

При понижении температуры сильно падает выход, диастерео- и энантиоселективность процесса, вплоть до полного прекращения реакции при 0°C. Тем не менее, повышение температуры до 65-70°C также не приводит к увеличению выхода и стереохимической чистоты *цис*-**3**.

Таким образом, к настоящему времени циклопропанол *цис*-**3** образуется с наилучшими выходами (60-62 %) и стереохимической чистотой (*цис:транс* = 20:1, 67–72 % ee) при проведении реакции в присутствии 20-30 % мольн. катализатора Ti(Oi-Pr)₂(TADDOL), в системе растворителей толуол–эфир (6:1) при температурах 35-40°C.

Литература

1. Кулинкович О. Г. Алкилирование производных карбоновых кислот диалкоксититана циклопропановыми реагентами // Изв. Акад. Наук. Сер. Хим. 2004. №5. С. 1022–1043.
2. Kulinkovich O. G. Synthetic applications of intermolecular cyclopropanation of carboxylic esters with dialkoxytitanacyclopropane reagents // Eur. J. Org. Chem. 2004. № 22. P. 4517–4529.
3. Seebach D., Beck A. K., Heckel A. TADDOLs, Their Derivatives, and TADDOL Analogues: Versatile Chiral Auxiliaries // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. №40. P. 92–138.

МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ УРАНА В ПОЧВАХ БЕЛАРУСИ

Н. И. Позняк, Е. В. Войникова, М. В. Попеня

ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивность окружающей среды обусловлена природными и техногенными радионуклидами. Естественные радионуклиды рядов распада ²³²Th и ²³⁸U, а также ⁴⁰K присутствуют практически во всех компонентах экосистем. Содержание урана в земной коре варьирует в широком диапазоне (0,1–20 мг·кг⁻¹) и в среднем составляет 2 мг·кг⁻¹. В природе встречаются три естественных альфа-излучающих изотопа урана: ²³⁸U с периодом полураспада 4,5·10⁹ лет (99,285% от суммарного содержания урана в земной коре), ²³⁵U с периодом полураспада 7,04·10⁸ лет (0,71 %) и ²³⁴U с периодом полураспада 2,24·10⁵ лет (0,0053%) [1, 2].

Перераспределение урана в окружающей среде и поступление в организм человека существенно зависят от его состояния и поведения в почвенном покрове и природных водах, являющихся важнейшими элементами экосистем. Запас миграционноактивных форм радионуклидов в почвах составляют радионуклиды, накапливающиеся в почвенных поровых водах, которые играют определяющую роль при перераспределении

радионуклидов по профилю почв, проникновении в грунтовые и поверхностные воды и накоплении растительностью, влияя на поступление радионуклидов в трофические цепи человека.

Настоящая работа посвящена определению фоновых уровней содержания урана в почвах и поровых водах почв с целью оценки запаса его миграционноактивных форм в почвах различного генезиса.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись образцы 0–10 см слоев почв, отобранные в 2008 г. в различных регионах Беларуси (Минская, Гомельская, Гродненская, Витебская, Брестская области), и поровых растворов, выделенных из этих почв.

Почвенную поровую влагу извлекали из водонасыщенных образцов почв, находящихся в состоянии межфазного равновесия, посредством высокоскоростного центрифугирования на установке SIGMA 4-10 [3].

Характеристики почвенных образцов (содержание органических компонентов, полную влагоемкость, кислотность почвенной среды) определяли по стандартным методикам [4, 5]. Концентрацию органических компонентов в почвенных растворах и соотношение фульвокислотных (ФК) и гуминовокислотных (ГК) фракций устанавливали по методике Д.С. Орлова [6].

Содержание урана в образцах почв и почвенных растворов определяли разработанным в НИЛ радиохимии БГУ методом радиохимического анализа с альфа-спектрометрической идентификацией радионуклидов [7]. Радиохимический выход урана оценивали по выходу радиоактивного индикатора, в качестве которого использовали ^{233}U .

Расширенная неопределенность полученных значений удельной активности почвенных образцов по ^{238}U составляет 6–9 %, а удельной активности поровых растворов — 10–15 % при доверительной вероятности 0,95 и условии подчинения полученных значений распределению Гаусса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучены образцы песчаных разновидностей дерново-подзолистых почв (реперы ДПП-1–ДПП-17), суглинистой (ДСг-1) и супесчаной (ДСп-1) разновидностей аллювиальных дерновых, а также высокоминерализованной торфянистой (Т-2) и торфяно-болотной (Т-1) почв. Полученные значения удельной активности образцов почв и почвенных поровых растворов вместе с важнейшими характеристиками, которые могут влиять на физико-химическое состояние и миграционные свойства урана в почвенной среде (полная почвенная влагоемкость, содержание органических компонентов в почвах и почвенных растворах, рН почвенных растворов), приведены в таблице.

Таблица

**Характеристики и удельная активность образцов почв
и поровых растворов по ^{238}U**

Репер	ПВ, %	ОК, %	ОК _{ПР} , %	pH _{H2O}	A _П , Бк·кг ⁻¹	C _U , n·10 ⁻⁴ масс. %	A _{ПР} , Бк·кг ⁻¹	α, %
ДПП-1	38±1	4,0±0, 2	0,16	5,0	5,2±0,4	0,42	0,019±0,003	0,14
ДПП-2	29±1	2,8±0, 2	0,12	5,0	9,2±0,9	0,74	0,040±0,004	0,13
ДПП-3	39±1	3,3±0, 2	0,18	5,5	12±1	0,96	0,066±0,007	0,21
ДПП-4	31±1	3,3±0, 2	0,07	6,0	5,2±0,3	0,42	0,016±0,002	0,10
ДПП-5	35±1	3,3±0, 2	0,10	5,0	6,4±0,6	0,51	0,014±0,002	0,08
ДПП-6	45±1	5,9±0, 2	0,22	5,2	6,1±0,4	0,49	0,026±0,003	0,19
ДПП-7	36±1	1,7±0, 1	0,20	5,0	9,0±0,7	0,72	0,058±0,006	0,23
ДПП-8	41±1	2,7±0, 2	0,17	5,0	6,4±0,6	0,51	0,025±0,003	0,16
ДПП-9	34±1	2,8±0, 2	0,10	5,5	5,5±0,5	0,44	0,016±0,002	0,10
ДПП-10	51±2	5,9±0, 2	0,18	5,0	8,0±0,6	0,64	0,029±0,004	0,18
ДПП-11	30±1	2,8±0, 2	0,08	5,2	7,5±0,5	0,60	0,014±0,002	0,06
ДПП-12	36±1	3,9±0, 2	0,06	6,0	8,4±0,7	0,67	0,021±0,003	0,09
ДПП-13	51±1	5,0±0, 2	0,27	5,5	6,5±0,6	0,52	0,037±0,005	0,29
ДПП-15	39±2	4,2±0, 2	0,08	5,0	4,8±0,4	0,39	0,011±0,002	0,09
ДПП-16	42±2	4,7±0, 2	0,12	5,0	5,9±0,5	0,47	0,015±0,002	0,11
ДПП-17	37±3	3,0±0, 2	0,09	5,3	8,3±0,7	0,83	0,026±0,003	0,12
ДС _Г -1	91±6	8,5±0, 3	0,10	5,8	12±1	0,96	0,012±0,002	0,09
ДС _П -1	67±3	8,0±0, 3	—	5,5	11,1±0,8	0,89	—	—
Т-1	570±4 0	77±1	2,3	5,9	10,7±0,8	0,86	0,013±0,002	0,69
Т-2	124±5	28±1	0,26	5,0	22±2	1,8	0,027±0,003	0,15

ОК — содержание органических компонентов в почве, % от массы абсолютно су-

хих образцов; ПВ — полная почвенная влагоемкость, % от массы абсолютно сухих образцов; рНН₂O — рН поровых растворов водонасыщенных почвенных образцов; АП — удельная активность почвенных образцов по ²³⁸U, Бк·кг⁻¹; С_U — массовое содержание ²³⁸U в почвенных образцах, масс. %; АПР — удельная активность поровых растворов, Бк·кг⁻¹; α — относительное содержание ²³⁸U в поровой влаге водонасыщенных образцов почв, % от содержания ²³⁸U в почве.

Как видно из данных, приведенных в таблице, удельная активность почвенных образцов по ²³⁸U варьирует в интервале 4,8–22 Бк·кг⁻¹, что соответствует массовому содержанию радионуклида $(0,4–1,7) \cdot 10^{-4}$ мас. %. Наблюдается существенная неоднородность в распределении урана в почвенном покрове даже на территории одного района. Так, в пределах Ельского района (реперы ДПП-3–ДПП-6) содержание урана в 0–10 см слое почв может отличаться более чем в два раза. В соответствии с классификацией Э.Д. Шагаловой, приведенной в работе [8], основная часть изученных почвенных образцов относится к группе почв с пониженным $((0,5–1,0) \cdot 10^{-4}$ мас. %) или низким (менее $0,5 \cdot 10^{-4}$ мас. %) содержанием урана. В целом, полученные данные хорошо согласуются с результатами других авторов, изучавших содержание урана в почвах Беларуси [8, 9].

Удельная активность почвенных поровых растворов составляет 0,011–0,066 Бк·кг⁻¹. С учетом полной влагоемкости почвенных образцов по этим данным оценено относительное содержание ²³⁸U в составе поровой влаги почв (α). Как видно из таблицы оно варьирует в интервале 0,06–0,69 % от общего содержания радионуклида в почве. Максимальная доля урана (0,69 %) характерна для поровых вод торфяно-болотной почвы, отличающейся максимальной влагоемкостью (570 %) и наибольшей долей органических компонентов в растворе (2,3 %). В большинстве же образцов поровых вод относительное содержание урана не превышает 0,2 % от его содержания в почве.

Установлена тесная связь между относительным содержанием органических компонентов (ОК_{ПР}, %) и урана (А_{ПР}, %) в почвенных растворах, которая отчетливо проявляется в образцах минеральных почв (рис.).

Как следует из рисунка, увеличение относительного содержания органических компонентов в почвенной поровой влаге способствует увеличению запаса в почве миграционноактивных форм урана. Наблюдаемая зависимость указывает на поступление урана в раствор в виде комплексных соединений с органическими составляющими почв.

Способность почв удерживать радионуклид оценена по величине коэффициента межфазного распределения K_D — отношению между удельными активностями твердой фазы и порового раствора почвы в состоянии межфазного равновесия.

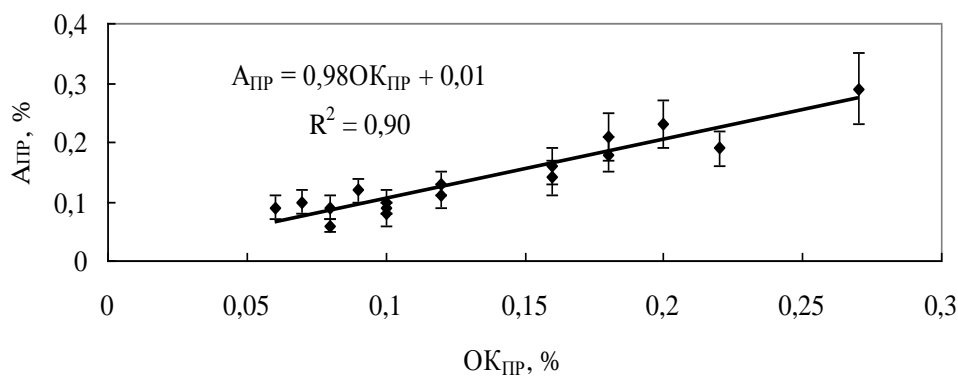


Рис. Взаимосвязь между относительным содержанием урана (А_{ПР}, %) и органических компонентов (ОК_{ПР}, %) в поровых растворах минеральных почв

Установлено, что среди изученных разновидностей почв наиболее высокой способностью удерживать уран обладают образцы аллювиальной дерновой суглинистой и органических почв — торфянистой и торфяно-болотной. Величины коэффициента K_D для образцов этих почв (810–1 000) значительно выше, чем для образцов дерново-подзолистых песчаных почв (160–540), что способствует более высокой подвижности урана в дерново-подзолистых песчаных почвах по сравнению с аллювиальными дерновыми суглинистыми и органическими почвами.

Неодинаковая миграционная способность урана в почвах различного генезиса может быть связана с особенностями структуры органического вещества почв. В составе органического вещества дерново-подзолистых песчаных почв преобладают подвижные фульвокислотные компоненты, торфяно-болотных почв — малоподвижные гуминовокислотные компоненты, а в составе органического вещества дерновых почв содержание фульвокислотных и гуминовокислотных компонентов соизмеримо [6]. При этом большая часть фульвокислотных компонентов ассоциирована в почвах с высокомолекулярными и малоподвижными гуминовокислотными составляющими. Уран обладает высокой склонностью к образованию устойчивых комплексных соединений с различными органическими составляющими почв [10], поэтому большая часть урана, связанного в почвах с органическим веществом, находится в малоподвижном состоянии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определен запас миграционноактивных форм урана в минеральных и органических почвах Беларуси, содержащих преимущественно уран естественного происхождения. Выявлено существенное влияние мобильных органических компонентов, поступающих в почвенные растворы, на запас миграционноактивных форм урана в почвенной среде. Увеличение доли подвижных органических компонентов и влагоемко-

сти почв способствует увеличению запаса миграционноактивных форм урана в почвах. В целом, миграционная способность урана в почвенной среде зависит от соотношения в органическом веществе почв подвижных и малоподвижных компонентов, образующих соединения с ураном. Показано, что в условиях полного водонасыщения миграционная способность урана в дерново-подзолистых песчаных почвах заметно выше, чем в аллювиальных дерновых суглинистых, торфяных и торфяно-болотных почвах. Об этом свидетельствуют более высокие коэффициенты распределения урана между твердой фазой и поровой влагой водонасыщенных песчаных почв.

Литература

1. *Tumaeva H. A.* Ядерная геохимия. М.: Изд-во МГУ. 2000. С. 336.
2. *Garshasbi H, Karimi Diba J., Jahanbakhshian M.H.* Measurements of natural uranium concentration in Caspian Sea and Persian Gulf water by laser fluorimetric method // *Uran. J. Radiat. Res.* 2005. 3(3). С. 157–164.
3. *Овсянникова С.В., Соколик Г.А., Эйсмонт Е.А. и др.* Почвенные растворы в процессах миграции ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am // *Геохимия.* 2000. №2. С. 222–234.
4. ГОСТ 11306-83. Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности. М. 1995.
5. ГОСТ 26483-85 – ГОСТ 26490-85. Почвы. М. 1995.
6. *Орлов Д.С.* Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М. 1990. С. 335.
7. *Соколик Г. А., Овсянникова С. В., Войникова Е. В. и др.* Радионуклиды радия и урана в почвах Беларуси // *Литосфера.* 2010. № 1 (32). С. 128–134.
8. *Шагалова, Э.Д.* Содержание ^{238}U в почвах Беларуси. // *Почвоведение.* 1986. № 2. С. 140–145.
9. *Анисова Ж.М.* Природные изотопы урана в почвах и растениях сосновых лесов Минской возвышенности. Мн.: Белорусская наука. 2008. С. 162.
10. Influence of humic acids on the migration behavior of radioactive and nonradioactive substances under conditions close to nature. // *FZKA 6557.* Karlsruhe. 2000. P. 121.

ВЛИЯНИЕ ВИТАМИНОВ ГРУППЫ В НА РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННОЕ ДЕФОСФОРИЛИРОВАНИЕ А-ГЛИЦЕРОФОСФАТА В ДЕАЭРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Р. Л. Свердлов, С. Д. Бринкевич

ВВЕДЕНИЕ

Свободнорадикальные процессы повреждения фосфорорганических соединений играют ключевую роль в развитии радиобиологических последствий воздействия ионизирующего излучения на организм человека. В работе [1] было показано, что в результате свободнорадикальной