

НИОБИЙ В ПРОБЛЕМЕ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДОЛГОВРЕМЕННОЙ РАДИАЦИОННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

С. В. Панченко

Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва

Статья поступила в редакцию 14 февраля 2024 г.

Статья, посвященная рассмотрению поведения изотопов ниобия и частично циркония в экспериментах и природных средах, носит обзорный характер. В радиоактивных отходах атомной отрасли данные нуклиды в весовом количестве занимают заметное место. Вещества, включающие в себя эти изотопы, в природных средах мало изучены даже в начальный период их разового поступления и практически не исследовались при хроническом долговременном загрязнении в течение сотен и тысяч лет, что создает определенные трудности при обосновании долговременной безопасности захоронения радиоактивных отходов. В обзор входит анализ экспериментальных исследований поведения ниобия в природных средах, а также отдельных гипотез о его возможном поведении. Показана необходимость проведения новых экспериментальных работ для выполнения прогнозных оценок по его воздействию на различные виды биоты, включая человека.

Ключевые слова: *изотопы ниобия, радиоактивные отходы, миграция, коэффициенты межфазового распределения, коэффициенты накопления, модели.*

Введение

Радиоизотопы ^{95}Zr и ^{95}Nb в нештатных ситуациях, возникающих на ядерных установках и сопряженных с выходом радионуклидов в окружающую среду, играют значительную роль в формировании доз облучения населения, особенно на ранней стадии. О количественных оценках их вклада в общую дозу облучения населения свидетельствуют работы Ю. Г. Мокрова по анализу радиационной обстановки на побережье р. Теча в период 1951–52 гг. [1]–[4], данные исследований последствий аварии 1957 г. на комбинате «Маяк» [5], а также реконструкция параметров радиационной обстановки в г. Припять в первые дни после катастрофы на Чернобыльской АЭС [6]. Существенную роль при формировании доз облучения населения эти нуклиды играли в радиоактивных следах от испытаний ядерного

оружия. Однако, являясь относительно короткоживущими, ^{95}Zr и ^{95}Nb в большинстве возникших ранее ситуаций уже примерно через год утрачивали свое главенствующее значение.

Вместе с тем другие радиоактивные изотопы этих элементов имеют гораздо более продолжительный период полураспада и присутствуют в значительных количествах в ядерных отходах: $^{93\text{m}}\text{Nb}$ (период полураспада $T_{1/2}=16,21$ года) и ^{94}Nb ($T_{1/2}=20\,300$ лет). С точки зрения долгосрочной эволюции продуктов переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) оба этих нуклида представляют определенный интерес. Они образуются в реакциях деления урана и нейтронной активации стабильного ниобия. К тому же за счет распада материнского ^{95}Zr ($T_{1/2}=1,61\cdot 10^6$ лет), продукта активации,

образующегося в оболочке из стабильного циркония, формируется более короткоживущий нуклид ^{93m}Nb .

Таким образом, при захоронении радиоактивных отходов (РАО), образующихся от переработки ОЯТ, в локальной области биосферы среди других радионуклидов будут долгие годы присутствовать и два радиоизотопа ниобия. Рассмотрение их возможного поведения в природных средах при различных сценариях эволюции и оценка значимости возможного воздействия на живые организмы явилось побудительным мотивом для написания настоящей работы. Основой такого исследования явилось изучение свойств естественного ниобия, а также короткоживущего ^{95}Nb , который использовался в качестве радиоактивной метки для понимания миграционных возможностей элемента. Кратко рассматриваются некоторые свойства и циркония.

Общие свойства элемента и его распространённость в биосфере

Общие сведения о 41-м элементе таблицы Менделеева — ниобии, его изотопах и физико-химических свойствах можно найти в обзоре [7]. Он является элементом группы V со степенями окисления от -1 до $+5$. Преобладающей из них является $+5$, и в этой форме в природных подземных водах он чаще всего присутствует даже в сильно восстановительных условиях [8].

В свободном виде ниобий не обнаружен. В природе он встречается обычно вместе с танталом. Руды ниобия обычно комплексные и бедны металлом. Его концентраты содержат Nb_2O_5 : пироклоровые — не менее 37%, лопаритовые — 8%, колумбитовые — 30–60%.

По оценкам, приведенным в обзоре [10], ниобий присутствует в поверхностных почвах на уровне примерно 10 частей на миллион. Кларк ниобия приблизительно 18 г/т. Его содержание увеличивается от ультраосновных (0,2 г/т Nb) к кислым породам (24 г/т Nb). Считается, что в растениях они находятся в диапазоне 0,3 промилле.

Ниобий существует в виде нейтрального $\text{Nb}(\text{OH})_5$ в кислой области pH и превращается в анионный $\text{Nb}(\text{OH})_6^-$ — в нейтральной области.

Главной формой концентрации в природе для Nb является оксидная. Доля оксидов (ниобатов) — 47 из 90 минералов, но они существенно более распространены, чем представители прочих химических классов, среди которых больше всего силикатов (32 вида), затем идут силикооксиды (5), сульфиды и фосфаты (по 2), борат и карбид (по 1). Ниобиевые минералы пяти

последних классов редки и не играют сколько-либо значимой роли в геохимии этого элемента, тогда как силикаты могут выступать его значимыми концентраторами в аргилитовых щелочных породах.

Растворимость различных химических форм ниобия

Для описания миграционных свойств соединений ниобия в различных средах важное значение имеют такие параметры, как растворимость химических форм и сорбция на различных поверхностях.

Первые сорбционные эксперименты с ниобием за рубежом были проведены Родсом [11] более 65 лет назад (1957 г.). В СССР чуть ранее Лапицким А. В. были опубликованы работы, посвященные некоторым физико-химическим свойствам его соединений [12], [13], в которых рассматривалась растворимость различных химических форм в воде, соляной и серной кислотах. В частности, в обширной докторской диссертации А. В. Лапицкого было получено, что растворимость пятиоксида ниобия (Nb_2O_5) в воде при температуре 17°C составляла 1793 мг/л, равновесие достигалось через 70–75 часов перемешивания [13]. Свежеосажденный оксид заметно растворяется в соляной кислоте, при этом он переходит в раствор в виде коллоида. Его разрушение может быть вызвано, например, действием аммиака. Автор приводит данные по растворимости Nb_2O_5 в кислотах с различной концентрацией, табл. 1.

Таблица 1. Растворимость пятиоксида ниобия
в кислотах [13]

Концентрация HCl , Н	Nb_2O_5 , мг/л	Концентрация H_2SO_4 , Н	Nb_2O_5 , мг/л
1	825	1	543
5	625	5	2120
8	419	8	1741

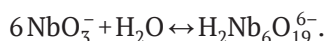
Чрезвычайно высокое сродство ниобия к кислороду, а также сильное поляризующее действие его иона с большим зарядом и маленьким радиусом на молекулы воды и гидроксил-ионы обуславливают образование энергетически устойчивых кислородсодержащих ионов (гидролиз) [14]. По этой причине в растворе ниобий представлен, как правило, солями ниобиевой кислоты ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), что соответствует проявлению амфотерных свойств его гидроксида [15].

М. В. Логунов рассматривает гидролиз ниобия с позиций комплексной химии [15]:

«В разбавленных водных растворах ниобий существует в виде аква- и гидроксокомплексов. По мере углубления процесса гидролиза повышается степень полимеризации соединения за счет вытеснения слабо связанных молекул воды сильно связанными ОН-лигандами с образованием оловых мостиков. Поэтому для ниобия характерно формирование полимерных молекул, которые далее, с течением гидролиза (дальнейшей полимеризации), переходят в коллоиды вплоть до образования нерастворимых частиц» [14], [16].

Таким образом, склонность ниобиевой кислоты к полимеризации с образованием оксигидроксидных анионов обуславливает разнообразие форм состояния ниобия в растворе. В общем случае можно сказать, что в растворе имеет место равновесие между следующими группами: мономерные ионы или нейтральные молекулы ↔ полимеры ↔ коллоидные частицы [14].

Внутри каждой группы формы, как правило, также не идентичны. В числе полимеров известно о существовании устойчивых изополианионов ниобия — гексаниобат-ионов. Анионы гексаниобиевой кислоты ($\text{H}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$) образуются из мономерных метаниобат-ионов (анионов метаниобиевой кислоты, HNbO_3) по реакции:



Кроме того, гексаниобат-ионы могут образовываться из мономерной холониобиевой кислоты ($\text{Nb}(\text{OH})_5$) по реакции [17]:



Подобные реакции полимеризации могут происходить, в частности, при разбавлении потока отходов природной водой. В свою очередь, гексаниобат-анионы ($\text{Nb}_6\text{O}_{19}^{8-}$) в ходе дальнейшей полимеризации могут конденсироваться в более сложные структуры, например в деканиобат ($\text{Nb}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$) [18].

В сложных многокомпонентных растворах, какими являются, например, природные воды, поведение ниобия может заметно изменяться. Степень трансформации свойств зависит от состава многокомпонентной системы. Например, при наличии в ней анионов, образующих с ниобием комплексы, в том числе сульфатов либо хлоридов, равновесие между мономерными и полимерными формами ниобия сдвигается влево. Степень полимеризации снижается также с уменьшением концентрации элемента в растворе [14], [16].

В нейтральной и слабощелочной средах (природной воде) полимерные формы ниобия, обладающие высоким зарядом, имеют склонность к образованию ионных ассоциатов и сорбции. Известно, что ниобий (радиониобий) сильно сорбируется многими искусственными и природными осадками [16], [19], что предотвращает его миграцию при попадании в природные объекты. В работах И. Е. Старика было убедительно показано, что при $\text{pH} > 2$ поглощение радиониобия зернистыми материалами имеет не ионную природу, происходит коллоидная адсорбция ниобия [20]. Для его мелких коллоидных частиц характерна адгезия с осадками и взвесями с образованием крупных псевдоколлоидов, что также приводит к локализации ниобия в районе поступления в окружающую среду и предотвращению миграции».

В этих рассуждениях речь идет о начальном существовании техногенного ниобия в окружающей среде. Его дальнейшее поведение, в том числе коллоидных и псевдоколлоидных частиц и их химические трансформации, остается пока вне поля зрения.

Ниобий в окружающей среде

Поведение ряда радиоактивных элементов в объектах окружающей среды на модельных экспериментах было впервые описано в статье Е. А. Тимофеевой-Ресовской [19]. В этой работе исследование проводилось в аквариумной пресноводной экосистеме при равновесной концентрации ниобия около $2,7 \cdot 10^{-12}$ моль/л. Распределение радионуклидов между водой, грунтом и биомассой приведено в табл. 2.

Таблица 2. Распределение некоторых педотропных радионуклидов между водой, грунтом и биомассой в аквариумной пресноводной экосистеме, в % [19]

Нуклид	Вода	Грунт	Биомасса
^{95}Zr	4	77	19
^{95}Nb	0	85	15
^{137}Cs	6	90	4

Как справедливо замечает М. В. Логунов [15], в этом эксперименте метку ниобия, что следует из описания методики, вносили в систему залповым образом, то есть в точке ввода метки до усреднения его концентрация могла быть выше в разы, если не на порядки, тем самым были созданы все условия для полимеризации ниобия и последующего коллоидообразования. Позже исследованиями И. Е. Старика [20] было

на практике подтверждено образование коллоидов при концентрациях радиоактивного ниобия около 10^{-11} моль/л. Важное значение имеют и свойства воды, которая использовалась в аквариуме, в частности ее pH. Водородный показатель (pH) считается важнейшей характеристикой питьевой воды. Он отвечает за баланс щелочей и кислот в организме человека. Таким образом, от него зависит ход химических реакций и биологических процессов как в клетках, так и в экосистемах. Если в аквариуме использовалась питьевая вода, то ее pH находился в пределах от 6,5 до 8,5, но вероятнее всего использовалась вода из оз. Сунгуль, для которой в тот период данный показатель был близок к 8 [21]. Это обстоятельство может иметь важное значение с точки зрения оценки растворимости соединений ниобия, которая, как будет отмечено ниже, может заметно повышаться с ростом pH.

Из этих экспериментов следует, что для реакторного ниобия при концентрации порядка 10^{-11} моль/л в модельной природной среде его количество в растворе невелико, но при наличии биомассы можно ожидать заметного поступления Nb в растительность.

Большинство ранних работ по ниобию посвящено его сорбции из различных растворов. Vaes и Mesmer [8] указывают, что он будет присутствовать в степени окисления +5 во всем диапазоне стабильности Eh-pH воды. На основании оценочных констант стабильности из Babko et al. (1963 г.) Vaes и Mesmer (1976 г.) подсчитали, что доминирующие виды гидролиза для растворенного ниобия будут $Nb(OH)_5$ (водн.) и $Nb(OH)_6^-$ при значениях pH меньше и больше 7,4 соответственно. Однако авторы предупреждали, что эти расчеты очень приближительны.

Вагман и др. (1982 г.) перечисляют термодинамические константы для нескольких твердых веществ ниобия, таких как Nb_2O_5 , и трех его водных форм: $Nb(OH)_4^+$, $Nb(OH)_5$ (водн.) и $Nb(OH)_6^-$ ($=NbO_3^- + 3H_2O$) [9]. Однако константы, перечисленные для водных частиц ниобия, применимы только к ионной силе 1 М.

Позже, в 1990-х годах, Кулмала и Хаканен [22] изучали сорбцию ниобия в гранитных и цементных средах. Обнаруженная ими сильная сорбция в щелочных и богатых кальцием растворах противоречила предполагаемой низкой сорбции анионных ниобатов. Потенциальная роль влияния органического материала, биологических процессов, сульфидной и силикатной минералогии, а также входных факторов (например, окружающих геологических образований, производящих богатые железом грунтовые воды) на сорбцию ниобия была впоследствии оценена в

работе [23]. Однако авторы этих работ не смогли удовлетворительно объяснить наблюдаемые геохимические особенности ниобия. Ясно, что поведение ниобия в окружающей среде нуждалось в более детальном изучении. В обзоре 2003 г. [43] авторы отмечают, что в литературе практически отсутствовала информация о поведении ниобия в отложениях и водных системах в окружающей среде. Он не был включен в обзоры Ames and Rai (1978 г.) [44], Onishi et al. (1981 г.) [45] или в подборку термодинамических данных по радионуклидам Phillips et al. (1988 г.) [46].

В более поздних, довольно многочисленных работах Sheppard et al. [24]–[32] приводятся значения K_d для Nb, полученные в 7 образцах почв SKB (Швеция)¹ и в 92 канадских пробах грунта в рамках программы NTE (табл. 3). Все эти измерения проводились в лаборатории, методика приведена в работе [24].

Таблица 3. Измеренные на площадке SKB и расчетные значения K_d для Nb, л/кг

№	Площадки SKB	Тип почвы	Измеренные	Расчетные значения $K_d \pm 1$ GSD
A	АЭС Forsmark	глины ледникового происхождения	> 20 000*	9 600–210 000
B		глубокий торф	> 8 000	200 000–4 400 000
C	Ветреная электростанция Simpevarp	песок ледникового происхождения	1 700	3 500–76 000
D		глинистый сапропель	12 000	9 400–200 000
E		торф	14 000	18 000–380 000
F		глинистый сапропель	> 60 000	13 000–280 000
G	АЭС Forsmark	глины ледникового происхождения	36 000	5 500–120 000

* Концентрация в поровой воде не определена, использовали предел обнаружения ниобия.

В рамках программы NTE изучалась зависимость K_d в пробах почвы от содержания глины и pH, а также взаимодействие глина×pH [30], в результате было получено соотношение (1):

$$\log(K_d) = 2,45 + 0,0960(\text{глина}) + 0,348(\text{pH}) - 0,0159(\text{глина}) \times (\text{pH}) \quad (1)$$

со среднегеометрическим отклонением GSD = 4,7 и коэффициентом детерминации $r^2 = 0,13$.

Значения K_d для Nb, приведенные в документе МАГАТЭ в 1994 г. [52] и установленные в интервале от 160 до 2 000 л/кг, были экстраполяцией неопубликованных экспериментальных данных, в последующих материалах эти значения не воспроизводились.

¹Шведская компания по управлению ядерным топливом и отходами (Svensk Kärnbränslehantering Aktieföretag, сокращенно – SKB).

В рамках программы EMRAS использовано 3 исследования, сообщающие в общей сложности 11 значений, со средним геометрическим (GM) — $1500 \text{ л}\cdot\text{кг}^{-1}$ и $\text{GSD}=4$. Других отчетов Sheppard не обнаружил.

Использование им расчетов по соотношению (1) дало наилучшие оценочные значения K_d для Nb для почв SKB: 44 000, 940 000, 16 000, 44 000, 82 000, 61 000 и 26 000 л/кг соответственно.

Во всех этих исследованиях не приводятся химические формы ниобия, а рассматриваются сложившиеся природные многовековые комплексы в различных грунтово-почвенных образованиях. В этих исследованиях, по существу, рассматривалась экстракция естественного Nb из грунтов.

В работе [34] исследовалась сорбция ниобия на каолиновых и иллитовых минералах в растворах перхлоратов натрия и кальция. Авторы оценивали значение коэффициента массового распределения K_d , полученного в периодических сорбционных экспериментах.

Его очень высокие значения, около $100 \text{ м}^3/\text{кг}$, были получены для обоих минералов в нейтральном диапазоне pH от 6 до 8, при pH равном 5 значения были несколько ниже. В растворе NaClO_4 сорбция ниобия начинает снижаться при показателе pH выше 8. Это согласуется с увеличением доли анионных ниобатов, которые считаются слабо- или несорбирующимися.

В растворе с $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ подобного снижения не наблюдалось, вероятно, из-за влияния Ca^{2+} на состав раствора ниобия и поверхностные частицы. Была разработана модель поверхностного комплексообразования, которая применялась для расчета значений K_d и хорошо подходила для раствора NaClO_4 , а для раствора с $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ — только при pH ниже 9. Несовпадение между сильной сорбцией ниобия в растворе, содержащем кальций, при высоком pH и расчетным составом частично связано с невключением растворов ниобата кальция и соединений Ca-Nb в настоящий NEA и другие подобные термодинамические базы данных.

Лотенбах и др. [40] предположили, что $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2\cdot\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ существует в богатых кальцием водах при высоком pH. Талерико и др. [41] исследовали растворимость ниобия при различных значениях Ca^{2+} и pH, относящихся к цементно-уравновешенным растворам в диапазоне pH 9,5—13,2, и для всех этих значений они обнаружили, что концентрация растворенного Nb систематически снижается с увеличением концентрации кальция. По их мнению, твердая фаза оксида Ca-Nb, $\text{CaNb}_4\text{O}_{11}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (гохелагит) была, вероятно, наиболее устойчивой. Вместе

эти результаты позволяют прогнозировать значения растворимости Nb в воде в цементирующих средах.

В работе [34] изучили влияние кальция на сорбцию ниобия из двух четко определенных электролитных растворов на каолините и иллите как типичных продуктах выветривания слюды, так и минералах, ответственных за большую часть сорбции радионуклидов в коренных породах. Представлены результаты сорбции для области pH, характерной для гранитных сред, и к экспериментальным результатам применена модель поверхностного комплексообразования. Она дает уменьшение K_d с увеличением pH при его значениях выше 7, и результаты экспериментов в растворе NaClO_4 согласуются с моделью. Однако в растворе, содержащем кальций, сорбционные свойства минералов резко отличаются от таковых в растворах натрия. Модель не воспроизводит довольно постоянное значение K_d при увеличении pH в растворе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$. В ней для водной системы NaClO_4 основными поверхностными частицами Nb являются $\text{X_ONb}(\text{OH})_5^-$ при $\text{pH} \leq 7$ и $\text{X_ONb}(\text{OH})_6^{2-}$ при $\text{pH} > 7$. Разница между экспериментальными данными в водной системе $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ и моделью увеличивается с ростом pH.

В работе [42] растворы CaCl_2 с концентрацией $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$ и NaCl с концентрацией $0,3 \text{ моль}/\text{дм}^3$ смешивали и добавляли $\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$ для приготовления экспериментальных составов объемом 10 мл в полипропиленовых пробирках. Добавляли небольшое количество ($1 \text{ моль}/\text{дм}^3$) NaOH для доведения pH до 7—11. Содержание ниобия было бы около $10^{-7} \text{ моль}/\text{дм}^3$, если бы весь Nb_2O_5 был растворен.

Концентрации CaCl_2 составляли 0,001, 0,01 и $0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3$. Ионная сила составляла $0,3 \text{ моль}/\text{кг}$. Эксперименты проводились в перчаточном боксе в атмосфере аргона для предотвращения осаждения $\text{CaCO}_3(\text{s})$ с атмосферным CO_2 . После того как растворы уравнивались в течение 7 дней, отбирали аликвоту и фильтровали через нейлоновые фильтры $0,45 \text{ мкм}$ для удаления любых посторонних частиц.

Содержание ниобия в фильтратах измеряли с помощью ICP-MS, ELAN DRC, PerkinElmer Inc. после подкисления $0,05 \text{ моль}/\text{дм}^3$ азотной кислотой. Предел обнаружения этого метода составил $1,6 \cdot 10^{-11} \text{ моль}/\text{дм}^3$.

Результаты экспериментов показаны на рис. 1. Концентрация Nb зависит от количества кальция в диапазоне pH 7—11, что указывает на то, что он играет заметную роль в установлении равновесия и в величине растворения. Поскольку концентрация ниобия ниже растворимости

$\text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s})$, можно сделать вывод, что он превращается в более стабильную твердую фазу в присутствии Ca^{2+} , а именно — $\text{Ca}(\text{NbO}_3)_2(\text{s})$, образование которого дает отрицательную корреляцию концентраций Nb и Ca^{2+} .

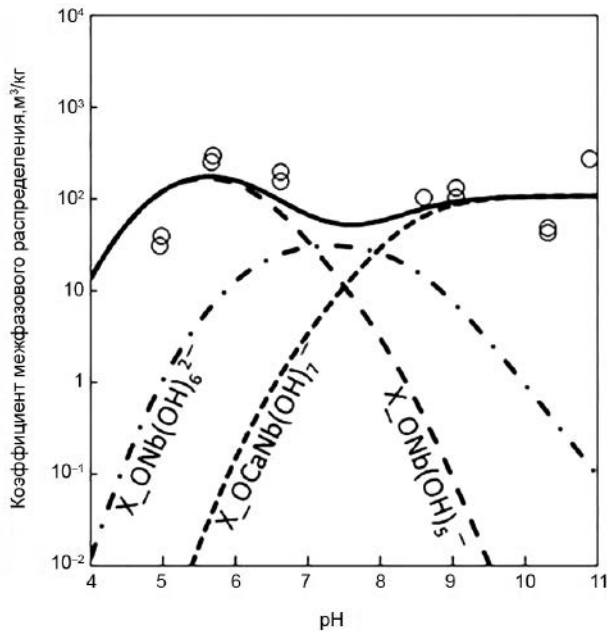
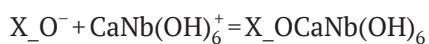


Рис. 1. Результаты сравнения экспериментальных данных [34] и расчетов по сорбции ниобия на иллите при концентрации 0,1 моль/л $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$

Результаты исследования растворимости показали образование некоторых водных частиц Ca-Nb-OH в дополнение к $\text{Nb}(\text{OH})_6^-$ и $\text{Nb}(\text{OH})_7^{2-}$. Они преобладают над $\text{Nb}(\text{OH})_7^{2-}$ в диапазоне $\text{pH} < 11$ и при концентрации Ca^{2+} , составляющей 0,1 моль/дм³, в условиях сорбционного эксперимента [34]. Модель, в которой $\text{Nb}(\text{OH})_7^{2-}$ была доминирующей водной разновидностью ниобия, по мнению авторов [42], нуждается в пересмотре. Реакция поверхностного комплексообразования, согласующаяся с этим фактом, представляет собой:



Константа равновесия этой реакции оценивается как $\log K = 8,27 \pm 0,47$ [42].

В 2022 г. была опубликована статья [2], в которой приведены новые данные, важные для ретроспективной дозиметрии населения, проживавшего в 1950-х гг. на р. Тече. В частности, было показано, что до середины этого десятилетия радиационная обстановка на ее прибрежных участках преимущественно определялась ^{95}Nb и ^{95}Zr , причем до «промывки» Кокшаровского и Метлинского прудов в октябре 1951 г. удельная активность ^{95}Nb в воде на верхнем и

среднем участках реки достигала 300 кБк/л, что могло приводить к значительному внутреннему облучению [3]. При этом мощность экспозиционной дозы, по мнению автора, в прибрежных районах верхнего участка реки отличалась сильной изменчивостью и определялась излучением ^{95}Zr , а радиационная обстановка на всем протяжении заболоченной поймы ниже Метлинского пруда характеризовалась равномерным квазипостоянным распределением и излучением ^{95}Nb [3]. Доводы автора основывались на гипотезе, что в водных потоках р. Течи значение межфазного коэффициента распределения для ^{95}Nb составляло 91 л/кг, т. е. заметно ниже всех вышеприведенных оценок, а для ^{95}Zr — 61 000 л/кг, наоборот, выше существующих показателей.

В своей работе Ю. Г. Мокров развивает гипотезу о низкой сорбируемости соединений ^{95}Nb , как присутствовавших непосредственно в ЖРО, сбрасываемых в р. Течу в начальный период работы комбината, так и образовавшихся в результате распада ^{95}Zr , накопившегося в донных отложениях, причем последний путь стал основным после октября 1951 г., когда поступления радиоактивных веществ в реку резко сократились. В этот период, по мнению автора, ^{95}Nb поступал в воду как из отложений Верхний Течи, так и из Асановских болот, где были аккумулированы радиоактивные вещества после промывки Кокшаровского и Метлинского прудов. Растворенные в воде соединения ниобия могли играть определенную роль в формировании дозы внутреннего облучения населения, живущего по берегам реки.

В самом деле, при характерной в 1949—1952 гг. длительности облучения урана в реакторе (менее 150 сут) и времени его выдержки до радиохимической переработки (30—60 сут), вклад ^{95}Zr и ^{95}Nb в суммарную активность всех осколков деления в образующихся ЖРО становится преобладающим (более 35%) [35], [36]. В соответствии с этим их влияние на формирование доз облучения населения должно, безусловно, учитываться. В этих же работах указывается, что вклад двух данных радионуклидов в активность ЖРО, сбрасываемых в р. Теча, составлял от 40 до 90%. Вопрос только в его соотношении отдельно для ^{95}Zr и ^{95}Nb , которое во многом определяется величинами коэффициентов межфазного распределения K_d . Согласно последним документам МАГАТЭ [37], рекомендуемые значения K_d заметно отличаются от тех, которые рассматриваются в работах Ю. Г. Мокрова, табл. 4.

Таблица 4. Сравнение значений K_d в пресноводных водоемах в работе Ю. Г. Мокрова и в публикации МАГАТЭ, м³/кг

Нук-лид	В работе Ю. Г. Мокрова	TRS № 472, IAEA, 2010			
		Число исследований	Среднее геом. значение	Мин.	Макс.
⁹⁵ Zr	61	–	1*	1	10
⁹⁵ Nb	0,091	–	–	–	–
¹⁰³ Ru	37	74	32	11	93
¹⁰⁶ Ru	37	–	–	–	–
¹³⁷ Cs	27	907	16,8	0,37	520
¹⁴¹ Ce	37	15	220	42	1200
¹⁴⁴ Ce	37	–	–	–	–

* Рекомендуемое для использования в моделях.

Вместе с тем количества исследований, нацеленных на определение значений коэффициентов межфазного распределения K_d для ⁹⁵Zr и ⁹⁵Nb, все еще недостаточно.

В подкрепление своей гипотезы Ю. Г. Мокров проводит сравнение экспериментальных значений гамма- и бета-активностей проб воды [3], отобранных в разные периоды 1952 г., а в работе [4] — сопоставление этих показателей для донных отложений р. Теча.

Анализируя результаты радиометрических измерений проб, содержащих бета-излучающие нуклиды, автор справедливо предупреждает о возможных систематических ошибках, связанных как с составом пробы, ее приготовлением, так и с измерениями, поскольку используемые в тот период времени методики допускали широкий коридор вариаций для итогового результата, образуемый за счет различных гипотез. Ю. Г. Мокров рассматривает лишь один сценарий, показывая, что сделанные им предположения более или менее удовлетворительно согласуются с результатами разных измерений.

Кроме того, на высокую миграционную способность соединений ⁹⁵Nb в почве указывает, по мнению Ю. Г. Мокрова, наличие высоких уровней загрязнения глубинных горизонтов (–0,5 м) в течение примерно 1 года после выпадений в прибрежной зоне р. Теча [38]. Сомнений в том, что это именно так, много, но отдаленность во времени не позволяет достоверно описать возможные сценарии происходящих событий и, следовательно, аргументировано исключить предложенную гипотезу. Обратим лишь внимание на данные документа МАГАТЭ TRS № 472 [37], в котором приводятся значения K_d для Zr и Nb в системе: почва — твердая и жидкая фаза, (табл. 5). Из них видно, что сорбционные свойства ниобия выше, чем у циркония. Это находится в

противоречии с гипотезой, что Nb легче других элементов проникает с дождевыми осадками в нижние горизонты почвы.

Таблица 5. Статистические параметры значений для коэффициентов межфазного распределения K_d в почве [37]

Элемент	Число проб	K_d , м ³ /кг			GSD	μ	σ
		GM	Мин.	Макс.			
Nb	11	1,5	0,16	8,4	3,7	0,41	1,31
Zr	11	0,41	0,002	10	21	–0,89	3,04

Возвращаясь к гипотезе Ю. Г. Мокрова, в первую очередь необходимо объяснить столь заметную разницу в значениях K_d в поверхностных водоемах для ⁹⁵Zr и ⁹⁵Nb (табл. 4). Автор в своем исследовании ссылается на три работы предшественников, якобы обративших внимание на низкую сорбционную способность ⁹⁵Nb. Правда, следует заметить, что все эти три работы не являются экспериментальными. Последний по времени (1984 г.) нормативно-технический документ стран — членов СЭВ и СФРЮ [47] заимствовал равновесное значение коэффициента межфазового распределения $K_d=91$ л/кг для ⁹⁵Nb в пресной воде из документа МАГАТЭ [48] 1982 г., который, в свою очередь, использовал статью Booth R. S. из монографии [49]. Эта работа, посвященная моделированию миграционных процессов, опиралась на отчет Ок-Риджской национальной лаборатории [50], но и он не был посвящен экспериментальным работам, а значение некоторых параметров в нем взяты из других публикаций. В частности, значение K_d для ⁹⁵Nb в пресной воде автор (Booth R. S.) взял из неопубликованного доклада [51]. Характерно, что в последующих документах МАГАТЭ (хотя прошло уже более 40 лет) значение K_d для ⁹⁵Nb в пресной воде не приводится, по-видимому, по причине отсутствия надежного первоисточника для его получения. Это обстоятельство — отсутствие экспериментального подтверждения низкой сорбируемости ⁹⁵Nb в почвах правобережья р. Теча — основной недостаток выдвинутой гипотезы.

Тем не менее и гипотеза, и приведенный автором анализ ранних измерений гамма- и бета-активностей проб воды и донных отложений из р. Теча заслуживают самого серьезного отношения. Выполненные Ю. Г. Мокровым расчетно-аналитические исследования по изучению состава гамма-излучающих нуклидов, определявших радиационную обстановку в речной пойме в 1951–1952 гг., имеют несомненное научное значение и могут служить подспорьем

при анализе поведения ниобия в первый год его поступления в наземную биосферу, например, с подземными водами.

Косвенную информацию о сравнительной мобильности ^{95}Zr и ^{95}Nb в пресноводных водоемах можно извлечь из коэффициентов накопления этих радионуклидов в водных видах биоты. Широко распространенный в европейских странах код ERICA [54] и американский код RESRAD [55], предназначенные для оценки дозовых нагрузок на референтные виды биоты и человека, дают несколько противоречивые данные об отношениях их концентраций в воде (табл. 6).

Таблица 6. Отношение концентраций ^{95}Zr и ^{95}Nb в разных видах биоты, обитающих в пресноводных водоемах, к концентрации в воде (CR) в кодах ERICA и RESRAD

Вид биоты	Нуклид	CR, л/кг живого веса		
		ERICA		RESRAD
		Версия 2017 г.	Версия 2023 г.	
Элодея канадская	^{95}Nb	3800	3760	
	^{95}Zr	99	97	
Дрейссена речная	^{95}Nb	960	820	100
	^{95}Zr	960	820	6,7
Щука	^{95}Nb	32	35	300
	^{95}Zr	930	1263	300

Следует отметить, что донные отложения, аккумулирующие из воды радионуклиды, могут иметь заметное влияние на накопление ^{95}Zr и ^{95}Nb в биоте. Первое, что бросается в глаза, — это противоречивость данных, используемых в кодах. Как видно из представленных в табл. 6. коэффициентов (код ERICA), растительность в водоеме лучше накапливает ниобий. Для речной дрейссены, живущей в придонном слое, эти показатели идентичны, а для хищной рыбы уже характерно преимущественное накопление циркония. Интересно, что в документе МАГАТЭ TRS № 472 [37] CR по ^{95}Zr и для хищной, и для мирной рыбы равен 95 л/кг живого веса, т. е. на порядок величины ниже, чем в коде ERICA, и в 3 раза меньше, чем в коде RESRAD.

Например, при поступлении материнского ^{95}Zr с подземными водами в наземную биосферу следует учитывать, что для этого элемента характерна повышенная химическая активность, обусловленная строением его электронных оболочек. Для атомов циркония свойственно стремление присоединить к себе как можно больше других ионов; если таковых в растворе недостаточно, то ионы циркония соединяются

между собой и происходит полимеризация. При распаде локализованного в почве или в донных отложениях четырехвалентного ^{95}Zr появляется пятивалентный $^{95\text{m}}\text{Nb}$, возможно, в мономерном, не склонном к сорбции состоянии. Однако такая возможность будет сильно обусловлена свойствами той среды, в которую попадет цирконий.

Переход ниобия в пищевую продукцию

Не много сведений можно почерпнуть из литературы и относительно миграции ниобия по пищевым цепочкам, и по содержанию его изотопов в пищевой продукции.

По переходу ниобия в растительность удалось найти только одно тепличное исследование, проведенное Тайлером и Олссоном в Швеции с *Arostis capillaris* (злаковое кормовое растение) [39]. Зарегистрированные CR для Nb составляли от 0,38 до 1,2 для листьев и от 0,005 до 0,04 — для корней и побегов соответственно.

В компьютерные коды необходимо закладывать значения всех встречающихся в расчетах коэффициентов перехода радионуклидов по трофическим цепочкам. Известный американский код для расчета дозовых нагрузок на живые организмы RESRAD, естественно, включает в себя и коэффициенты для ниобия в стабильной среде, когда основные компоненты, и в том числе его соединения, находятся, можно сказать, в гомеостазе. Для ниобия в данном коде приводятся значения только тех коэффициентов, которые необходимы для оценки доз облучения человека (табл. 7).

Таблица 7. Коэффициенты перехода ниобия в пищевую продукцию [55]

Наименование параметра	Продукция	Среднее значение
Коэффициент накопления, F_v , б/р	все растения	$1,0 \cdot 10^{-2}$
Переход из диеты в молоко, сут/л	коровье молоко	$2,0 \cdot 10^{-6}$
Переход из диеты в мясо, сут/кг	говядина	$3,0 \cdot 10^{-7}$
Переход в мышцы рыбы из пресноводного водоема, л/кг	мясо рыбы	$3,0 \cdot 10^{+2}$

Они не меняются уже более 30 лет и носят скорее ориентировочный характер. Ведь часто в решении подобных задач по анализу дозовых нагрузок от совокупности радионуклидов достаточно лишь показать низкую значимость отдельных из них, и в этом случае количественная оценка и ее неопределенность имеют второстепенное значение.

При подготовке кода ASTRAL во французском Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire

(IRSN) [56] для определения перехода ниобия из почвы в растения были использованы коэффициенты накопления, взятые из внутреннего отчета [57] табл. 8.

Таблица 8. Коэффициенты накопления в системе «почва – растительность» для ниобия [57]

Листовые овощи	Корнеплод	Зерновые	Корм. травы
$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$

Большая работа была проделана авторами при подготовке технического документа МАГАТЭ TRS №472 [37] в отношении ряда радионуклидов, редко попадающих в объектив ученых. Ниже приводится выборка коэффициентов по переходу ниобия в различные пищевые продукты (табл. 9).

Таблица 9. Коэффициенты перехода (накопления) ниобия из почвы или диеты в пищевую продукцию [37]

Наименование параметра	Продукция	Число иссл.	Среднее	Мин.	Макс.
Коэффициент накопления: почва – растение, F_v (Бк/кг свеж. вес)/ (Бк/кг сух. вес почвы)	злаки, зерно	2	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	листовые овощи	2	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	не листовые овощи	1	$8,0 \cdot 10^{-3}$	–	–
	корнеплоды	2	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	клубни	1	$4,0 \cdot 10^{-3}$	–	–
	пастбищная трава	1	$2,0 \cdot 10^{-2}$	–	–
Переход из диеты в молоко, сут/л	козье	1	$6,4 \cdot 10^{-6}$	–	–
	коровье	1	$4,1 \cdot 10^{-7}$	–	–
Переход из диеты в молоко, кг/л	козье	1	$1,9 \cdot 10^{-5}$	–	–
	коровье	1	$1,0 \cdot 10^{-5}$	–	–
Переход из диеты в мясо, сут/кг	говядина	1	$2,6 \cdot 10^{-7}$	–	–
	козлятина	1	$6,5 \cdot 10^{-5}$	–	–
	курятина	1	$3,0 \cdot 10^{-4}$	–	–
Переход из диеты в яйца, сут/кг	куриные	1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	–	–

Во всех этих случаях под почвой подразумевается любой ее тип (консервативный вариант). Как нетрудно видеть, информация о коэффициентах накопления и перехода, собранная к настоящему времени, минимальна, она не конкретизирована для характерных типов грунта и параметров, описывающих сложную почвенную систему.

Все это говорит о том, что при разработке конкретных проектов и при обосновании

долговременной радиационной безопасности возникнет необходимость проведения целой серии экспериментов, направленных на понимание миграционных свойств изотопов ниобия.

Обсуждение

Как можно видеть даже из приведенного обзора небольшого числа научных публикаций по ниобию и его поведению в окружающей среде, и сегодня мы знаем об этом элементе крайне мало. Также не много известно о нем в первые недели его поступления в природную среду, о долговременном притоке и накоплении в объектах окружающей среды можно судить только исходя из существования его форм, характерных для стабильного изотопа и о которых упоминалось в начале данной работы. Этого явно недостаточно для разработки моделей по его миграции.

Краткий обзор исследований по миграции изотопов ниобия и циркония в объектах окружающей среды и продуктах питания человека показал существенную неопределенность в значениях коэффициентов перехода между звеньями трофических цепочек даже при разовом поступлении этих нуклидов в воду или в плодородный слой почвы. С учетом всех факторов, влияющих на оценку дозовых нагрузок на человека, эта неопределенность может достигать трех порядков величины.

Что же касается обоснования радиационной безопасности ПЗРО, когда с большой вероятностью загрязнение природных сред будет хотя и небольшим, но хроническим в течение тысяч и даже десятков тысяч лет, то неопределенности в оценках дозовых нагрузок могут даже возрасти.

Такое положение дел диктует необходимость более пристального внимания к изучению миграционных параметров циркония и ниобия и постановке специальных экспериментальных работ в районах расположения тех ПЗРО, в которых выход этих нуклидов ожидается с наибольшей вероятностью.

Литература

1. Мокров Ю. Г., Мокров К. Ю., Кизуб П. А., Блохин П. А., Сошников В. М. Изучение параметров источника гамма-излучения в районе Метлинского пруда на реке Тече. Часть 1. Постановка задачи и предварительные варианты расчеты // Вопросы радиационной безопасности. 2022. № 3 (107). С. 28–41.
2. Мокров Ю. Г. Изучение параметров источника гамма-излучения в районе Метлинского пруда на реке Тече. Часть 2. Обоснование радионуклидного

- состава источника // Вопросы радиационной безопасности. 2022. № 4 (108). С. 39–57.
3. Мокров Ю. Г. Поведение ниобия-95 в водах реки Течи // Вопросы радиационной безопасности. 2023. № 2 (110). С. 33–46.
4. Мокров Ю. Г. Распределение циркония-95 в донных отложениях реки Течи в 1952–1955 годах // Вопросы радиационной безопасности. 2023. № 4 (112). С. 55–68.
5. Антропова З. Г., Белова Е. И., Дибобес И. К. и др. Итоги изучения и опыт ликвидации последствий аварийного загрязнения территории продуктами деления урана / Под ред. А. И. Бурназяна. М-во здравоохранения СССР. — М. : Энергоатомиздат, 1990. 143 с.
6. Панченко С. В. Уровни радиоактивного загрязнения городской среды при аварии на Чернобыльской АЭС (на примере г. Припять) : Препринт № IBRAE-2006-02. — М. : ИБРАЭ РАН, 2006. 68 с.
7. Shabalin I. L. Niobium. In book: Ultra-High Temperature Materials I. 2014. Pp. 531–607. DOI: 10.1007/978-94-007-7587-9_8.
8. Baes C. F., Mesmer R. E. The Hydrolysis of Cations. — Wiley, 1976. 489 p.
9. Wagman D. D. et al. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1982. 11 Suppl. 2.
10. Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling. Prepared by D. E. Robertson, D. A. Cataldo, B. A. Napier, K. M. Krupka, L. B. Sasser. NUREG/CR-6825, PNNL-14321. U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research Washington, DC 20555-0001. 2003.
11. Rhodes D. W. The Effect of pH on the Uptake of Radioactive Isotopes from Solution by a Soil // Soil Sci. Soc. Am. Proc. 1957. Vol. 21. P. 389–392.
12. Лапицкий А. В., Пчелкин В. А. Изучение продуктов растворимости ниобата с двухвалентными катионами // Вестник Московского университета. 1956. Вып. 11. № 5. С. 69–74.
13. Лапицкий А. В. Исследование ниобатов и танталатов: дисс... докт. хим. наук. — Москва, 1956. 361 с.
14. Пачаджанов Д. Н. Основные черты геохимии ниобия и тантала в осадочном процессе. — Душанбе : Дониш, 1975. 204 с.
15. Логунов М. В. Комментарии к статье Ю. Г. Мокрова «Поведение ниобия-95 в водах реки Течи» // Вопросы радиационной безопасности. 2023. № 2 (110). С. 78–79.
16. Химия долгоживущих осколочных элементов / Под ред. акад. А. В. Николаева. — М. : Атомиздат, 1970. 328 с.
17. Месяц С. П., Остапенко С. П. Оценка содержания и форм состояния ниобия в сточных водах переработки редкометалльных руд Ловозерского массива с целью обоснования способа очистки // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2014. № S4-13. С. 20–28.
18. Абрамов П. А., Соколов М. Н. Координационная химия полиниобатов и танталатов // Координационная химия. 2017. Т. 43. № 7. С. 387–398. DOI: 10.7868/S0132344X17070015.
19. Тимофеева-Ресовская Е. А. Распространение радиоизотопов по основным компонентам пресноводных водоемов. (Труды Института биологии / Акад. наук СССР. Уральский филиал; Вып. 30). — Свердловск : [б. и.], 1963. 78 с.
20. Старик И. Е. Основы радиохимии. — Л. : Наука, 1969. 648 с.
21. Кулик И. В., Чураков А. А. Основные черты гидрохимического режима некоторых озер северной части Челябинской области // Вестник рыбохозяйственной науки. 2016. Т. 3. № 4 (12). С. 81–93.
22. Kulmala S., Hakanen M. The Solubility of Zr, Nb and Ni in Groundwater and Concrete Water and Sorption on Crushed Rock and Cement. Report YJT-93-21, Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Helsinki, 1993.
23. Åström M. E., Peltola P., Viratsalo J. J., Kotilainen A. T., Salminen R. Niobium in boreal streams and sediments // Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis. 2008. Vol. 8. No. 2. Pp. 139–148. DOI: 10.1144/1467-7873/07-155.
24. Shepard S., Long J., Sanipelli B. Solid/liquid partition coefficients (Kd) for selected soils and sediments at Forstmark and Laxemark-Simpevarp. SKB Rapport R-09-27, 2009.
25. Sheppard S. C., Sheppard M. I., Tait J. C., Sanipelli B. L. Revision and meta-analysis of selected biosphere parameter values for chlorine, iodine, neptunium, radium, radon and uranium // Journal of Environmental Radioactivity. 2006. Vol. 89 : Iss. 2. Pp. 115–137. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2006.03.003.
26. Sheppard M. I. The Soil Submodel, SCEMR1, for the Assessment of Canada's Nuclear Fuel Waste Management Concept. Report AECL-9577, COG-91-194. Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba, 1992.
27. Zach R., Amiro B. D., Bird G. A., Macdonald C. R., Sheppard M. I., Sheppard S. C., Szekely J. G. The disposal of Canada's nuclear fuel waste: a study of post closure safety of in-room emplacement of used CANDU fuel in copper containers in permeable plutonic rock // In: Biosphere Model, vol. 4. Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba (Report AECL-11494-4, COG-95-552-4). 1996.

28. Sheppard M. I., Thibault D. H., Smith P. A., Hawkins J. L. Volatilization: a soil degassing coefficient for iodine // *Journal of Environmental Radioactivity*. 1994. Vol. 25. Iss. 3. Pp. 189–203. DOI: 10.1016/0265-931X(94)90072-8.
29. Garland T. R., Cataldo D. A., Fellows R. J., Wildung R. E. Environmental Behaviour of Inorganic Anions. Report, PNL-6100-Part 2. Battelle Pacific Northwest Laboratory, 15–16. 1987.
30. Thibault D. H., Sheppard M. I., Smith P. A. A critical compilation and review of default soil solid/liquid partition coefficients, Kd, for use in environmental assessments. Atomic Energy of Canada Limited, AECL-10125. 1990.
31. Sheppard S. C., Evenden W. G. The assumption of linearity in soil and plant concentration ratios: an experimental evaluation // *Journal of Environmental Radioactivity*. 1988. Vol. 7. Pp. 211–247.
32. Sheppard M. I., Hawkins J. L., Smith P. A. Linearity of iodine sorption and sorption capacities for seven soils // *Journal of Environmental Quality*. 1996. Vol. 25. Iss. 5. Pp. 1261–1267.
33. Пеков И. В. Минералогия литофильных редких элементов: ниобий и тантал. — М., 2012.
34. Ervanne H., Hakanen M., Lehto J. Modelling of niobium sorption on clay minerals in sodium and calcium perchlorate solutions // *Radiochim. Acta*. 2014. Vol. 102. No. 9. Pp. 839–847. DOI: 10.1515/ract-2013-2165.
35. Глаголенко Ю. В., Дрожко Е. Г., Мокров Ю. Г. и др. Методика реконструкции радионуклидного состава и активности осколков деления, накапливающихся в облучённом уране на момент его радиохимической переработки на заводе «Б» ПО «Маяк» в начале 1950-х гг. // *Вопросы радиационной безопасности*. 2008. № S. С. 35–51.
36. Глаголенко Ю. В., Дрожко Е. Г., Мокров Ю. Г. и др. Восстановление параметров источника сбросов жидких радиоактивных отходов радиохимического производства в р. Течу. Сообщение 1. Разработка методики и основные результаты // *Вопросы радиационной безопасности*. 2008. № S. С. 76–91.
37. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. Technical Report Series № 472. Vienna, IAEA, 2010.
38. Мокров Ю. Г. Радиоактивное загрязнение прибрежных участков в результате уноса водного аэрозоля с акватории реки Течи // *Вопросы радиационной безопасности*. 2023. № 4 (112). С. 69–81.
39. Tyler G., Olsson T. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming // *Plant and Soil*. 2001. Vol. 230. No. 2. Pp. 307–321.
40. Lothenbach B., Ochs M., Wanner H., Yui M. Thermodynamic Data for the Speciation and Solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in Aqueous Solution. Report TN8400 99-011. Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC), 1999.
41. Talerico C., Ochs M., Giffaut E. Solubility of niobium(V) under cementitious conditions: importance of calcium niobate // *Mat. Res. Soc. Symp. proc.* 2004. Vol. 824. Pp. 443.
42. Yamaguchi T., Ohira S., Hemmi K. et al. Consideration on modeling of Nb sorption onto clay minerals // *Radiochim. Acta*. 2020. Vol. 108. No. 11. Pp. 873–877. DOI: 10.1515/ract-2020-0006.
43. Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling. Prepared by D. E. Robertson, D. A. Cataldo, B. A. Napier, K. M. Krupka, L. B. Sasser. NUREG/CR-6825. PNNL-14321. Pacific Northwest National Laboratory Richland, WA 99352, 2003.
44. Ames L. L., Rai D. Radionuclide Interactions with Soil and Rock media. Volume 1: Processes Influencing Radionuclide Mobility and Retention, Element Chemistry and Geochemistry, and Conclusions and Evaluations. EPA 520/6-78-007-a, U.S. Environmental Protection Agency, Las Vegas, 1978.
45. Onishi Y., Serne R. J., Arnold E. M. et al. Critical Review: Radionuclide Transport, Sediment Transport, and Water Quality Mathematical Modeling; and Radionuclide Adsorption/Desorption Mechanisms. NUREG/CR-1322 (PNL-2901) prepared for the U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C. by Pacific Northwest Laboratory, Richland, 1981.
46. Phillips S. L., Hale F. V., Silvester L. F., Siegel M. D. Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation. NUREG/CR-4864. U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, 1988.
47. Общие положения безопасности АЭС. Методы расчета распределения радиоактивных веществ с АЭС и облучение окружающего населения. Нормативно-технический документ стран-членов СЭВ и СФРЮ 38.220.56–84. — М. : Энергоатомиздат, 1984.
48. Generic models and parameters for assessing the environmental transfer of radionuclides from routine releases. Exposure of critical groups. Safety Series No. 57. Procedure and Data. Vienna, IAEA, 1982.
49. Booth R. S. A systems analysis model for calculation radionuclide transport between receiving waters and bottom sediments. In: Miller M. W., Stannard J. N. (eds). Environmental toxicity of aquatic radionuclides: models and mechanisms. — Ann Arbor, Ann Arbor Science, 1976. Pp. 133–164.
50. Booth R. S. A systems analysis model for calculation radionuclide transport between receiving waters and bottom sediments. ORNL-TM-4751. 1975.

51. Lerman A. Transport of Radionuclide in Sediments. Proc. Third Natl. Symp. Radioecology. 1971. Vol. 2. May 10–12, 1971, Oak Ridge, Tennessee, CONF-710501-P2, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, Virginia. Pp. 936–944.
52. Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments. Atomic Energy Agency (IAEA) Technical Report Series no. 364. Vienna, IAEA, 1994.
53. Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments. Технический отчет МАГАТЭ № 1616. IAEA, Vienna, 2009. 616 с.
54. ERICA — URL: <http://www.project.facilia.se/erica/download.html> (дата обращения: 20.12.2023).
55. RESRAD-BIOTA: A tool for implementing a graded approach to biota dose evaluation. ISCORS Technical Report 2004-02; DOE/EH-0676. National Technical Information Service, Springfield, VA. The Office of Health, Safety and Security: DOE/EH-0676. — URL: <http://homer.ornl.gov/sesa/environment/bdac/resrad.html> (дата обращения: 20.12.2023).
56. Calmon Ph., Mourlon C. ASTRAL V2.2: A new version to better assess post-accidental situations // Radioprotection. 2005. Suppl. 1. Vol. 40. Pp. S839–S844. DOI: 10.1051/radiopro:2005s1-123.
57. Metivier J. M., Bénédicti J. C. Recueil de données de paramètres radioécologiques: le facteur de transfert racinaire standard. DPEI/SERE 93/068-1993.

Информация об авторе

Панченко Сергей Владимирович, старший научный сотрудник, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН (115191, Москва, Большая Тульская ул., д. 52), e-mail: panch@ibrae.ac.ru.

Библиографическое описание статьи

Панченко С. В. Ниобий в проблеме обеспечения долговременной радиационной безопасности // Радиоактивные отходы. 2024. № 2 (27). С. 80–94. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-2-80-94.

NIOBIUM AND THE LONG-TERM RADIATION SAFETY

Panchenko S. V.

Nuclear Safety Institute of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Article received on February 14, 2024

The article provides a general overview discussing niobium and partially zirconium isotopes and their behavior in experimental and natural environments. In terms of weight, zirconium and niobium isotopes account for a quite tangible fraction of radioactive waste streams generated by nuclear industry. As it comes to natural environments, the behavior of substances containing these isotopes has been poorly studied even over the initial period of their one-time intake. Moreover, their chronic long-term intake over hundreds and thousands of years hasn't been basically studied at all, which raises certain difficulties when demonstrating the long-term safety of radioactive waste disposal. This overview also evaluates the experimental studies focused on niobium behavior in natural environments, as well as some individual hypotheses about its potential behavior. The paper evidences that new experimental studies should be launched to support the forecasts regarding niobium isotope impacts on various types of biota, including human.

Keywords: niobium isotopes, radioactive waste, transport, interphase distribution coefficients, accumulation rates, models.

References

1. Mokrov Yu. G., Mokrov K. Yu., Kizub P. A., Blokhin P. A., Soshnikov V. M. Izucheniye parametrov istochnika gamma-izlucheniya v rayone Metlinskogo pruda na reke Teche. Chast' 1. Postanovka zadachi i predvaritel'nyye variantnyye raschoty [Characterization of gamma-ray source-term in the vicinity of metlinsky pond at the techa river. Part 1. Statement of the problem and preliminary variant calculations]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2022, no. 3 (107), pp. 28–41.

2. Mokrov Yu. G. Izucheniye parametrov istochnika gamma-izlucheniya v rayone Metlinskogo pruda na reke Teche. Chast' 2. Obosnovaniye radionuklidnogo sostava istochnika [Characterization of gamma-ray source-term in the vicinity of Metlinsky Pond at the Techa River. Part 2. Study of radionuclide composition of the source]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2022, no. 4 (108), pp. 39–57.
3. Mokrov Yu. G. Povedeniye niobiya-95 v vodakh reki Techii [Behavior of niobium-95 in the Techa River]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2023, no. 2 (110), pp. 33–46.
4. Mokrov Yu. G. Raspredeleniye tsirkoniya-95 v donnykh otlozheniyakh reki Techii v 1952–1955 godakh [Distribution of zirconium-95 in the bottom sediments of the Techa River in 1952–1955]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2023, no. 4 (112), pp. 55–68.
5. Antropova Z. G., Belova E. I., Dibobes I. K. et al. *Itoги izucheniya i opyt likvidatsii posledstviy avariynogo zagryazneniya territorii produktami deleniya urana* [Eliminating the consequences of an emergency site contamination with uranium fission products: findings and practical experience]. Edt. by A. I. Burnazyan; Ministry of Health of the USSR. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1990. 143 p.
6. Panchenko S. V. *Urovni radioaktivnogo zagryazneniya gorodskoy srede pri avarii na Chernobyl'skoy AES (na primere g. Pripyat')* [Radioactive contamination of urban environment during Chernobyl NPP accident (case study of Pripyat)]. Preprint No. IBRAE-2006-02. Moscow, Nuclear Safety Institute of RAS Publ., 2006, 68 p.
7. Shabalina I. L. *Niobium*. In book: *Ultra-High Temperature Materials I*. 2014. Pp. 531–607. DOI: 10.1007/978-94-007-7587-9_8.
8. Baes C. F., Mesmer R. E. *The Hydrolysis of Cations*. — Wiley, 1976. 489 p.
9. Wagman D. D. et al. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties. Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1982, 11 Suppl. 2.
10. Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling. Prepared by D. E. Robertson, D. A. Cataldo, B. A. Napier, K. M. Krupka, L. B. Sasser. NUREG/CR-6825, PNNL-14321. U.S. Nuclear Regulatory Commission Office of Nuclear Regulatory Research Washington, DC 20555-0001. 2003.
11. Rhodes D. W. The Effect of pH on the Uptake of Radioactive Isotopes from Solution by a Soil. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1957, vol. 21, pp. 389–392.
12. Lapitskiy A. V., Pchelkin V. A. Izucheniye produktov rastvorimosti niobata s dvukhvalentnymi kationami [Solubility products of niobate with divalent cations]. *Vestnik Moskovskogo universiteta — Bulletin of Moscow University*, 1956, iss. 11, no. 5, pp. 69–74.
13. Lapitskiy A. V. *Issledovaniye niobatoy i tantalatoy* [Research on niobates and tantalates]. Dr. chem. sci. diss. Moscow, 1956. 361 p.
14. Pachadzhyanov D. N. *Osnovnyye cherty geokhimii niobiya i tantala v osadochnom protsesse* [Main geochemical features of niobium and tantalum in the sedimentary process]. Dushanbe, Donish Publ., 1975. 204 p.
15. Logunov M. V. Kommentarii k stat'ye Yu. G. Mokrova "Povedeniye niobiya-95 v vodakh reki Techii" [Comments on the article by Yu. G. Mokrova Behavior of niobium-95 in the waters of the Techa River]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2023, no. 2 (110), pp. 78–79.
16. *Khimiya dolgozhivushchikh oskolochnykh elementov* [Chemistry of long-lived fragmentation elements]. Edt. by Member of RAS A. V. Nikolaev. Moscow, Atomizdat Publ., 1970. 328 p.
17. Mesyats S. P., Ostapenko S. P. Otsenka sodержaniya i form sostoyaniya niobiya v stochnykh vodakh pererabotki redkometal'nykh rud Lovozerskogo massiva s tsel'yu obosnovaniya sposoba ochistki [Assessment focused on niobium content and forms in the wastewaters from the processing of rare metal ores of the Lovozero massif supporting the feasibility study of the treatment method]. *Gornyi informatsionno-analiticheskii byulleten' (nauchno-tekhnicheskii zhurnal) — Mining informational and analytical bulletin (scientific and technical journal)*, 2014, no. S4-13, pp. 20–28.
18. Abramov P. A., Sokolov M. N. Koordinatsionnaya khimiya poliniobatoy i tantalatoy [Coordination chemistry of polyniobates and tantalates]. *Koordinatsionnaya khimiya — Coordination chemistry*, 2017, vol. 43, no. 7, pp. 387–398. DOI: 10.7868/S0132344X17070015.
19. Timofeeva-Resovskaya E. A. Rasprostraneniye radioizotopov po osnovnym komponentam presnovodnykh vodoyemov [Distribution of radioisotopes among the main components of freshwater bodies]. *Proceedings of the Institute of Biology. USSR Academy of Sciences. Ural Branch*, Issue 30. Sverdlovsk, 1963. 78 p.
20. Starik I. E. *Osnovy radiokhimii* [Fundamentals of radiochemistry]. Leningrad, Nauka Publ., 1969. 648 p.
21. Kulik I. V., Churakov A. A. Osnovnyye cherty gidrokhimicheskogo rezhima nekotorykh ozer severnoy chasti Chelyabinskoy oblasti [Main features of the hydrochemical mode inherent in some lakes in the northern part of the Chelyabinsk region]. *Vestnik rybokhozyaistvennoy nauki — Bulletin of Fishery Science*, 2016, vol. 3, no. 4 (12), pp. 81–93.
22. Kulmala S., Hakanen M. *The Solubility of Zr, Nb and Ni in Groundwater and Concrete Water and Sorption on Crushed Rock and Cement*. Report YJT-93-21,

- Nuclear Waste Commission of Finnish Power Companies, Helsinki, 1993.
23. Åström M. E., Peltola P., Viratsalo J. J., Kotilainen A. T., Salminen R. Niobium in boreal streams and sediments. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 2008, vol. 8, no. 2, pp. 139–148. DOI: 10.1144/1467-7873/07-155.
24. Shepard S., Long J., Sanipelli B. *Solid/liquid partition coefficients (K_d) for selected soils and sediments at Forstmark and Laxemark-Simpevarp*. SKB Rapport R-09-27, 2009.
25. Sheppard S. C., Sheppard M. I., Tait J. C., Sanipelli B. L. Revision and meta-analysis of selected biosphere parameter values for chlorine, iodine, neptunium, radium, radon and uranium. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2006, vol. 89, iss. 2, pp. 115–137. DOI: 10.1016/j.jenvrad.2006.03.003.
26. Sheppard M. I. *The Soil Submodel, SCEMR1, for the Assessment of Canada's Nuclear Fuel Waste Management Concept*. Report AECL-9577, COG-91-194. Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba, 1992.
27. Zach R., Amiro B. D., Bird G. A., Macdonald C. R., Sheppard M. I., Sheppard S. C., Szekely J. G. *The disposal of Canada's nuclear fuel waste: a study of post closure safety of in-room emplacement of used CANDU fuel in copper containers in permeable plutonic rock*. In: Biosphere Model, vol. 4. Atomic Energy of Canada Limited, Pinawa, Manitoba (Report AECL-11494-4, COG-95-552-4). 1996.
28. Sheppard M. I., Thibault D. H., Smith P. A., Hawkins J. L. Volatilization: a soil degassing coefficient for iodine. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1994, vol. 25, iss. 3, pp. 189–203. DOI: 10.1016/0265-931X(94)90072-8.
29. Garland T. R., Cataldo D. A., Fellows R. J., Wildung R. E. *Environmental Behaviour of Inorganic Anions*. Report, PNL-6100-Part 2. Battelle Pacific Northwest Laboratory, 15–16. 1987.
30. Thibault D. H., Sheppard M. I., Smith P. A. *A critical compilation and review of default soil solid/liquid partition coefficients, K_d , for use in environmental assessments*. Atomic Energy of Canada Limited, AECL-10125. 1990.
31. Sheppard S. C., Evenden W. G. The assumption of linearity in soil and plant concentration ratios: an experimental evaluation. *Journal of Environmental Radioactivity*, 1988, vol. 7, pp. 211–247.
32. Sheppard M. I., Hawkins J. L., Smith P. A. Linearity of iodine sorption and sorption capacities for seven soils. *Journal of Environmental Quality*, 1996, vol. 25, iss. 5, pp. 1261–1267.
33. Pekov I. V. *Mineralogiya litofil'nykh redkikh elementov: niobiy i tantal* [Mineralogy of lithophile rare elements: niobium and tantalum]. Moscow, 2012.
34. Ervanne H., Hakanen M., Lehto J. Modelling of niobium sorption on clay minerals in sodium and calcium perchlorate solutions. *Radiochim. Acta*, 2014, vol. 102, no. 9, pp. 839–847. DOI: 10.1515/ract-2013-2165.
35. Glagolenko Yu. V., Drozhko E. G., Mokrov Yu. G. et al. Metodika rekonstruktsii radionuklidnogo sostava i aktivnosti oskolkov deleniya, nakaplivayushchikh v obluchennom urane na moment yego radiokhimicheskoy pererabotki na zavode "B" PO "Mayak" v nachale 1950-kh gg. [Methods for reconstruction of radionuclide composition and activity of fission products accumulated in the irradiated uranium at the moment of its radiochemical reprocessing at Mayak PA plant bin the early 1950s]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2008, no. 5, pp. 35–51.
36. Glagolenko Yu. V., Drozhko E. G., Mokrov Yu. G. et al. Vosstanovleniye parametrov istochnika sbrosov zhidkikh radioaktivnykh otkhodov radiokhimicheskogo proizvodstva v r. Techu. Soobshcheniye 1. Razrabotka metodiki i osnovnyye rezul'taty [Reconstruction of parameters of the source of liquid radioactive waste discharges from the radiochemical production into the Techa River. Report 1: Development of methods, main results]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues* 2008, no. 5, pp. 76–91.
37. *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments*. Technical Report Series N° 472. Vienna, IAEA, 2010.
38. Mokrov Yu. G. Radioaktivnoye zagryazneniye pribrezhnykh uchastkov v rezul'tate unosa vodnogo aerolya s akvatorii reki Techu [Radioactive contamination of riverside areas as a result of water aerosol transfer from the Techa River water surface]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Radiation Safety Issues*, 2023, no. 4 (112), pp. 69–81.
39. Tyler G., Olsson T. Plant uptake of major and minor mineral elements as influenced by soil acidity and liming. *Plant and Soil*, 2001, vol. 230, no. 2, pp. 307–321.
40. Lothenbach B., Ochs M., Wanner H., Yui M. *Thermodynamic Data for the Speciation and Solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb and Bi in Aqueous Solution*. Report TN8400 99-011. Japan Nuclear Cycle Development Institute (JNC), 1999.
41. Talerico C., Ochs M., Giffaut E. Solubility of niobium(V) under cementitious conditions: importance of calcium niobate. *Mat. Res. Soc. Symp. proc.*, 2004, vol. 824, pp. 443.
42. Yamaguchi T., Ohira S., Hemmi K. et al. Consideration on modeling of Nb sorption onto clay minerals. *Radiochim. Acta*, 2020, vol. 108, no. 11, pp. 873–877. DOI: 10.1515/ract-2020-0006.

43. *Literature Review and Assessment of Plant and Animal Transfer Factors Used in Performance Assessment Modeling*. Prepared by D. E. Robertson, D. A. Cataldo, B. A. Napier, K. M. Krupka, L. B. Sasser. NUREG/CR-6825. PNNL-14321. Pacific Northwest National Laboratory Richland, WA 99352, 2003.
44. Ames L. L., Rai D. *Radionuclide Interactions with Soil and Rock media*. Volume 1: Processes Influencing Radionuclide Mobility and Retention, Element Chemistry and Geochemistry, and Conclusions and Evaluations. EPA 520/6-78-007-a, U.S. Environmental Protection Agency, Las Vegas, 1978.
45. Onishi Y., Serne R. J., Arnold E. M. et al. *Critical Review: Radionuclide Transport, Sediment Transport, and Water Quality Mathematical Modeling; and Radionuclide Adsorption/Desorption Mechanisms*. NUREG/CR-1322 (PNL-2901) prepared for the U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, D.C. by Pacific Northwest Laboratory, Richland, 1981.
46. Phillips S. L., Hale F. V., Silvester L. F., Siegel M. D. *Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation*. NUREG/CR-4864. U.S. Nuclear Regulatory Commission, Washington, 1988.
47. *Obshchiye polozheniya bezopasnosti AES. Metody raschota raspredeleniya radioaktivnykh veshchestv s AES i oblucheniye okruzhayushchego naseleniya* [General safety provisions for NPP. Methods applied to calculate the distribution of radioactive substances from NPP and exposure of the surrounding population]. Normativno-tekhnicheskii dokument stran chlenov SEV i SFRYU 38.220.56–84 [Regulatory and technical document of the CMEA member countries and the SFRY 38.220.56–84]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1984.
48. *Generic models and parameters for assessing the environmental transfer of radionuclides from routine releases*. Exposure of critical groups. Safety Series No. 57. Procedure and Data. — Vienna, IAEA, 1982.
49. Booth R. S. *A systems analysis model for calculation radionuclide transport between receiving waters and bottom sediments*. In: Miller M. W., Stannard J. N. (eds). *Environmental toxicity of aquatic radionuclides: models and mechanisms*. Ann Arbor, Ann Arbor Science, 1976. Pp. 133–164.
50. Booth R. S. *A systems analysis model for calculation radionuclide transport between receiving waters and bottom sediments*. ORNL-TM-4751. 1975.
51. Lerman A. *Transport of Radionuclide in Sediments*. *Proc. Third Natl. Symp. Radioecology*. 1971. Vol. 2. May 10–12, 1971, Oak Ridge, Tennessee, CONF-710501-P2, National Technical Information Service, U.S. Department of Commerce, Springfield, Virginia. Pp. 936–944.
52. *Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in temperate environments*. IAEA Technical Report Series no. 364. Vienna, IAEA, 1994.
53. *Quantification of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments for Radiological Assessments*. IAEA Technical Report no. 1616. Vienna, IAEA, 2009. 616 p.
54. ERICA — URL: <http://www.project.facilia.se/erica/download.html> (accessed on: 20.12.2023).
55. RESRAD-BIOTA: A tool for implementing a graded approach to biota dose evaluation. ISCORs Technical Report 2004-02; DOE/EH-0676. National Technical Information Service, Springfield, VA. The Office of Health, Safety and Security: DOE/EH-0676. — URL: <http://homer.ornl.gov/sesa/environment/bdac/resrad.html> (accessed on: 20.12.2023).
56. Calmon Ph., Murlon C. ASTRAL V2.2: A new version to better assess post-accidental situations. *Radioprotection*, 2005, suppl. 1, vol. 40, pp. S839–S844. DOI: 10.1051/radiopro:2005s1-123.
57. Metivier J. M., Bénédicti J. C. *Recueil de données de paramètres radioécologiques: le facteur de transfert racinaire standard*. DPEI/SERE 93/068-1993.

Information about the author

Panchenko Sergey Vladimirovich, Senior Researcher, Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (52, Bolshaya Tulskaaya st., Moscow, 115191, Russia), e-mail: panch@ibrae.ac.ru.

Bibliographic description

Panchenko S. V. Niobium and the long-term radiation safety. *Radioactive Waste*, 2024, no. 2 (27), pp. 80–94. DOI: 10.25283/2587-9707-2024-2-80-94. (In Russian).