиоцезия здесь также очень низкие — 0.2 Бк/кг. Осадки эстуарных зон Оби и Енисея отличаются

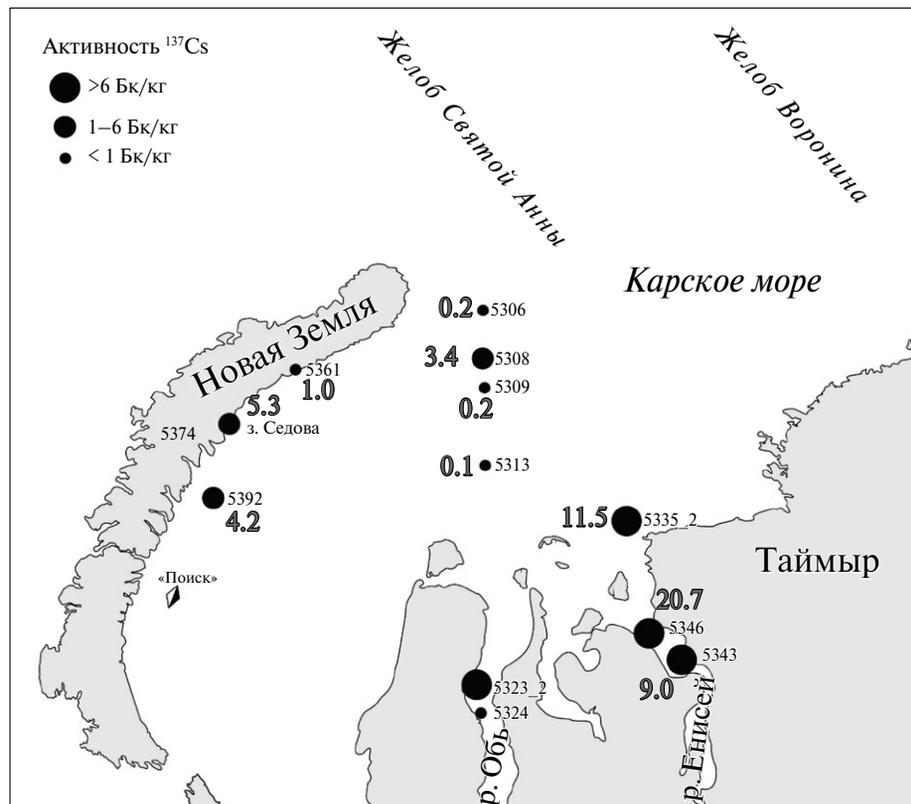


Рис. 1. Современная радиоэкологическая ситуация в поверхностных донных осадках Карского моря, эстуариях Оби, Енисея и заливах о. Северный (архипелаг Новая Земля).

высокими содержаниями глинистых минералов с хорошими сорбционными показателями – смектитов и смешанослойных минералов ряда иллит-смектит с высоким содержанием смектитовых межслоев (табл. 1). В ходе количественного анализа смектиты и иллит-смектиты с преобладанием смектитовых межслоев считались вместе, и в таблице приведены суммарные значения их содержаний, так же как и для иллитов и иллит-смектитов с преобладанием иллитовых межслоев. Детальная интерпретация смешанослойных минералов не входила в задачи исследования.

С увеличением глинистой компоненты в эстуарных зонах повышается и концентрация ^{137}Cs в поверхностных осадках – до 9.0 Бк/кг для эстуарной зоны Оби и до 20.1 Бк/кг для эстуарной зоны Енисея. Это ранее также было обнаружено исследователями, работавшими в данной акватории (Степанец, 2010). При уменьшении доли глинистой компоненты в промывных зонах эстуариев с высокими скоростями осад-

конакопления удельные активности ^{137}Cs резко снижаются, что отчетливо прослеживается на примере поверхностных осадков станции 5324. В поверхностных осадках эстуарной зоны Енисея (ст. 5343 и 5346) и его конуса выноса (ст. 5335_2) активности ^{137}Cs выше, чем в других фациальных зонах Карского моря. В заливах Новой Земли и в районе Восточно-Новоземельского желоба содержание глинистых минералов (иллит) довольно низкое. Сохраняются и низкие активности ^{137}Cs , которые не превышают 5.3 Бк/кг. При этом в поверхностных осадках, в наибольшей близости от полигона испытания ядерного оружия, в заливе Седова и на склоне Восточно-Новоземельского желоба активности несколько выше (4.2–5.3 Бк/кг) по сравнению с заливом Абросимова (1.0 Бк/кг), который не попал в основную розу ветров распространения аэрозолей после испытаний (Pavlov, 1995).

Проведены исследования корреляции активности ^{137}Cs и различных глинистых минералов в составе осадков Карского моря. Для расчета

Таблица 1. Минеральный и гранулометрический состав, активность ^{137}Cs поверхностного слоя донных осадков Карского моря

Компонент	Номер станции										
	5306	5308	5309	5313	5323_2	5324	5335_2	5343	5346	5361	5374
Неглинистые минералы (мин. состав, вес. %)											
Кварц	42.4	24.1	67.6	68.9	30.4	54.9	22.2	18.4	17.5	26.1	22.8
Микроклин	10.9	3.7	6.7	11.3	4.6	11.6	5.7	10.4	7	3.5	4.1
Альбит	16.5	11	12.3	6.7	12.3	11.7	12.4	26.4	14.2	6.2	14
Кальцит	-	0.7	-	-	0.5	0.7	-	1.1	0.6	12	-
Доломит	0.3	-	-	-	-	0.5	-	-	-	7.5	1.7
Анкерит	-	-	-	1.5	1.4	-	1.1	-	1.9	-	-
Пирит	0.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Галит	-	3.2	-	-	-	-	3.1	0.7	1.8	-	-
Сумма	70.9	42.7	86.6	88.4	49.1	79.3	44.4	56.9	43	55.2	42.6
Глинистые минералы (мин. состав, вес. %)											
Иллит	11.0	30.5	9.3	6.4	23.7	6.2	32.7	20.9	25.3	38.3	39.4
Смектит	6.0	22.0	-	-	21.9	8.5	18.6	16.2	27.5	-	-
Хлорит	8.0	4.0	1.0	3.3	2.6	3.3	1.6	3.7	2.7	5.2	14.6
Каолинит	4.0	0.8	3.0	1.8	2.8	2.7	2.7	2.2	1.6	1.4	3.4
Сумма	29.1	57.3	13.3	11.6	50.9	20.7	55.6	43.1	57.0	44.8	57.4
Современные показатели активности, Бк/кг											
Cs-137	0.2	3.4	0.2	3.4	9.0	0.2	11.5	31.7	20.7	1.0	5.3
Гранулометрический состав, вес. %											
< 0.005 мм	21.0	15.2	11.6	19.7	20.3	21.2	34.9	15.3	26.1	36.3	35.9
0.005–0.05 мм	49.1	24.2	20.8	27.4	73.7	47.5	64.9	72.3	72.9	62.6	60.0
0.05–0.5 мм	29.9	58.1	61.8	47.1	6.0	31.3	0.1	12.4	1.0	1.1	4.1
0.5–2 мм	0.0	2.5	5.8	5.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0

влияния каждого из минералов на сорбцию цезия за основу была взята формула М. А. Левитана:

$$E = (20I_{11} + 135S_{m1} + 30Ch_{11} + 10Kaol_1) \cdot C_1,$$

где E – сорбционный потенциал (мг-экв/г); I_{11} , S_{m1} , Ch_{11} и $Kaol_1$ – содержание соответственно иллита, смектита, хлорита и каолинита во фракции менее 0.001 мм (отн.%); C_1 – содержание фракции менее 0.001 мм в осадке (мас. %). Численные коэффициенты перед содержаниями отдельных групп глинистых минералов означают их средние сорбционные емкости (мг-экв/г) (Геодекян и др., 1997). Нами была построена корреляционная матрица зависимости активности ^{137}Cs и каждого из минералов, умноженного на соответствующий коэффициент. В результате такого анализа установлен максимальный коэффициент корреляции для радиоцезия и смектита – 0.59. Для остальных минералов коэффициент корреляции был очень низкий (0.19) или отрицательный. Можно сделать вывод, что для исследованных осадков Карского моря максимальное влияние в составе глинистых минералов на сорбцию цезия оказывает содержание смектита. Этот вывод нуждается в проверке на значительно большем числе образцов, изученных вышеописанными методами.

Характеристика поверхностных осадков залива Седова (о. Северный, архипелаг Новая Земля)

Поверхностные осадки в заливе Седова на станции 5374 (рис. 1) представлены жидкими неконсолированными зеленовато-черными алевритово-пелитовыми илами с редкими крупными обломками плохо окатанных глинистых сланцев и алевролитов. Активность ^{137}Cs – 5.3 Бк/кг, ^{90}Sr – менее 0.5 Бк/кг. Количество органического углерода – 1.5%.

Донные осадки содержат околосларковое количество большинства изученных элементов (табл. 2) и характеризуются повышенным содержанием Fe и Mn, а также P, S, V и пониженным – Ca. Повышенное содержание Fe в донных осадках Карского моря отмечалось и ранее, а низкое

содержание Ca типично для донных осадков обского происхождения (Асадулин и др., 2013).

Коэффициент вариации, как правило, изменяется в узком диапазоне ($C_v < 50\%$), и только у Ca, Mn и Zr достигает 131, 95 и 70%. Повышенное содержание Ca связано с включением в анализ образцов 5343, 5346 и 5361, обогащенных кальцитовыми раковинами. Повышенные уровни Zr, вероятно, связаны с его остаточным накоплением в наиболее грубом материале.

Проведенные исследования фракционного состава показали преобладание в поверхностном слое донных осадков алевритовых и пелитовых компонент, которые характеризуются наиболее высокой сорбционной способностью: песок (2.0–0.05 мм) – 4.1%, алеврит (0.05–0.005 мм) – 60.0%, пелит (<0.005 мм) – 35.9% (табл. 1).

По минеральному составу поверхностные осадки залива Седова представляют собой полиминеральную смесь с высоким содержанием кварца, полевых шпатов и глинистых минералов, среди которых преобладают компоненты с относительно низкой сорбционной способностью – иллит и хлорит (табл. 1). Тем не менее многочисленные исследования показывают, что иллит характеризуется высокой избирательной сорбцией по отношению к ^{137}Cs (Comans, 1992; Volosov, 2011; Zachara, 2002).

Особенности сорбции радионуклидов поверхностными осадками залива Седова (о. Северный, архипелаг Новая Земля)

Изучение кинетики сорбции радионуклидов на донных осадках Карского моря. Изучение кинетики сорбции радионуклидов показало, что для ^{137}Cs равновесие устанавливается достаточно быстро, примерно за 2 часа (рис. 2а), для ^{90}Sr равновесие установилось менее чем за 1 час (рис. 2б), а для ^{243}Am – примерно через 20 часов (рис. 2в). Полученные результаты позволили оптимизировать дальнейший эксперимент таким образом, чтобы во всех случаях достигалось сорбционное квазиравновесие.

Таблица 2. Химический состав поверхностных осадков залива Седова

Содержание макроэлементов в образце 5374											
Макроэлемент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	
Содержание, %	54.8	17.06	0.92	8.12	1.00	2.84	0.85	3.37	2.66	0.26	
Содержание микроэлементов в образце 5374											
Микроэлемент	Sr	Y	Zr	Nb	Ba	Pb	Co	Ni	Cu	Zn	Rb
Содержание, %	0.013	0.003	0.018	0.0016	0.092	0.0014	0.0024	0.0092	0.0035	0.0123	0.0116

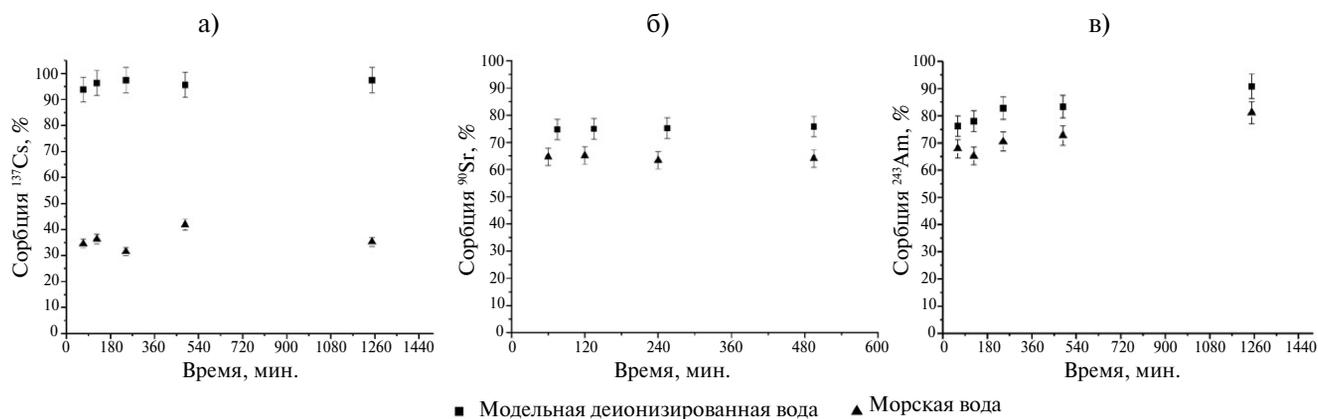


Рис. 2. Кинетика сорбции Cs (а), Sr (б) и Am (в) на донном осадке залива Седова.

Зависимость сорбции радионуклидов от величины pH водной фазы. Полученные в результате сорбционных экспериментов данные (рис. 3) позволяют оценить влияние величины pH раствора на сорбцию радионуклидов донными осадками. Большое различие в полученных значениях для модельной морской и модельной деионизированной воды свидетельствует о том, что с появлением в растворе конкурирующих ионов степень сорбции снижается. Из рис. 3а видно, что зависимости сорбции ^{137}Cs от величины pH нет, что указывает на преимущественный ионообменный механизм взаимодействия ионов цезия с поверхностью минерала, что ранее было определено в работах (Churakov, 2013; Eliason, 1966; Ngouana, Kalinichev, 2011 и др.). Коэффициент сорбции в морской воде гораздо ниже (не более 40%), что связано с наличием конкурентного Na в модельной воде. Снижение сорбции Cs объясняется быстрой сорбцией высокогидратированного натрия с меньшим ионным радиусом, в результате чего оказываются заняты все возможные позиции для ионного обмена.

Другие результаты были установлены для стронция и америция. Обнаружена прямая зависимость степени сорбции ^{90}Sr от величины

pH модельной деионизированной воды. Это указывает на преобладание механизма комплексообразования ^{90}Sr на поверхности глинистых минералов. Сорбция ионов ^{90}Sr в модельной деионизированной воде значительно возрастает с увеличением значений pH (рис. 3б). Предположительно, это связано с изменением свойств как адсорбата, так и адсорбента. С одной стороны, ионы Sr^{2+} начинают переходить в менее растворимую форму SrOH^+ , с другой стороны, растет отрицательный заряд поверхности адсорбента. Важно отметить, что эксперимент со стронцием в морской воде привел к противоположным выводам – зависимости от pH не обнаружено. Механизм сорбции в этом случае аналогичен ионообменному, как и у цезия.

Обнаружена зависимость степени сорбции Am от величины pH (рис. 3в). Для данного радионуклида в морской воде преобладает процесс комплексообразования на поверхности глинистых минералов, содержащихся в донных осадках залива Седова. Сорбция америция, исходя из экспериментальных данных (рис. 3б), происходит по механизму образования комплексов с поверхностными группами, т.к. зависимость от pH означает участие в реакции протона. Для

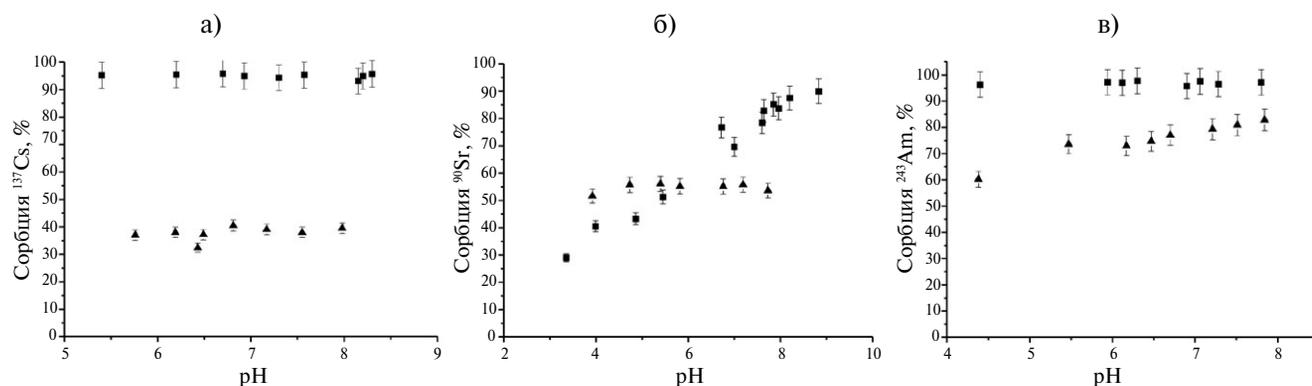


Рис. 3. Зависимость сорбции Cs (а), Sr (б) и Am (в) от величины pH.

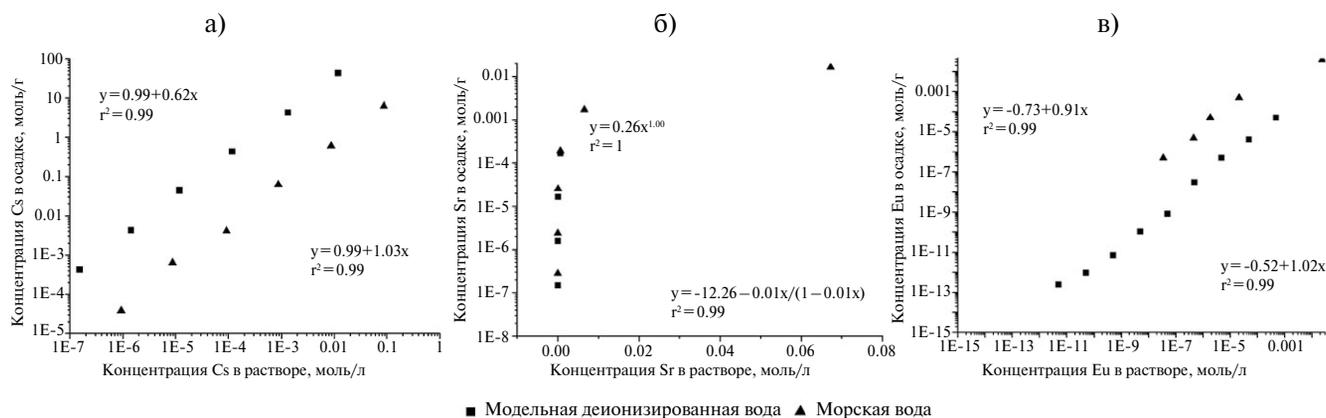


Рис. 4. Изотермы сорбции Cs (а), Sr (б) и Am (в) в морской и модельной деионизированной воде для донного осадка из залива Седова.

модельной деионизированной воды такая зависимость не обнаружена, поэтому основной механизм сорбции, по-видимому, ионообменный.

Изучение изотерм сорбции радионуклидов на донных осадках Карского моря. При проведении эксперимента по изучению зависимости сорбции от концентрации радионуклидов и расчета коэффициентов распределения расчетными методами (программный комплекс Hydra, KTH Royal Institute of Technology) выяснены концентрации, при которых наиболее маловероятно выпадение изучаемых радионуклидов в осадок.

Изотерма сорбции Cs описывается уравнением Генри, K_d для модельной деионизированной воды составил 3404, морской – 61.6 (рис. 4а). Изотерма сорбции Sr для морской воды описывается уравнением Фрейндлиха, $K_d = 236$. Для модельной деионизированной воды кривая описывается уравнением Ленгмюра: максимальная адсорбция равна 214 ± 28 моль/г, K_d варьирует от 200 до 600 (рис. 4б). Изотерма сорбции Eu для модельной деионизированной и морской воды описывается уравнением Генри. K_d в морской воде достигает значения 4187, что является следствием высокого сродства адсорбата к адсорбенту (рис. 4в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены сорбционные свойства донных осадков Карского моря, отобранных в рамках комплексной научно-исследовательской экспедиции на НИС «Академик Мстислав Келдыш» (рейс АМК-66). Определен минеральный и фракционный состав осадков, обнаружено большое количество глинистых минералов – смектитов и иллит-смектитов.

Установлено, что ^{137}Cs за счет присутствия глинистых минералов сорбируется на осадках

преимущественно по ионообменному механизму. Сорбция ^{243}Am и ^{90}Sr в морской воде проходит по механизму комплексообразования на поверхности осадков. Изучена кинетика сорбции, равновесие достигается для ^{243}Am около 20 часов, для ^{137}Cs 2 часа, для ^{90}Sr менее 1 часа. Изотермы сорбции Cs и Am в экспериментах из модельных морской и деионизированной вод описываются уравнением Генри. Сорбция Sr в случае модельной деионизированной воды описывается уравнением Ленгмюра, в случае модельной морской воды – уравнением Фрейндлиха.

Коэффициенты сорбции (K_d) изучаемых радионуклидов составляют: ^{137}Cs из морской воды 61.6, из модельной деионизированной воды 3404; ^{90}Sr из морской воды 236, из модельной деионизированной воды от 200 до 600; ^{241}Am из морской воды 4187.

Проведенное исследование является пилотной работой по изучению зависимости сорбции радиоэкологически важных радионуклидов на донных осадках морей Северного Ледовитого океана.

Благодарности

Авторы выражают признательность участникам экспедиции АМК-66 и лично А.Ю. Мирошникову за помощь и содействие в получении образцов донных осадков Карского моря, а также сотрудникам кафедры радиохимии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова и лаборатории кристаллохимии минералов им. Н.В. Белова ИГЕМ РАН за помощь и содействие на разных этапах проведения исследования.

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН (0137-2016-0022).

Анализ минерального состава донных отложений проводился в рамках гранта РФФИ (18-29-12115-мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алиев Р.А. (2006) Осадконакопление в заливах Карского моря. *Физика океана. Подводные технологии и мир океана* (4), 12–19.
- Билашенко В.П., Сотников В.А. (2013) Идентификация и инвентаризация затопленных объектов – первый шаг к реабилитации и возможности освоения арктического шельфа. *Известия Академии Наук. Энергетика* (2), 98–103.
- Годекян А.А., Левитан М.А., Шелехова Е.С. (1997) Сорбционный потенциал донных осадков Баренцева и Карского морей. *ДАН* 355(3), 361–364.
- Кваша Н.И., Лавковский С.А., Кобзев В.И., Садовников В.Н., Плесков А.Б., Лысов В.Н., Вакуловский С.М., Вавилкин В.Н., Петров О.И. (2001) Оценка влияния радиоактивных отходов атомного флота на радиационную обстановку в территориальных водах России. *Российский химический журнал XLV* (5-6), 142–148.
- Крупская В.В., Закусин С.В. (2017) Определение состава грунтов методом рентгеновской дифрактометрии. *Лабораторные работы по грунтоведению*. (Под ред. В. Т. Трофимова и В. А. Королева). Изд. 3-е, перераб. и доп. КДУ Москва. Высш. Школа 1–48.
- Крупская В.В., Мирошников А.Ю., Доржиева О.В., Закусин С.В., Семенов И.Н., Усачева А.А. (2017) Минеральный состав почв и донных осадков заливов архипелага Новая Земля. *Океанология* 57(1), 238–245.
- Лаверов Н.П., Величкин, В.И., Мирошников, А.Ю., Крупская В.В., Асадулин Э.Э., Семенов И.Н., Усачева А.А., Закусин С.В., Терская Е.В. (2016) Геохимическая структура и радиационное состояние прибрежных ландшафтов заливов Карского моря Новой Земли. *ДАН* 467(1), 342–346.
- Левитан М.А., Буртман М.В., Демина Л. Л., Чудецкий М.Ю., Шостер В. (2005) Фашиальная изменчивость поверхностного слоя осадков Обь-Енисейского мелководья и эстуариев Оби и Енисея. *Литология и полезные ископаемые* (5), 472–484.
- Мирошников А.Ю., Лаверов Н.П., Чернов Р.А., Кудиков А.В., Усачева А.А., Семенов И.Н., Алиев Р.А., Асадулин Э.Э., Гаврило М.В. (2017) Радиоэкологические исследования на севере архипелага Новая Земля. *Океанология* 57(1), 227–237.
- Савоненков В.Г., Андерсон Е.Б., Шабалев С.И. (2012) Глины как геологическая среда для изоляции радиоактивных отходов. С.-П., ГК “Росатом”. 1–215.
- Саркисов А.А., Высоцкий В.Л., Сивинцев Ю.В., Никитин В.С. (2011) Проблемы радиационной реабилитации арктических морей, способы и пути решения. Арктика. *Экология и экономика* (1), 70–81.
- Степанец О.В., Борисов А.П., Травкина А.В., Соловьева Г.И., Владимиров М.В., Алиев Р.А. (2010) Использование радионуклидов ^{210}Pb и ^{137}Cs для геохронологии современных осадков арктического бассейна в местах захоронения твердых радиоактивных отходов. *Геохимия* (4), 424–429.
- Stepanets O.V., Borisov A.P., Travkina A.V., Solov'eva G.Y., Vladimirov M.V., Aliev R.A. (2010) Application of the ^{210}Pb and ^{137}Cs radionuclides in the geochronology of modern sediments at the storage sites of solid radioactive wastes in the Arctic Basin. *Geochem. Int.* 48(4), 398–402.
- Воробьева Л.А., Ладонин Д.В., Лопухина О.В., Рудакова Т.А., Киришин А.В. (2011) Химический анализ почв. Вопросы и ответы. М., 186 с.
- Усачева А.А., Семенов И.Н., Мирошников А.Ю. (2016) Распределение ^{137}Cs в растениях и почвах фоновых Западно-Сибирских ландшафтов тундры и тайги. *Вест. Моск. у-та, Серия 5: География* (6), 87–95.
- Чижикова, Н.П., Коробова, Е.М., Линник, В.Г., Четченко Е.С. (2017) Функциональная значимость петрографо-минералогического состава аллювиальных почв в распределении и миграции радионуклидов в речных бассейнах. Теоретическая и прикладная экология. Мониторинг антропогенно-нарушенных территорий (2), 71–77.
- Юрченко В.В., Свиридов А.В., Никифоров А.Ф., Куртергин А.С., Воронина А.В. (2016) Концентрирование цезия и стронция из водных систем адсорбентами на основе бентонитовых глин. *Бутлеровские сообщения* 47(7), 74–82.
- Bish D.L., Post J.E. (1993) Quantitative mineralogical analysis using the Rietveld full-pattern fitting method. *Am. Mineral.* (78), 932–940.
- Borretzen P., Salbu B. (2000) Estimation of apparent rate coefficients for radionuclides interacting with marine sediments from Novaya Zemlya. *Sci. Total Environ.* (262), 91–102.
- Borretzen P., Salbu B. (2002) Fixation of Cs to marine sediments estimated by a stochastic modelling approach. *J. Environ. Radioac.* (61), 1–20.
- Comans R., Hockley D. (1992) Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56(3), 1157–1164.
- Churakov S. V. (2013) Mobility of Na and Cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.* 47(17), 9816–9823.
- Doebelin N., Kleeberg R. (2015) Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *J. Appl. Crystallogr.* 48(5), 1573–1580.
- Eliason, J.R. (1966) Montmorillonite exchange equilibria with strontium-sodium-cesium. *Am. Mineral.* 51(1), 324–335.
- Gwynn J., Nikitin A., Shershakov V., Heldal H., Lind B., Teien H., Lind O., Sidhu R., Bakke G., Kazennov A., Grishin D., Fedorova A., Blinova O., Sværen I., Liebig P., Salbu B., Wendell C., Strålberg E., Rudjord A. (2016) Main results of the 2012 joint Norwegian-Russian expedition to the dumping sites of the nuclear submarine K-27 and solid

radioactive waste in Styepovogo Fjord, Novaya Zemlya. *J. Environ. Radioact.* **151**(2), 417–426.

Ngouana B., Kalinichev A. (2014) Structural arrangements of isomorphous substitutions in smectites: molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated Cs-montmorillonite revisited with new clay models. *J. Phys. Chem.* **118**(24), 12758–12773.

Oughton D., Borretzen P., Salbu B., Tronstad E. (1997) Mobilisation of ^{137}Cs and ^{90}Sr from sediments: potential sources to arctic waters. *Sci. Total Environ.* **202**(1-3), 155–165.

Pavlov V.K., Pfirman S.L. (1995) Hydrographic structure and variability of the Kara Sea: implication for pollutant distribution. *Deep-Sea Research* **42**(6), 1369–1390.

Volosov, A.G., Linnik, V.G., Korobova, E.M., Krupskaya V.V., Brown J.E. (2011) Peculiarities of distribution of anthropogenic radionuclides in soils and soil fractions of conjugated floodplain landscapes of the Yenisey River. *Radioprotection* (46), 573–577.

Zachara J.M., Smith S.C., Liu Ch., McKinley J.P. Serne R.J., Gassman P.L. (2002) Sorption of Cs+ to micaceous subsurface sediments from the Hanford site, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* **66**(2), 199–211.

RADIONUCLIDES DISTRIBUTION AND ITS SORPTION BEHAVIOR IN THE KARA SEA BOTTOM SEDIMENTS SURFACE LAYER

© 2019 N. V. Kuzmenkova^{a, b, *}, V. V. Krupskaya^b, E. V. Duriagina^c,

I. N. Semenov^d, S. E. Vinokurov^a

^a Vernadsky Geochemistry Institute RAS
Russia, 119991 Moscow, Kosygina str., 19

^b Geology of Ore Deposits Institute RAS
Russia, 119017 Moscow, Staromonetny per., 35

^c Lomonosov Moscow State University, Chemistry department
Russia, 119991 Moscow, Leninskiye Gory, 1

^d Lomonosov Moscow State University, Geography department
Russia, 119991 Moscow, Leninskiye Gory, 1

*e-mail: kouzmenkova@mail.ru

Received: 23.08.2018

Received version received: 23.08.2018

Accepted: 07.12.2018

The sorption characteristics of the Kara sea bottom sediments were investigated. The sediments were collected during scientific expedition of the R/V Akademik Mstislav Keldysh (Cruise AMK-66). The mineral and fraction composition of sediments was determined. It has been found that ^{137}Cs sorbed predominantly by an ion exchange mechanism because of the clay minerals presence in the sediments. At the same time, ^{243}Am and ^{90}Sr sorbed from seawater by the surface complexation mechanism. The sorption kinetics for ^{243}Am was established: about 20 hours, ^{137}Cs : 2 hours, ^{90}Sr : less than an hour. The sorption isotherms shows Cs and Am in experiments on marine and distilled water are described by the Henry equation. The Sr behavior in deionized water is described by the Langmuir equation, in the case of sea water, by the Freundlich equation.

Key words: AMK-66, bottom sediments, Novaya Zemlya, Sedov bay, radionuclides sorption, ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{243}Am

(For citation: Kuzmenkova N.V., Krupskaya V.V., Duriagina E.V., Semenov I.N., Vinokurov S.E. Radionuclides Distribution and its Sorption Behavior in the Kara Sea Bottom Sediments Surface Layer. *Geokhimiya*. 2019;64(11):1187–1195. DOI: 10.31857/S0016-752564111187-1195)