

Magdalena MIECZNIK
Instytut Fizyki Jądrowej
Polska Akademia Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków
email: magdalena.miecznik@ifj.edu.pl

Technika Poszukiwań Geologicznych
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1/2012

STUDIUM LITERATUROWE NAD ZDOLNOŚCIĄ SORPCYJNĄ TECHNETU-99 ORAZ STRONTU-90 W WARUNKACH ZRÓŻNICOWANIA FIZYKOCHEMICZNEGO OSADÓW GEOLOGICZNYCH

STRESZCZENIE

Migracja pierwiastków promieniotwórczych z warstw powierzchniowych gleby poprzez kolejne warstwy osadów geologicznych ma ogromne znaczenie ze względu na przedostawanie się potencjalnego zagrożenia radiologicznego do warstw wodonośnych, a przez to do ujęć wody pitnej i użytkowej. Obecność antropogenicznych radionuklidów w środowisku jest związana zarówno z występującymi w przeszłości awariami obiektów jądrowych, takich jak katastrofa w Czarnobylu, próbnymi testami jądrowymi jak i coraz częstszym wykorzystywaniem tych pierwiastków w przemyśle i medycynie nuklearnej. Poniższa praca ma na celu nakreślenie poprzez studium literaturowe właściwości fizykochemicznych pierwiastków strontu i technetu, w celu określenia ich potencjału sorpcyjnego do osadów geologicznych z okolic Krajowego Składowiska Odpadów Promieniotwórczych w Róźnie (ok. 90 km na NE od Warszawy). Omówione zostały tutaj czynniki zewnętrzne mające wpływ na sorpcyjność danego pierwiastka, takie jak pH, rodzaj osadu geologicznego, obecność mikroflory bakteryjnej jak i innych pierwiastków w warstwie wodonośnej. Sam mechanizm sorpcji także może być różny dla różnych pierwiastków. Wyniki tej analizy posłużą w przyszłości do przygotowania eksperymentu polegającego na doświadczalnej ocenie potencjału sorpcyjnego osadów geologicznych pobranych w rejonie KSOP w Róźnie, jak i czułość strontu i technetu pod względem sorpcyjności na pozostałe czynniki mogące wystąpić w badanym środowisku.

SŁOWA KLUCZOWE

Stront, technet, sorpcja, radionuklidy, Krajowe Składowisko Odpadów Promieniotwórczych w Róźnie

* * *

WPROWADZENIE

Zarówno izotopy strontu Sr-90 ($T_{1/2} = 28,8$ lat) jak i technetu Tc-99 ($T_{1/2} = 211$ tys. lat) obecne są w środowisku naturalnym na skutek działalności człowieka. Odkąd praktycznie nauczono się pozyskiwać energię z rozszczepienia jądra atomowego – najpierw w sposób niekontrolowany do celów militarnych, a następnie w sposób kontrolowany do celów pokojowych – pojawiło się zagrożenie wynikające z mogącego wystąpić skażenia promieniotwórczego środowiska, stanowiącego niebezpieczeństwo zarówno dla życia jak i zdrowia człowieka. Po wielu dekadach licznych prób, badań, zdobytego doświadczenia oraz wysoko zaawansowanej techniki, zagrożenie skażeniem promieniotwórczym wynikające zarówno z militarnego jak i pokojowego wykorzystania energii jądrowej uległo znacznemu obniżeniu. Z drugiej strony coraz bardziej powszechne stają się zastosowania radioizotopów w przemyśle i medycynie nuklearnej, z czego wynika konieczność prowadzenia badań i obserwacji zachowań pierwiastków wykorzystywanych do takich celów, w bezpośrednim otoczeniu składowisk odpadów promieniotwórczych o niskiej i średniej aktywności. Oprócz projektowych założeń zapewniających wysoki stopień ochrony składowiska odpadów promieniotwórczych przed potencjalnym wyciekami, takich jak betonowa konstrukcja składowiska, czy też odpowiednio zabezpieczone kontenery do przechowywania, istotne jest także podłoże geologiczne, na którym składowisko zostało usytuowane, oraz warunki hydrologiczne w jego bezpośrednim otoczeniu. Przygotowanie w ten sposób na nieprzewidywalne i mało prawdopodobne okoliczności, pozwoli na jeszcze wyższy stopień ochrony składowiska odpadów promieniotwórczych i adekwatne do okoliczności reakcje zapobiegające dalszemu rozprzestrzenianiu się skażenia, w przypadku jego wystąpienia.

CHARAKTERYSTYKA GEOLOGICZNA MIEJSCA BADAŃ

Miejscowość Różan znajduje się około 90 km na północny wschód od Warszawy w województwie Mazowieckim, liczy niecałe 3000 mieszkańców. Od 1961 r. w Różanie, w zabudowach dawnego fortu wojskowego mieści się jedyne w Polsce Krajowe Składowisko Odpadów Promieniotwórczych (KSOP) (rys. 1).

W KSOP Różan składowane są głównie odpady o niskiej i średniej aktywności. Składowisko znajduje się w otoczeniu gruntów ornych i łąk, około 800 m na zachód od koryta rzeki Narew. Pod względem geologicznym Różan jest położony na rozległej formie geomorfologicznej zwanej wysoczyzną lodowcową Krzyżewa. Wysoczyzna Krzyżewa zbudowana jest głównie z piasków akumulacji wodnolodowcowej wznoszących się do wysokości około 115–120 m n.p.m. Na podstawie materiału pobranego w czasie prac geologicznych, z dwóch rdzeni o głębokości 7 i 8 m, wykonanych w sąsiedztwie KSOP, stwierdzono pokrywę osadów plejstoceńskich dzielącą się na trzy zasadnicze typy warstw. Warstwy te można wyróżnić pod względem cech strukturalnych i mechanizmu deponowania na:

- piaski drobne barwy jasnożółtej, żółto-rdzawej, wodnolodowcowe,



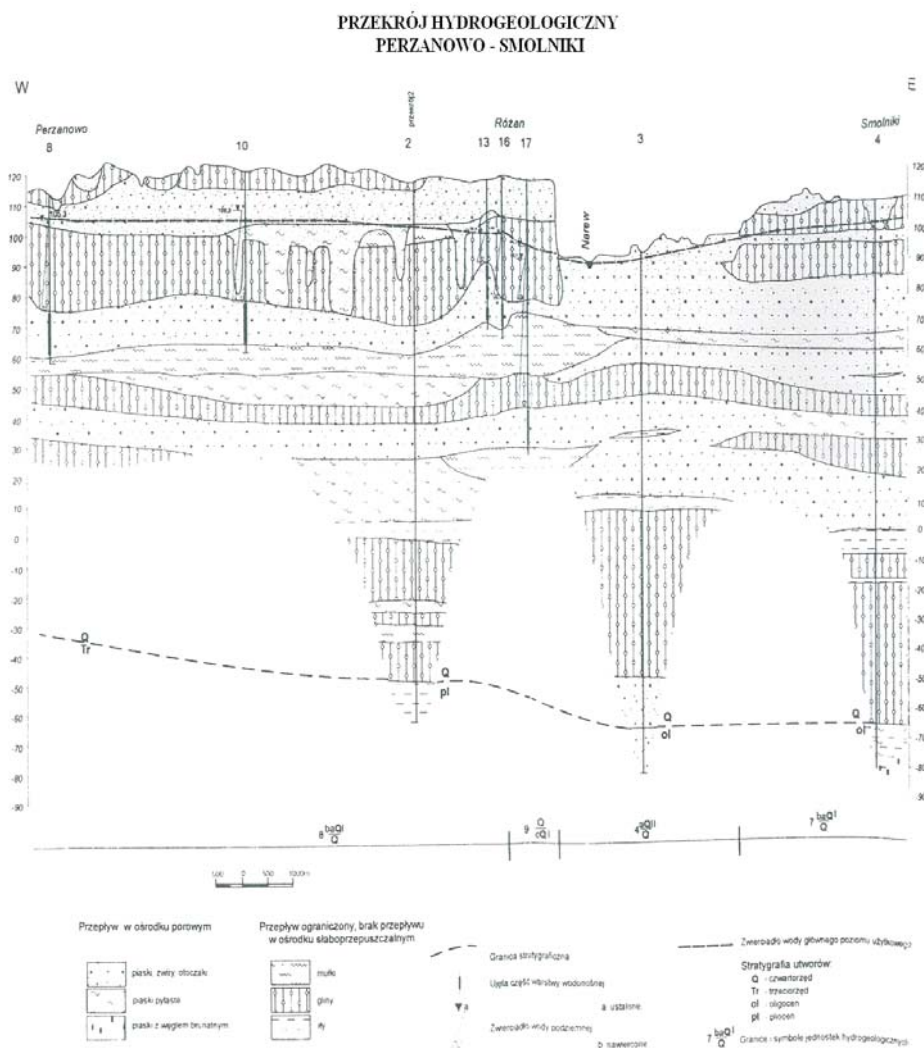
Rys. 1. Lokalizacja KSOP, Różan

Fig. 1. Location of the National Radioactive Waste Repository, Różan
(<http://maps.geoportal.gov.pl>)

- piaski drobne barwy jasnożółtej z domieszką żwirów, żwiry, wodnolodowcowe,
- glina zwałowa, piaszczysta barwy rdzawej, lodowcowa.

Zdeponowane warstwy piasków są drobnoziarniste, a głównym składnikiem mineralnym osadu jest kwarc oraz skalenie. Piaski drobne są dobrze wysortowane i przemyte. Domieszki żwiru w obrębie warstw piasków są złożone z ziaren litycznych obtoczonych i pół obtoczonych. Są to najczęściej fragmenty skał magmowych (granit, porfir) przytransportowanych z północy wraz z transgresją lądolodu. Gлина zwałowa stwierdzona w toku prac geologicznych wyróżniona jest w stratygrafii obszaru badań jako glina zwałowa górna fazy Mławy. W całej części wschodniej wysoczyzny Krzyżewa (Różan) posiada niewielką miąższość do około 3 m. W czasie prac wiertniczych w jednym z profili stwierdzono warstwę gliny zwałowej o miąższości 1,05 m. Gлина zwałowa górna fazy Mławy przechodzi często w piaski pylaste z głazami (residuum po glinie). Zasięg fazy Mławy prawdopodobnie sięga lewego brzegu Narwi. Po całkowitej recesji lądolodu z okresu środkowopolskiego nastąpił proces erozji i akumulacji modelujący doliny rzeczne w regionie, ruchy masowe na krawędziach dolin, denudacja i spelzanie stromych stoków. Do poziomu prowadzonych prac (8 m p.p.t.) nie stwierdzono występowania poziomu wód gruntowych. Źródłem informacji o poziomie wód gruntowych są dane z piezometrów umiejscowionych na terenie i wokół składowiska. Pierwszy poziom wodonośny znajduje się w warstwie omawianych wcześniej piasków wodnolodowcowych nierozdzielonych na głębokości poniżej 10 m. Większa część wód gruntowych w obrębie wysoczyzny Krzyżewa (Różan) jest podparta przez strop nierozpu-

szczalnej gliny zwałowej środkowej stadiału Mławy. Wychodnie gliny zwałowej środkowej ukazują się jedynie na krawędziach wysoczyzny w pobliżu tarasów dolin rzecznych. Na obszarach tarasów akumulacyjnych poziom wód gruntowych utrzymuje się zazwyczaj na głębokości 2 m p.p.t. Istotne różnice w głębokości, na której znajduje się zwierciadło wód spowodowane są licznymi przewarstwieniami słabo przepuszczalnymi (iły) jak również wpływem budowy i ukształtowania krawędzi otaczających doliny rzeczne. Wody gruntowe w utworach starszych niż plejstoceńskie mogą występować w warstwach miocenu i oligocenu na głębokości 100–150 m p.p.t. (Kozioł, Pracownia Badań Geologicznych 2011) (rys. 2).



Rys. 2. Przekrój Hydrogeologiczny Perzanowo–Różan–Smolniki

Fig. 2. Hydrogeological crosssection Perzanowo–Różan–Smolniki (Butrymowicz 1990)

WARUNKI SORPCJI TECHNETU-99 W OSADACH GEOLOGICZNYCH

Technet (Tc) jest pierwiastkiem siódmej grupy pobocznej obok manganu, renu i bohru. Nie występuje naturalnie w środowisku, ale powstaje w wyniku reakcji jądrowych np. technet-99 (Tc-99) w wyniku rozszczepienia jądrowego uranu-235 (U-235) oraz plutonu-239 (Pu-239) z wydajnością 6% (Ishii i in. 2004) lub krótkożyciowy Tc-95m w wyniku naświetlania folii niobu-93 cząstkami alfa Nb-93($\alpha,2n$)Tc-95m (Uchida i in. 1999). W pierwszym przypadku Tc-99 jest efektem ubocznym pozyskiwania energii jądrowej lub skażeniem związanym z próbnymi testami jądrowymi, w drugim natomiast pozyskiwany jest do celów eksperymentalnych. Tc-99 jest także wykorzystywany do celów medycyny nuklearnej. Tc-99 jest emitentem cząstek beta o maksymalnej energii 0,29 MeV i czasie połowicznego zaniku $2,1 \cdot 10^5$ lat. Tc-95m jest gamma emitentem z czasem połowicznego zaniku około 60 dni i ze względu na krótki czas połowicznego zaniku nie stanowi zagrożenia dla środowiska. Technet najchętniej występuje na +4, +5 lub +7 stopniu utlenienia i przyjmuje się, że pod względem chemicznym zachowuje się podobnie jak ren, tworząc tlenki TcO_2 oraz Tc_2O_7 jednak nie zawsze jest to prawdziwe w środowisku naturalnym, gdzie na przebieg procesów chemicznych mogą mieć wpływ bakterie, które zdają się rozróżniać pomiędzy renem i technetem. Tak więc, w pewnych przypadkach ren może być wykorzystywany do modelowania zachowań Tc w środowisku jednak wyłącznie w aspektach chemicznych, a nie biochemicznych (Ishii i in. 2004). W warunkach utleniania Tc (VII) tworzy jon TcO_4^- . Z punktu widzenia ochrony radiologicznej najczęściej występującymi – a więc najbardziej istotnymi – są związki technetu w postaci TcO_2 oraz TcO_4^- .

Zarówno mobilność jak i biodostępność w przypadku Tc jest silnie zależna od warunków redox występujących w danym środowisku. Tak jak było wspomniane wyżej w warunkach utleniania Tc tworzy anion TcO_4^- , który jest zarówno dobrze rozpuszczalny jak i mobilny. W warunkach redukcji, np. braku dostępu tlenu, Tc tworzy TcO_2 , który jest słabo rozpuszczalny, a przez to mało mobilny (Bishop i in. 2011). W pierwszym przypadku potencjalne zagrożenie skażeniem technetem jest związane z łatwym przenikaniem i przemieszczaniem tego pierwiastka wraz z wodami gruntowymi, a także z wysokim współczynnikiem transferu Tc z gleby do roślin (Krijger i in. 1999) (stosunek aktywności (Bq/g masy suchej) izotopu w roślinach do jego aktywności (Bq/g masy suchej) w glebie), a co za tym idzie do łańcucha pokarmowego. Liczne badania wskazują na to, że wspomniany współczynnik transferu z gleby do roślin może znacząco różnić się w przypadku eksperymentów laboratoryjnych i pomiarów środowiskowych. Współczynnik transferu technetu Tc z gleby do roślin może być o jeden lub dwa rzędy wielkości wyższy w przypadku eksperymentów laboratoryjnych niż w przypadku pomiarów środowiskowych (Uchida i in. 1999). Skażenie Tc w postaci TcO_2 ze względu na małą rozpuszczalność i mobilność jest lokalne, jednak nigdy nie można wykluczyć zmiany warunków redox w środowisku, czyli np. dopływu powietrza, co skutkowałoby przejściem technetu Tc z (IV) na (VII) stopień utlenienia i utworzeniem mobilnego jonu TcO_4^- .

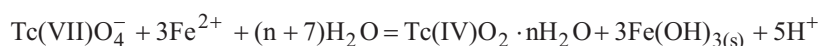
Przykładem wyznaczenia współczynnika transferu technetu Tc w warunkach środowiskowych jest analiza wykonana przez grupę S.Uchidy (Uchida i in. 1999). Ponieważ koncen-

tracja technetu w środowisku wynikająca z globalnego opadu promieniotwórczego jest bardzo niska, analiza została wykonana na podstawie materiału pobranego w obrębie 30 km wokół reaktora w Czarnobylu. Próbkę gleb organicznych jak i roślinności, w szczególności liści truskawek, pobrano z trzech lasów około 30 km na południe od reaktora oraz jednego około 6 km na południowy wschód od reaktora. Do każdej próby w czasie przygotowania laboratoryjnego dodany został znacznik Tc-95m w celu wyznaczenia poziomu odzysku pierwiastka w czasie analizy. Odzysk technetu Tc w czasie analizy wyniósł pomiędzy 70 a 93%. Poziom skażenia Tc-99 dla gleby organicznej w odległości około 6 km od reaktora wyniósł pomiędzy $8,85 \pm 0,26$ a $14,83 \pm 0,16$ (Bq/kg suchej masy). Natomiast dla gleby organicznej z lasów oddalonych o około 30 km pomiędzy $1,11 \pm 0,02$ a $2,43 \pm 0,01$ (Bq/kg suchej masy). Współczynnik transferu dla pierwszego przypadku wyniósł pomiędzy $15,2 \pm 1,4\%$ a $44,8 \pm 1,7\%$, a dla przypadku drugiego, dla części prób pomiędzy $22,5 \pm 1,0\%$ a $40,5 \pm 8,1\%$, natomiast dla dwóch pozostałych było to odpowiednio $8,6 \pm 0,4\%$ oraz poniżej poziomu detekcji. Dwa ostatnie wyniki tłumaczy się lokalnymi warunkami hydrologicznymi dla lasu, z którego pobrane zostały próby. W lesie tym poziom wód gruntowych jest na głębokości około 45 cm, w związku z czym środowisko występowania technetu może być uznane za beztlenowe, co warunkuje występowanie technetu w postaci TcO_2 , czyli nie sorbowanej przez rośliny.

Istnieje szereg czynników mogących wpływać na utrzymanie odpowiednich warunków redox w środowisku, w którym może wystąpić skażenie Tc. Pierwszym z nich jest pH gleby lub osadu, w którym może dojść do kontaminacji. Wysokie pH sprzyja retencji radionuklidów, a niskie ich rozpuszczaniu. Kolejnym aspektem jest rodzaj gleby, osadu w którym występuje Tc. Materiał organiczny z jednej strony wpływa na stabilizację warunków redukcji, z drugiej może zapewnić ligandy, które potencjalnie mogą zwiększyć transport radionuklidów w środowisku wodnym. Jednak nawet w glebach o wysokiej zawartości materii organicznej ilość ligandów rzadko jest na tyle wysoka, aby w znaczącym stopniu zapewnić transport metali na dziesiątki metrów, ze względu na reakcje mikrobiologiczną ligandów w glebach organicznych (Brady, Kozak 1995). W pracy Birda (Bird, Schwartz 1996) opisany jest eksperyment, który przeprowadzono dla osadów dennych jeziora Shield w Kanadzie, w pobliżu którego planowano utworzenie składowiska odpadów promieniotwórczych. Eksperyment miał na celu określenie współczynnika transferu technetu z fazy wodnej do stałej dla osadów organicznych oraz piasków i ilów/piasków gliniastych. Eksperyment przeprowadzono w warunkach zarówno dostępu tlenu jak i jego braku. PH roztworu w warunkach utleniania wynosiło 6,7, a w warunkach beztlenowych 5,8. W przypadku osadów organicznych eksperyment przeprowadzono dla stosunku ilość osadu/ilość roztworu odpowiednio 1, 10 oraz 50%, natomiast dla osadów nieorganicznych dla stosunku ilość osadu/ilość roztworu 10%. W przypadku warunków utleniania dla odpowiednio 1, 10 i 50% osadu organicznego uzyskano wyniki 98,7, 89,7 oraz 48,1% ilości technetu Tc pozostałej w roztworze, natomiast dla warunków beztlenowych odpowiednio 96,7, 0,8 oraz 6,2% ilości technetu Tc pozostałej w roztworze. Podwyższony wynik dla warunków beztlenowych, dla 50% osadu tłumaczy się możliwym uwolnieniem koloidów z osadu. W przypadku osadów

nieorganicznych zarówno dla warunków utleniania jak i beztlenowych, ilość Tc pozostała w roztworze wynosiła powyżej 94%. W eksperymencie tym nie brano pod uwagę zależności ilości wiązanego technetu Tc przez osad od ilości żelaza w nim występującej lub też obecności bakterii.

Jakkolwiek TcO_4^- jest mobilny w środowisku wodnym, to ze względu na swoją anionową postać niezbyt chętnie osadza się na minerałach, z wyjątkiem minerałów zawierających żelazo na drugim stopniu utlenienia Fe(II), które powoduje jego redukcję do technetu Tc(IV). Zjawisko to obserwuje się nawet jeśli początkowo roztwór jest lekko utleniony (Brady, Kozak 1995). Żelazo Fe(II) posiada zdolność redukcji technetu Tc(VII) do Tc(IV) zarówno w roztworze jako jon Fe^{2+} jak i w ciele stałym jako Fe(II). Reakcja pomiędzy jonem żelaza Fe^{2+} i technetem Tc(VII) może być zapisana w następujący sposób (Bishop i in. 2011)

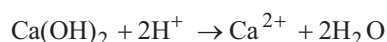


Reakcja pomiędzy jonem żelaza Fe^{2+} a technetem Tc(VII) jest znacznie wolniejsza niż pomiędzy żelazem związanym w fazie stałej Fe(II) a Tc(VII). Tak długo, jak tylko żelazo Fe(II) jest dla reakcji dostępne, reakcja z żelazem związanym dominuje nad reakcją z jonami żelaza w roztworze. Według Bishopa (Bishop i inni, 2011) redukcja technetu Tc(VII) do Tc(IV) za pomocą żelaza Fe(II) występuje w minerałach takich jak magnetyt, nontronit, illit, wermikulit oraz w naturalnych osadach. Ponadto w cytowanej pracy udowodniono, że w powszechnie występujących minerałach gliniastych – takich jak grupa minerałów typu smektyt-illit oraz minerałach takich jak chloryt, pałygorskit – możliwa jest redukcja technetu Tc(VII) przy wcześniejszej redukcji żelaza Fe(III) do Fe(II) za pomocą bakterii (*Shewanella putrefaciens*). W przypadku minerałów z grupy smektyt-illit zasięg i szybkość redukcji żelaza Fe(III) była proporcjonalna do ilości warstw występujących w minerałach. Wszystkie minerały gliniaste ze zredukowanym w ten sposób żelazem były w różnym stopniu reaktywne w reakcji redukcji technetu Tc(VII). Z powyższych rozważań wynika, iż w przypadku planowania lub dodatkowego zabezpieczenia istniejących składowisk odpadów promieniotwórczych nie jest konieczne transportowanie wysoko reaktywnych pod względem redukcji technetu Tc(VII) minerałów na docelowe miejsce składowania, ale możliwa jest biologiczna lub chemiczna stymulacja naturalnie, powszechnie występujących w danym miejscu minerałów.

Kolejnym czynnikiem mogącym wpłynąć na formowanie się TcO_2 w środowisku są bakterie i grzyby reagujące bezpośrednio z technetem. Przykłady takich mikroorganizmów podają w swojej pracy (Ishii i in. 2004). Są to wspomniane wyżej *Shewanella putrefaciens*, *Geobacter sulfurreducens* oraz niektóre bakterie redukujące siarczany. W swoim eksperymencie wspomniani autorzy dokonują analizy redukcji technetu Tc(VII) do Tc(IV) na podstawie powierzchniowych próbek wody pobranych z pól ryżowych. Eksperyment utrzymywany był w warunkach beztlenowych jednak autorzy zaznaczają, że w ciągu czterech dni inkubacji próbek część tlenu obecnego w wolnej przestrzeni naczyń uległa rozpuszczeniu w roztworze. Przeanalizowane zostały cztery przypadki. Pierwszy to próbka kontrolna wody

pobranej z pola ryżowego, kolejna to próbka przefiltrowana oraz pozbawiona wszelkich mikroorganizmów, trzecia próbka pozbawiona była wyłącznie grzybów, a czwarta wyłącznie bakterii. Do każdej próbki dodany został znacznik TcO_4^- , a następnie po czterech dniach inkubacji zmierzono procentową zawartość Tc(IV) w stosunku do całkowitej zawartości Tc w próbce. W próbce kontrolnej zawartość technetu Tc(IV) wyniosła $70,4 \pm 4,5\%$, w próbce drugiej zaledwie $2,8 \pm 4,9\%$, w próbce trzeciej $80,9 \pm 0,8\%$, a w próbce czwartej $16,6 \pm 3,0\%$. Dla próbki pozbawionej grzybów rezultat był o 10% wyższy niż dla próbki kontrolnej, co może wskazywać na negatywny wpływ grzybów na redukcję technetu Tc(IV), natomiast obecność wyłącznie bakterii pokazuje ich znaczący wpływ na proces redukcji technetu Tc(VII).

W swojej pracy (Brady, Kozak 1995) podają tezę, że już samo betonowe otoczenie składowiska odpadów promieniotwórczych wpływa na obniżenie rozpuszczalności radionuklidów w wodzie. Proces ten jest związany z hydrolizą betonu składającego się przede wszystkim z CaO , Ca(OH)_2 , żelu hydratu wapniowo-krzemianowego (CSH), wody i tlenków K_2O , Na_2O . W środowisku wodnym następuje wymiana jonów Ca^{2+} z betonu na jony H^+ z wody, powodując wzrost jej pH. Reakcja ta wygląda następująco



W pewnych warunkach pomimo podwyższonego pH może nastąpić wytrącanie się soli wapnia, takich jak gips, fluoryt, czy kalcyt. Można również oczekiwać, że po pewnym czasie wszystkie kationy zostaną w końcu wypłukane z betonu, co spowoduje ponowne obniżenie się pH, jednak badania po-romańskich ruin wskazują, że powyższa reakcja może mieć miejsce nawet przez tysiące lat. Autorzy opierając się na powyższych założeniach przeprowadzili symulację w programie REACT zarówno dla warunków z dostępem tlenu jak i beztlennowych. Symulacja została przeprowadzona dla kilkunastu radionuklidów, spośród których dla wielu rozpuszczalność uległa zgodnie z oczekiwaniami obniżeniu (w tym dla strontu). W przypadku Tc wyniki wskazują na dostępność tlenu lub jego braku, jako na główny czynnik wpływający na rozpuszczalność związków tego radionuklidu.

WARUNKI SORPCJI STRONTU-90 W OSADACH GEOLOGICZNYCH

Stront jest pierwiastkiem drugiej grupy głównej obok magnezu Mg, wapnia Ca i baru Ba. Występuje naturalnie w skorupie ziemskiej, w udziale około 0,04% (Fridriksson i in. 2009) w formie izotopów trwałych. Izotop promieniotwórczy strontu Sr-90 jest jednym z produktów rozszczepienia jądrowego U-235 w udziale 6%, oraz Pu-239 w udziale 2% (Vajda, Kim 2010). Sr-90 jest beta emiterym o czasie połowicznego zaniku 28,8 lat. Kolejnym istotnym radioizotopem strontu jest Sr-85, który jest wytwarzany sztucznie do celów laboratoryjnych i ze względu na krótki czas połowicznego zaniku nie stanowi zagrożenia dla środowiska. Stront-85 jest gamma emiterym o czasie połowicznego zaniku około 60 dni. Za chemiczny

odpowiednik strontu uważa się wapń Ca, będący jednym z podstawowych budulców szkieletu. Łatwość wbudowywania się strontu Sr w struktury kostne powoduje, że monitoring środowiska pod względem obecności jego radioizotopów jest szczególnie ważny. Także w środowisku stront bardzo często występuje w strukturach geologicznych, takich jak skałenie, gliny, węglany, siarczany i zeolity, jako zamiennik wapnia, natomiast w roztworach stront występuje na +2 stopniu utlenienia Sr^{2+} (Fridriksson i in. 2009). W znacząco mniejszej ilości niż Sr^{2+} , zaledwie kilku procent, w roztworach obserwowane są także takie związki strontu Sr jak $\text{Sr}(\text{OH})^-$, SrCl^+ , $\text{SrSO}_4(\text{aq})$, oraz $\text{SrCO}_3(\text{aq})$ (Lu, Mason 2001).

Geochemiczne zachowanie strontu nie zależy tak jak w przypadku technetu od warunków redox, ale forma jego występowania jest uwarunkowana zdolnością adsorpcyjną występujących w osadzie minerałów, pH, siłą jonową roztworu wodnego, zawartością materii organicznej w osadzie oraz obecnością innych jonów stanowiących dla strontu konkurencję w roztworze wodnym pod względem sorpcji (Thorpe i in. 2012). Sr^{2+} jest chętnie sorbowany przez minerały gliniaste, takie jak illit, chloryt, kaolinit, czy montmorillonit, a także glinokrzemiany i tlenki żelaza (Wallace i in. 2012) jak również przez smektyt, hematyt i zeolity (Lu, Mason 2001). Liczne badania wskazują na gwałtowną sorpcję Sr^{2+} , w ciągu 1–24 godzin w przypadku minerałów takich jak illit, montmorillonit, kaolinit oraz uwodnionych tlenków żelaza dla zakresu pH 3–13. Powinowactwo do zatrzymywania Sr^{2+} jest większe dla grupy minerałów gliniastych dobrze chłoniących wodę, takich jak montmorillonit niż dla minerałów nie posiadających tej właściwości jak kaolinit. W pierwszym przypadku jony Sr^{2+} wraz w wodą przenikają pomiędzy licznymi warstwami krzemianu, natomiast w drugim przypadku sorbowane są wyłącznie przez zewnętrzne warstwy minerału. Jakkolwiek zakres pH, dla którego następuje absorpcja Sr^{2+} do wymienionych wyżej struktur jest szeroki, to zgodnie ze standardowym modelem adsorpcji kationów do amfoterycznych powierzchni minerałów, dla niższych wartości pH (poniżej punktu o zerowym ładunku) sorpcja ta jest niższa niż dla wyższego pH (powyżej punktu zerowego ładunku). Punkt zerowego ładunku, czyli taka wartość pH, dla której gęstość ładunku na powierzchni minerału wynosi zero, jest cechą indywidualną dla danego minerału (Wallace i in. 2012). W eksperymencie przeprowadzonym przez grupę Wallace'a (Wallace i in. 2012) dla próbek wód o pH ustalonym na poziomie 3,5, 5,5, 7,2 oraz 11, a także niskiej sile jonowej ~8 mmol/L dla pierwszych trzech próbek i 29,2 mmol/L dla czwartej z nich, zaobserwowano, że dla wszystkich próbek najsilniejsza sorpcja Sr^{2+} wystąpiła w ciągu pierwszych 4 h osiągając w tym czasie plateau i przez kolejne 44 h nie uległa już znaczącej zmianie. Po 48 h dla każdej z prób zostało zaabsorbowane odpowiednio 29, 61,8, 98,9 oraz 79% Sr^{2+} . Za sorpcje dla pH poniżej 4 mogą być odpowiedzialne trwałe ładunki ujemne obecne w minerałach gliniastych, o czym świadczą także inne eksperymenty polegające na absorpcji Sr^{2+} do czystych minerałów gliniastych przy niskim pH. Także obecność materii organicznej w osadzie może mieć pozytywny wpływ na sorbowanie metali z roztworu, o czym świadczy porównanie wyników teoretycznego modelu wymiany jonowej dla opisywanego eksperymentu dla niskich wartości pH z danymi doświadczalnymi. Granica sorpcyjności wynikająca z wartości punktu zerowego ładunku dla chlorytu wynosi pH 4,7, natomiast dla illitu pH 2,5, co również

w pewnym stopniu tłumaczy sorpcję Sr dla niskich wartości pH. W powyższym eksperymencie maksymalna sorpcja Sr miała miejsce dla pH 7,2, natomiast dla wartości pH 11 ponownie uległa ona obniżeniu. Fakt ten tłumaczony jest zwiększoną siłą jonową roztworu dla tej wartości pH. Efekt obniżenia sorpcji strontu wraz z rosnącą siłą jonową roztworu jest obserwowany dla wartości siły jonowej powyżej 5 mmol/L.

Na sorpcję Sr^{2+} ma także wpływ obecność innych jonów w roztworze. Jony takie jak Ca^{2+} czy Mg^{2+} , posiadające mniejszy promień jonowy niż Sr^{2+} , zmniejszają jego sorpcję. W mniejszym stopniu jest to zjawisko obserwowalne, także w przypadku Na^+ i K^+ . W dodatkowym eksperymencie przeprowadzonym przez przytaczaną grupę, zmierzona sorpcja strontu w roztworach o sile jonowej 100 mmol/L, dla roztworów Na^+ i Ca^{2+} , wyniosła odpowiednio $41,4 \pm 1,9\%$ oraz $21,3 \pm 2,7\%$, natomiast dla roztworów tych samych jonów, ale o sile jonowej 4–10 mmol/L sorpcja wyniosła $>99\%$. W opisanych eksperymentach stront pochodzenia naturalnego (nie radioaktywny) określony w ilości 58 p.p.m. był całkowicie wbudowany w strukturę minerałów i nie stanowił konkurencji dla strontu dodanego do roztworu w formie radioznacznika. Porównanie wyników w opisanych wyżej eksperymentach do danych wynikających z symulacji komputerowych wskazuje, że około 90–95% zaabsorbowanego Sr było wynikiem procesu wymiany jonowej. Wspomniana wyżej rozbieżność w porównaniu wyników eksperymentalnego i teoretycznego dla niskiego pH tłumaczona jest wpływem materii organicznej (Wallace i in. 2012).

W eksperymencie przeprowadzonym przez grupę Lu (Lu, Mason 2001) opisana została zdolność sorpcyjna Sr^{2+} na koloidach krzemianu i montmorillonitu. Występowanie koloidów w danym środowisku, ich skład chemiczny i koncentracja zależą od lokalnych warunków geologicznych. Rozmiar koloidów wynosi pomiędzy 0,001 a 1,0 μm , a ich koncentracja może wahać się od 0,01 do 100 ppm. Cząsteczki koloidów mają podobny skład chemiczny i strukturę powierzchni do minerałów i pozostałych osadów geologicznych występujących w środowisku, są jednak w przeciwieństwie do nich mobilne. Ze względu na dużą powierzchnię czynną 10^4 – 10^5 m^2/kg , koloidy mogą mieć znaczący wpływ na sorpcję Sr^{2+} w środowisku, nawet w przypadku ich niewielkiej masy w roztworze, a przez to ich mobilność w przypadku rozmiarów mniejszych niż wielkość porów w osadzie także na mobilność strontu. Przykład stanowią pory w piasku, gdzie najbardziej mobilne są cząsteczki koloidów o rozmiarach 0,1 do 1,0 μm . PH roztworów, dla których przeprowadzony został eksperyment wynosiło 8, było więc optymalne dla sorpcji Sr. Eksperyment potwierdził opisany wyżej wpływ siły jonowej i koncentracji jonów Ca^{2+} i Na^+ na sorpcję Sr^{2+} w roztworze. Ponadto dla zadanych warunków chemicznych, dla trzech badanych roztworów ilość zaabsorbowanego Sr^{2+} w przypadku koloidów montmorillonitu mieściła się w granicach 90%, a dla koloidów krzemu w granicy 60% dla dwóch prób i kilkunastu procent dla próby trzeciej, w czasie 7 dni eksperymentu. Pokazano także, że w przypadku koloidów montmorillonitu sorpcja nastąpiła szybciej niż w przypadku koloidów krzemu, natomiast desorpcja wolniej. Zjawisko to tłumaczone jest faktem posiadania w przypadku koloidów montmorillonitu wielu warstw wewnętrznych w swojej strukturze, których udział w całkowitej powierzchni tego koloidu oceniono na 80%. Wynika stąd wniosek, że za proces sorpcji Sr^{2+} w przypadku mont-

morillonitu odpowiedzialne jest zarówno zjawisko wymiany jonowej jak i dyfuzji, podczas gdy w przypadku koloidów krzemu jedynie proces wymiany jonowej. Ponadto dla warunków beztlenowych może nastąpić rozpuszczanie tlenowodorotlenków żelaza Fe(III), odpowiedzialnych za wiązanie cząstek gliny w osadach, co może powodować wzmożoną mobilność koloidów gliny w wodach gruntowych (Lu, Mason 2001).

PODSUMOWANIE

Podstawowymi czynnikami mogącymi wpłynąć na sorpcyjność technetu są: dostępność tlenu, rodzaj osadu geologicznego, występowanie roślinności, zawartość żelaza w osadzie geologicznym oraz występowanie redukujących bakterii. W aspekcie lokalnych warunków geologicznych w okolicy KSOP w Różaniu i pobranego materiału geologicznego do analizy, spośród wymienionych czynników mających wpływ na sorpcyjność Tc, na pewno można wykluczyć pochłanianie Tc przez rośliny oraz jego akumulacje w osadach organicznych. Jak było nadmienione we wstępie, rozpoznane przez geologa osady pobrane do analizy to głównie piaski i żwiry oraz w niewielkiej ilości glina zwałowa. Materiał organiczny stanowi jedynie warstwa powierzchniowa profilu jednak rozważając aspekty potencjalnego wycieku z istniejącego już składowiska na głębokości, na której kończą się struktury dawnej fortyfikacji (co najmniej 1–2 m p.p.t.), nie oczekuje się występowania osadów organicznych ani roślinności. Ponieważ poziom wód gruntowych jest znacznie poniżej obszaru badań nie zakłada się występowania warunków beztlenowych sprzyjających tworzeniu niemobilnego związku TcO_2 . Należy natomiast zwrócić uwagę na obecność żelaza Fe(II) ze względu na częściowe zabarwienie pobranego materiału w kolorze rdzawo żółtym i rdzawym. Ewentualna analiza bakteriologiczna nie jest brana pod uwagę ze względu na przyjęty zakres pracy badawczej.

Odnosząc właściwości sorpcyjne strontu do warunków geologicznych występujących w okolicy KSOP Różan, należy przede wszystkim zwrócić uwagę na obecność w pobranym materiale minerałów gliniastych, koloidów, a także ich skład pierwiastkowy, ze szczególnym uwzględnieniem wapnia Ca, magnezu Mg, sodu Na i potasu K. Planowany eksperyment powinien również być przeprowadzony dla różnych wartości pH roztworu ze znacznikiem, a jego wynik odniesiony do pH występującego w lokalnych wodach gruntowych okolicy KSOP w Różaniu. Nie oczekuje się występowania wysokiej zawartości materii organicznej w pobranym materiale, co zostało już uzasadnione w części odnoszącej się do technetu.

Badania właściwości geochemicznych pierwiastków takich jak technet i stront w środowisku ma znaczenie nie tylko ze względu na fakt częstego występowania wspólnie radioizotopów tych pierwiastków w miejscach skażenia radiologicznego (Thorpe i in. 2012), ale przede wszystkim na zupełnie różny mechanizm ich akumulacji przez osady geologiczne. Oba powyższe czynniki nakładają na badaczy potrzebę znalezienia wspólnego dla obu tych pierwiastków mechanizmu, minimalizującego potencjalne prawdopodobieństwo skażenia środowiska ich radionuklidami, w przypadku mogącego się pojawić wycieku. Mechanizm

ten musiałyby być czuły zarówno na zmianę warunków redox jak i pH, nie powodując przy tym przeciwnego od oczekiwanego działania na sorpcję żadnego z badanych radionuklidów.

LITERATURA

- BIRD G.A., SCHWARTZ W.J., 1996 — Partition coefficients (Kd values) for Tc in Shield lake sediments under oxidizing and reducing conditions. Pergamon, str. 1673–1678.
- BISHOP M.E., DONG H., KUKKADAPU R.K., LIU C., EDELMANN R.E., 2011 — Bioreduction of Fe-bearing clay minerals and their reactivity toward pertechnetate (Tc-99). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, str. 5229–5246.
- BRADY P.V., KOZAK M.W., 1995 — Geochemical engineering of low level radioactive waste in cementitious environments. Pergamon, str. 293–301.
- BUTRYMOWICZ N., 1990 — Przekrój hydrogeologiczny I-I, ark. 372-Różan. [W]: Janica R. (2002). *Objaśnienia do mapy hydrogeologicznej Polski w skali 1:50 000. Arkusz RÓŻAN (372)*. Warszawa, POLGEOL S.A., Państwowy Instytut Geologiczny.
- FRIDRIKSSON T., ARNORSSON S., BIRD D.K., 2009 — Processes controlling Sr in surface and ground waters of Tertiary tholeiitic flood basalts in Northern Iceland. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, str. 6727–6746.
<http://maps.geoportal.gov.pl>
- ISHII N., TAGAMI K., ENOMOTO S., UCHIDA S., 2004 — Influence of micrororganisms on the behavior of technetium and other elements in paddy soils surface water. *Journal of Environmental Radioactivity*, str. 369–380.
- KOZIOL T., 2011 — Ekspertyza geologiczna określająca osady plejstocenyjskie w sąsiedztwie składowiska odpadów promieniotwórczych w Różaniu, woj. mazowieckie. Pracownia Badań Geologicznych, Kraków.
- KRIJGER G.C., HARMS A.V., LEEN R., VERBURG T.G., WOLTERBEEK B., 1999 — Chemical forms of technetium in tomato plants; TcO_4^- , Tc-cysteine, Tc-glutathione and Tc-proteins. *Environmental and Experimental Botany*, str. 69–81.
- LU N., MASON C.F., 2001 — Sorption-desorption behavior of strontium-85 onto montmorillonite and silica colloids. *Applied Geochemistry*, str. 1653–1662.
- THORPE C.L., LLOYD J.R., LAW G.T., BURKE I.T., SHAW S., 2012 — Strontium sorption and precipitation behaviour during bioreduction in nitrate impacted sediments. *Chemical Geology*, str. 114–122.
- UCHIDA S., TAGAMI K., RUHM W., STEINER M., WIRTH E., 1999 — Separation of Tc-99 soil and plant samples collected around the Chernobyl reactor using a Tc-selective chromatographic resin and determination of the nuclide by ICP-MS. *Applied Radiation and Isotopes*, str. 69–73.
- VAJDA N., KIM C.-K., 2010 — Determination of radiostromium isotopes: A review of analytical methodology. *Applied Radiation and Isotopes*, str. 2306–2326.
- WALLACE S.H., SHAW S., MORRIS K., SMALL J.S., FULLER A.J., BURKE I.T., 2012 — Effect of ground-water pH and ionic strength on strontium sorption in aquifer sediments: Implication for Sr-90 mobility at contaminated nuclear sites. *Applied Geochemistry*, str. 1482–1491.

THE LITERATURE STUDY ON THE SORPTION POTENTIAL OF TECHNETIUM-99 AND STRONTIUM-90 IN A PHYSICO-CHEMICAL DIVERSITY OF GEOLOGICAL DEPOSITS

ABSTRACT

Migration of radionuclides from the surface through the underground geological layers has a great meaning because of their radiological hazard during a contact with underground water and possible infiltration into useable and drinking water. Anthropogenic radionuclides presence in the environment is the effect of both past breakdowns of nuclear objects like the Czarnobyl reactor damage, nuclear weapon tests and more common usage of radionuclides in the industry and nuclear medicine. The goal of this paper is to highlight physicochemical characteristic of strontium and technetium based on the literature study to find out their sorption potential to the geological sediments present in National Radioactive Waste Repository area at Różan (about 90 km to the NE from Warsaw). This paper discusses different parameters having influence on the strontium or technetium sorption potential like pH, type of geological sediment, bacterium occurrence or other elements presence in the groundwater. The sorption mechanism may also differ among different elements. Conclusions from this analysis will be the base to the planning of experiment which assumes the measurement of the discussed sorption potential of geological sediments sampled in the National Radioactive Waste Repository area at Różan for strontium and technetium.

KEY WORDS

Strontium, Technetium, Sorption, Radionuclide, National Radioactive Waste Repository at Różan

