

ся двойной отжиг в α -области, обеспечивающий коррозионную стойкость сплава циркония с 2,5% ниобия, равную коррозионной стойкости сплава циркония с 1% ниобия.

Поступила в Редакцию 29/V 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. С. Амбарцумян и др. В кн. «Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958)». Докл. советских ученых. Т. 3. М., Атомиздат, 1959, стр. 486.
2. А. А. Киселев и др. Corrosion of Reactor Materials. Vienna, IAEA, 1962, p. 67.
3. Г. И. Терехов, Р. Х. Тагирова, О. С. Ив

- нов. В сб. «Строение и свойства сплавов урана, тория и циркония». Под ред. О. С. Иванова. М., Госатомиздат, 1963 г., стр. 322.
4. Cox B. Chadd, J. Short. The Oxidation and Corrosion of Riconium and Its Alloys. U. K., Report AERE-R4134, Harwell, 1962.
5. K. Auderko, W. Jung-König. Z. Metallkunde, VIII, 503 (1962).
6. S. Dolgard. Corrosion of Reactor Materials. V. II. Vienna, IAEA, 1962, p. 159.
7. J. Boulton. Там же, стр. 133.
8. H. Klepfer et al. Specific zirconium Alloy Design Program. AEC, USA, GEAP-3979.
9. А. Д. Амаев и др. Доклад № 342, представленный СССР на Третью международную конференцию по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964 г.).

Об изучении форм поступления некоторых продуктов деления на земную поверхность

Ф. И. ПАВЛОЦКАЯ, Л. Н. ЗАЦЕПИНА

УДК 551.578.9:621.039.71

Было установлено, что характер распределения некоторых радиоактивных изотопов между растворимой и нерастворимой фракциями радиоактивных выпадений определяется химическими свойствами изотопа, количеством твердой фазы, типом выпадений и их физическим состоянием. Для изученных нами изотопов наблюдается следующий порядок нахождения в воднорастворимом состоянии: $Sr^{90} > Cs^{137} > Ce^{144}$.

Несмотря на то что преобладающей формой нахождения радиоизотопов в растворимой части выпадений является катионная (в среднем для всех типов выпадений 59, 75 и 86% соответственно для Ce^{144} , Cs^{137} и Sr^{90}), значительная доля их находится в анионной и нейтральной формах. Соотношения между формами зависят от химических свойств элемента и химического состава раствора.

Радиоизотопы, находящиеся в нерастворимой фракции выпадений, также могут принимать участие в процессах миграции, протекающих в почвенно-растительном покрове. Наибольшей подвижностью из твердой фазы характеризуется Sr^{90} , наименьшей — Ce^{144} .

При изучении поведения и прогнозирования миграции радиоактивных продуктов деления в почвах и по пищевым цепочкам существенное значение имеют данные о формах их поступления на земную поверхность и нахождения в почвах. Последнее обуславливает в значительной степени прочность связи с почвой и дальнейшую их подвижность. Однако в настоящее время такие сведения для природных условий практически отсутствуют.

В результате анализа радиоактивных выпадений было установлено, что радиоактивный стронций поступает на земную поверхность главным образом в воднорастворимой форме, а цезий и цезий — в виде мало растворимых

в воде соединений [1—5]. Лишь в одной из известных нам работ [3] приводятся краткие сведения о содержании основных радиоизотопов в катионной форме. Неизвестно также, какая часть радиоизотопов, находящихся в твердой фазе радиоактивных выпадений, может в дальнейшем принимать участие в миграционных процессах в почве и в системе почва — растения.

Целью настоящей работы являлось изучение подвижности и форм нахождения Sr^{90} , Ce^{144} и Cs^{137} в различных типах радиоактивных выпадений, собранных в районе г. Москвы. В ней приводятся первые данные, полученные по этому вопросу. Выделение отдельных радиоизотопов производилось радиохимическим методом. Радиоактивность выделенных препаратов измерялась 4 π -проточным счетчиком, имеющим эффективность счета около 80% и фон 3 имп/мин. Коэффициент вариации ($\frac{\sigma}{A} \cdot 100$, где σ — стандартное отклонение; A — среднее арифметическое значение) находился в пределах 3—15%.

Из результатов, представленных в табл. 1, виден различный характер распределения радиоактивных стронция и цезия между раствором и твердой фазой радиоактивных выпадений. Так, в среднем в воднорастворимом состоянии содержится ~70% Sr^{90} и 12% Ce^{144} , что находится в согласии с данными других исследователей [3]. Различная растворимость радиоактивных стронция и цезия в воде обусловлена, по-видимому, в основном различиями в физико-

Распределение Sr^{90} и Ce^{144} между раствором и твердой фазой в образцах радиоактивных выпадений, %

Таблица 1

Вид образцов и дата их отбора	Вес * нерастворимого остатка, г/г	Sr^{90}		Ce^{144}	
		раствор	нерастворимый остаток	раствор	нерастворимый остаток
Снег I 27/I 1963 г.	—	46,0	54,0	9,5	90,5
Снег II 26/II 1963 г.	—	69,8	30,2	13,3	86,7
Снег III 25/III 1963 г.	—	35,2	64,8	10,7	89,3
Снег IV ** 4/IV 1964 г.	1,6	59,2	40,8	3,7	96,3
Выпадения I *** 2/VII—2/X 1963 г.	0,208	55,4	44,6	—	—
Выпадения II *** 10/XI—29/XI 1963 г.	0,038	93,8	6,2	—	—
Выпадения III *** декабрь 1963—4/IV 1964 г.	1,07	89,9	10,1	21,8	78,2
Дождь 2/VII 1963 г.	Следы	100	—	—	—

* Вес остатка, высушенного при 105° С.

** Был собран осевший и начинающий таять снег, толщина слоя ~ 10 см.

*** Выпадения собирались в высокостенный бак диаметром 80 см, высотой 50 см.

химическом состоянии этих изотопов как в момент образования, так и во время их нахождения в атмосфере [5]. Так, Sr^{90} образуется в виде окиси, которая при дальнейшем взаимодействии с парами воды и двуокисью углерода воздуха постепенно переходит в гидроокись, карбонат и бикарбонат. При ядерных взрывах, близких к земной поверхности, Sr^{90} может находиться и в форме малорастворимых соединений, например силиката [6]. Радиоактивный церий образуется главным образом в виде тугоплавкой и практически нерастворимой двуокиси.

Отмечается зависимость между содержанием радиоактивных стронция и церия в растворе, количеством нерастворимого в воде остатка и видом радиоактивных выпадений. На основании сравнения данных, полученных для образцов снега и выпадений (собранных в высокостенный бак в течение различного времени), видно, что растворимость, вернее доля этих изотопов в растворимом состоянии, возрастает с уменьшением количества твердой фазы. Основными компонентами твердой фазы по данным выполненного спектрального анализа являются

железо, кремний, алюминий, кальций, цинк, титан и магний. Известно [5, 7], что среди осколков деления были найдены радиоактивные и стабильные изотопы материалов оболочки и материалов, находящихся внутри ядерных устройств (Fe, Zn, Mn, Co), а при взрывах на небольших высотах — дополнительно Si, Al, Na. Пары железа часто являются важной составной частью огненного шара, и при их конденсации образуются мелкие магнетитовые шарики (размером 0,01—10 мк в зависимости от мощности взрыва), в которые гомогенно включаются радиоактивные продукты деления [5].

Содержание радиоактивных изотопов стронция и церия в воднорастворимом состоянии возрастает также при переходе от снега к «мокрым» выпадениям (например, для радиоактивного стронция — 53 и 76% соответственно) и дождям. Это обусловлено, по-видимому, в основном различиями в физическом состоянии выпадений и количестве нерастворимого остатка. В случае снега вода находится в твердом, кристаллическом состоянии и подвижность практически отсутствует; обмен между твердой фазой и раствором имеет место лишь в непродолжительное время таяния снега. В «мокрых» выпадениях, которые собираются в течение относительно большего промежутка времени, нерастворимый остаток находится длительное время в контакте с раствором, что сопровождается обменом элементов между обеими фазами. При сборе отдельных дождей время контакта твердой и жидкой фаз, как и в случае снега, относительно невелико, так что, по всей вероятности, не успевает произойти обмен и в твердой фазе содержится только то количество радиоизотопов, которое «захватилось» в процессе образования и прохождения капель через слой атмосферы. Однако по сравнению с дождем снег благодаря своим специфическим свойствам (малая скорость падения, большая поверхность, увеличение числа ядер конденсации в зимнее время и т. д.) обладает большей вымывающей способностью и содержит большее количество нерастворимого остатка [8—10]. Основными компонентами ядер конденсации являются галлит, кальцит и гипс. В снежинках кроме большого ядра в центральной части (0,5—8 мк) обнаружено множество мелких ядер конденсации (0,5—0,01 мк), состоящих из микроорганизмов, частиц почвы, химических соединений, угля и т. д. [11]. В составе атмосферных осадков (дождь, снег) из катионов преобладают кальций, магний, натрий, калий; из анионов — сульфаты и хло-

уды [12, 13]. Эти сведения позволяют до некоторой степени судить о том, в виде каких соединений могут находиться в радиоактивных выпадениях продукты деления тяжелых ядер.

Большое значение при реакциях взаимодействия радиоизотопов с почвой имеет форма их нахождения в радиоактивных выпадениях. Как известно [14], радиоактивные продукты деления, находящиеся в анионной форме, непрочно связаны с почвой и довольно быстро перемещаются в почвенном профиле. Для определения форм поступления изучаемых радиоизотопов на земную поверхность растворимые фракции выпадений последовательно или их аликвотные части разделяли пропускали через стеклянные колонки, заполненные анионитом АВ-17 и катионитом КУ-2 соответственно в Cl^- и H^+ формах (5–10 г обменника, скорость пропускания $\sim 0,5$ л/ч).

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что между формами нахождения радиоактивных изотопов стронция и церия наблюдаются значительные различия, которые проявляются глав-

ным образом в возможности существования их в анионной и нейтральной формах. Например, в среднем содержание Sr^{90} в катионной, анионной и нейтральной формах составляет для всех видов выпадений 86; 8 и 6%, а содержание Ce^{144} —59; 17 и 24% соответственно. Однако форма нахождения исследуемых изотопов зависит от вида выпадений. Так, в снеге $\sim 10\%$ Sr^{90} находится в анионной форме, а в нейтральной форме он не обнаружен. В выпадениях, наоборот, Sr^{90} практически не обнаружен в анионной форме, но около 11% его найдено в нейтральной форме. Ce^{144} в снеге и в выпадениях обнаружен в анионной и нейтральной формах. В пробе дождя оба изотопа обнаружены во всех трех состояниях. Наблюдаемые различия в формах нахождения радиоактивных стронция и церия в растворимой части выпадений обусловлены их химическими свойствами, и в частности различной способностью к образованию радиоколлоидов и комплексных соединений. Последние, по-видимому, могут быть органического или неорганического характера и находиться не только в виде заряженных ионов, но и в виде малодиссоциированных молекулярных соединений.

Большой интерес представляет получение сведений о степени подвижности радиоактивных продуктов деления, входящих в состав твердой фазы радиоактивных выпадений. С этой целью сухой остаток последовательно обрабатывали 1N раствором ацетата аммония, 1N HCl , 6N HCl (при кипячении в присутствии перекиси водорода) и подвергали разложению с HF . В каждой фракции определяли содержание исследуемых радиоизотопов. Как и следовало ожидать, в поведении радиоактивных стронция и церия наблюдаются значительные различия (табл. 3.) Так, Sr^{90} находится в твердой фазе радиоактивных выпадений главным образом в обменной форме (в среднем $> 60\%$). После обработки 6N HCl он практически в остатке не обнаружен. Ce^{144} в значительно меньших количествах ($\sim 13\%$) находится в обменной форме. Обнаружено также, что подвижность его возрастает по мере увеличения промежутка времени, прошедшего после ядерных взрывов. Например, в твердой фазе образцов, собранных в апреле 1964 г., Ce^{144} практически находился в подвижном состоянии, т. е. растворимом в 1N HCl (последняя используется для определения подвижных форм микроэлементов в почвах). После обработки твердой фазы образцов 1963 г. 6N HCl в ней остается в среднем 38% радиоактивного церия. Наблю-

Формы нахождения Sr^{90} и Ce^{144} в растворимой части проб радиоактивных выпадений, %

Таблица 2

Вид образцов и дата их отбора	Sr^{90}			Ce^{144}		
	сорбировано		осталось в растворе	сорбировано		осталось в растворе
	на катионите	на анионите		на катионите	на анионите	
Снег I						
27/I 1963 г. . . .	84,6	15,4	0	50,9	24,9	24,2
Снег II						
26/II 1963 г. . . .	93,3	6,7	0	42,5	25,3	32,2
Снег III						
25/III 1963 г. . . .	87,2	12,8	0	56,3	29,6	13,1
Снег IV*						
4/IV 1964 г. . . .	—	—	—	45,9	14,8	39,3
Дождь						
2/VII 1963 г. . . .	79,0	12,7	8,3	77,8	13,2	9,0
Выпадения I						
2/VII—2/X 1963 г. . . .	99,5	0	0,5	99,5	0,5	0
Выпадения II						
1/X—2/XI 1963 г. . . .	84,5	0	15,5	—	—	—
Выпадения III						
декабрь 1963 г.—4/IV 1964 г.	80,5	1,5	18,0	37,5	8,2	54,3

* Снег собран осевший снег, толщина слоя ~ 10 см.

Растворимость Sr^{90} и Ce^{144} , находящихся в твердой фазе радиоактивных выпадений, при обработке различными растворами, %

Таблица 3

Вид образцов и дата их отбора	Sr^{90}				Ce^{144}			
	1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1N HCl	6N HCl	разложе- ние с HF	1N $\text{CH}_3\text{COONH}_4$	1N HCl	6N HCl	разложе- ние с HF
Снег I 27/I 1963 г.	94,2	—	5,7 *	0,1	11,5	—	62,2 *	24,3
Снег III 25/III 1963 г. . . .	67,3	—	32,7 *	0	8,6	—	39,7 *	51,7
Снег IV 4/IV 1964 г.	43,3	34,7	22,0	0	30,4	62,7	5,4	1,5
Выпадения I 2/VII—2/X 1963 г.	57,0	—	43,0 *	—	—	—	—	—
Выпадения II 10/XI—29/XI 1963 г.	89,0	—	11,0 *	—	—	—	—	—
Выпадения III декабрь 1963 г.— 4/IV 1964 г.	23,3	18,4	58,3	0	1,7	95,6	0,6	2,1

* Образец непосредственно обрабатывался 6N HCl.

даемое увеличение подвижности, по-видимому, обусловлено изменением химического состава и размера частиц твердой фазы со временем.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что радиоактивные изотопы Sr^{90} и Ce^{144} , поступающая на земную поверхность даже в виде соединений, нерастворимых в воде, могут со временем участвовать в процессах миграции и поглощаться растениями.

Радиоактивный изотоп цезия в радиоактивных выпадениях находится в основном в твердой фазе (67—93%), из которой он частично извлекается раствором ацетата аммония (в меньшей степени, чем Sr^{90}). В растворимой части выпадений он присутствует главным образом в катионной форме (62—88%); в анионной форме содержание его составляет 11,7—15%.

На основании сказанного выше можно сделать вывод, что наиболее опасные для здоровья людей радиоактивные продукты деления поступают на земную поверхность в самых разнообразных формах, соотношения между которыми зависят как от химических свойств элементов, так и от характера выпадений и времени их поступления после ядерных взрывов. Однако несмотря на это, большая часть продуктов деления находится в катионной форме и, следовательно, быстро вступает в почве в обменные реакции.

Дальнейшее поведение этих радиоизотопов будет определяться формами нахождения их

в почве и степенью подвижности. На примере Sr^{90} , стабильного стронция и кальция нами было установлено, что формы нахождения в свою очередь зависят не только от физико-химических свойств изучаемых элементов, но и от типа почв, их генетического строения, вида растительного покрова, степени окультуренности и агротехнического состояния полей и т. д. [15]. Существенное значение при этом имеют количество и характер органического вещества почвы и растворимость образующихся органических соединений с этими элементами. Кроме того, на формы нахождения и степень подвижности радиоактивных элементов в почвенном покрове значительное влияние оказывают климатические условия и время года.

По увеличению степени подвижности в профиле изученных нами почв радиоактивные продукты деления могут быть расположены в следующий ряд: $\text{Sr}^{90} > \text{Ce}^{144} > \text{Cs}^{137}$ (табл. 4). Небольшое увеличение содержания Ce^{144} * в нижней части почвенного горизонта A_2 или верхней части горизонта B_1 , вероятно, обусловлено нахождением его в анионной и нейтральной формах. Помимо нахождения Ce^{144} в этих формах в радиоактивных выпадениях, он мог в этих же формах образоваться в результате взаимодействия его с органическими кислотами, находящимися в самой почве. В частности, извест-

* При вычислении содержания Ce^{144} вводилась поправка на радиоактивный распад.

Таблица 4

Ряды подвижности * Sr^{90} , Ce^{144} и Cs^{137} в некоторых почвах
(образцы отобраны в октябре 1960 г.)

Изотоп	Почвы			
	луговая суглинистая на аллювии центральной поймы	сильно подзолистая суглинистая на покров- ном суглинке	торфянисто-глеевая песчаная	дерново-подзолистая оглеенная песчаная на аллювиальном песке
Sr^{90} Ce^{144} Cs^{137}	5:3:1** 16:1:2	27:3:1 50:1:2	6:2:1 65:1:0	24:8:1 51:4:1 2,5:1:0
	Весь в гумусовой прослойке			

* Ряды подвижности были вычислены на основании содержания изотопов в единице объема данного горизонта (10-20 хори/см³); Sr^{90} и Ce^{144} определялись радиохимическим методом, Cs^{137} — на многоканальном спектрометре.
** Первая цифра — содержание радиоизотопов в единице объема в гумусовой прослойке мощностью 1-3 см; вторая цифра — в нижележащем слое мощностью 5 см (в дерново-подзолистой почве горизонт А или А₂); третья — в слое от 6-8 см до 20-25 см (горизонт А₂ или В₁ в зависимости от типа почв). При построении этих рядов не учитывалось содержание изотопов в рыхлых свежих подстилках, так как они не являются генетическим горизонтом почв.

но, что церий в присутствии ионов щавелевой кислоты, железа, алюминия и других элементов образует растворимые малодиссоциированные комплексные соединения [16]. В оглеенных почвах он находится, по-видимому, в основном в виде Ce^{3+} , который более прочно связан с почвой.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Характер распределения радиоактивных продуктов деления между растворимой и нерастворимой частями радиоактивных выпадений зависит от химических свойств изотопов, количества твердой фазы, типа радиоактивных выпадений и их физического состояния. Наблюдается следующий порядок в нахождении радиоактивных продуктов деления в воднорастворимом состоянии: $\text{Sr}^{90} > \text{Cs}^{137} > \text{Ce}^{144}$.

2. Изученные изотопы в растворимой части радиоактивных выпадений могут находиться в катионной, анионной и нейтральной формах. Сопоставления между этими формами зависят от химических свойств элемента и химического состава раствора. Доля нахождения в катионной форме, которая является преобладающей, возрастает в ряду: $\text{Ce}^{144} < \text{Cs}^{137} < \text{Sr}^{90}$ (52, 73 и 86% соответственно в среднем для изученных выпадений).

3. Степень подвижности радиоизотопов, находящихся в твердой фазе, зависит от ее химического состава, свойств изотопа и, по-видимому, от времени, прошедшего с момента ядерного взрыва до поступления радиоактивных выпадений на земную поверхность. Наибольшей подвижностью характеризуется Sr^{90} , наименьшей — Ce^{144} .

4. Дальнейшее поведение радиоизотопов на земной поверхности определяется не только свойствами соединений, в виде которых они поступают из атмосферы, но и совокупностью природных условий, в которые они попадают.

Поступила в Редакцию 14/XII 1964 г.
В окончательной редакции 11/X 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Martell. Science, 129, 1197 (1959).
2. G. Welford, W. Collins. Science, 131, 1711 (1960).
3. В. И. Баранов, В. И. Виленицкий. «Радиохимия», 4, 486 (1962).
4. Сб. «Радиоактивное загрязнение внешней среды». Под ред. В. П. Шведова и С. И. Широкова. М., Госатомиздат, 1962.
5. Документ Научного комитета ООН по действию атомной радиации ООН, А/5216 (1962).
6. Документ Научного комитета ООН, А/АС.82/R/81.
7. В. Н. Лавренчик. Глобальное выпадение продуктов ядерных взрывов. М., Атомиздат, 1965.
8. А. Г. Зимиин. В сб. «Вопросы ядерной метеорологии». М., Госатомиздат, 1962, стр. 116.
9. И. И. Бурцев. В сб. «Радиоактивные изотопы в атмосфере и их использование в метеорологии». М., Атомиздат, 1965, стр. 217.
10. Г. Райфershайд. В сб. «Радиоактивные частицы в атмосфере». Перев. с нем. под ред. А. В. Быковского и др. М., Госатомиздат, 1963, стр. 104.
11. Р. И. Грабовский. Атомные ядра конденсации. Л., Гидрометеоиздат, 1956.
12. Е. С. Селезнева. «Геофизический бюллетень Межведомственного геофизического комитета при Президиуме АН СССР», № 11, 12 (1962).
13. А. Х. Гиренко. «Гидрохим. материалы», 28, 101 (1959).
14. Ю. А. Поляков. «Почвоведение», № 8, 57 (1956).
15. Ф. И. Павлоцкая и др. Радиоактивность почв и методы ее исследования. М., «Наука», 1966.
16. И. П. Алимарин, Ф. И. Павлоцкая. В сб. «Редкоземельные элементы», М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 162.