

Ekološko i koroziono ponašanje osiromašenog uranijuma

Mirjana D. Stojanović¹, Časlav M. Lačnjevac², Marija L. Mihajlović¹, Marija V. Petrović¹, Tanja D. Šošćarić¹, Jelena T. Petrović¹, Zorica R. Lopičić¹

¹Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Beograd, Srbija

²Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu, Zemun, Srbija

Izvod

Poslednjih decenija se sve više govori o "new pollutant" – osiromašenom uranijumu (OU), koji se koristi u protivtenkovskim penetratorima zbog svoje velike gustine, prodornosti i pirofornih svojstava. Procenjuje se da je za vreme NATO agresije na bivšu Jugoslaviju 1999. god., približno 10 t osiromašenog uranijuma uneto u životnu sredinu, uglavnom na poljoprivredno zemljište. U vreme tih dešavanja je bilo vrlo malo dostupnih informacija o ponašanju ekoloških sistema narušenih ostacima penetratorima sa OU. Danas, nakon četrnaest godina, sve više se susrećemo sa "nevidljivom pretnjom" upotrebe municije sa OU, koji ima snažan radioaktivni i hemotoksični uticaj na ljudsko zdravlje. Ovaj rad pruža pregled korozionog i ekološkog ponašanja OU, zajedno sa indikatorima uticaja na životnu sredinu, sa ciljem da se istaknu oblasti koje zahtevaju dodatnu pažnju u izradi remedijacionih programa.

Ključne reči: osiromašeni uranijum, korozija, ponašanje, životna sredina.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

PREGLEDNI RAD

UDK 504.5(497.1)"1999":

546.791623.454.8:631.4(497.1)

Hem. Ind. 69 (2) 107–119 (2015)

doi: 10.2298/HEMIND131025024S

URAN U ŽIVOTNOJ SREDINI - NORM/TENORM U SRBIJI

Radionuklidi u životnoj sredini mogu biti prirodnog, geološko-geohemijskog i antropogenog porekla. Antropogena radioaktivnost generisana je putem nuklearnih, vojnih i nenuklearnih (industrijskih) aktivnosti. Prirodna doza radioaktivnosti predstavlja približno 81% godišnje doze zračenja, dok preostalih 19% čini radioaktivnost poreklom iz antropogenih izvora [1]. Procenjuje se da je nuklearna katastrofa u Černobilu povećala prirodnu dozu zračenja za oko 2% [2]. Glavni doprinos prirodnoj radioaktivnosti je NORM – "Naturally Occurring Radioactive Material" i odnosi se na prirodne radioaktivne materijale koji se nalaze u životnoj sredini [3]. TENORM – "Technologically-Enhanced Naturally-Occurring Radioactive Materials", ili tehnološki povišen NORM, odnosi se na radioaktivne materijale čija je količina u životnoj sredini povećana ljudskim aktivnostima, odnosno, porasla iznad nivoa njihovog prirodnog stanja u životnoj sredini [4].

Prirodni izvori urana u Srbiji (NORM) su magmatske, sedimentne, karbonatne stene i graniti, prosečnog sadržaja do 3.5 gU/t i predstavljaju „osnovu prirodnog nivoa jonizujućeg zračenja”. Prirodno povećan sadržaj urana pronađen je u planinskim regionima, Bukulje, Janje, Stare Planine, Avale-Kosmaja, Rudnika, Cera, Vranja, Fruške Gore i Vršackog brda, u proseku od 50–200 Bq/kg [5]. Tehnološki procesi u elektranama, prerada

fosfata, proizvodnja i primena fosfatnih đubriva, ostaci municije sa OU predstavljaju glavni oblik TENORMa [6]. Tako, u blizini termoelektrana „Kolubara” i „Nikola Tesla”, jačina ekvivalentne doze zračenja varira od 1,42–4,87 nSv/h, što je 3 do 4% iznad prirodnog nivoa zračenja [7]. Proizvodnja i upotreba fosfatnih đubriva značajno doprinosi povećanju sadržaja urana u životnoj sredini i globalnog je karaktera. Oko 73% antropogenog unosa urana u životnu sredinu, na svetskom nivou, poreklom je iz fosfatnih mineralnih đubriva. Sadržaj urana u fosfatnim rudama može da dostigne i do 300 g/t, u zavisnosti od porekla. Na osnovu svetske godišnje potrošnje od oko 135 miliona tona fosfatnih ruda, sa prosečnim sadržajem oko 150 gU/t, procenjuje se da se njihovom preradom može uneti oko 21.000 t urana u životnu sredinu. Na osnovu podataka da se u Srbiji godišnje na njive unese oko 1 milion tona veštačkih đubriva na bazi fosfora, procenjuje se da se sa tim količinama unese u životnu sredinu više od 200 t urana [8].

Napuštena ležišta i rudnici urana predstavljaju značajne generatore urana, tako jalovina zatvorenog rudnika urana u Gabrovnici–Kalna, sadrži od 15,33 do 17 mgU/kg. Voda koja izvire i danas iz rudnika, sadrži 0,053 mg U/dm³ vode. Vegetacioni eksperimenti u realnim i kontrolisanim uslovima sa različitim vrstama biljaka (usevi i povrće), pokazali su da je sadržaj urana u biljkama uzgajanim na jalovini u Kalni znatno veći od sadržaja urana u biljkama uzgajanim na nekontaminiranom zemljištu, a stepen usvajanja urana znatno zavisi od vrste biljaka, genotipova i biljnih organa [1,9–11].

Prema nekim procenama „prirodan nivo jonizujućeg zračenja” u nekim sredinama Srbije je povećan 30 puta u poslednjih 30 godina, prouzrokovan ljudskim aktivnostima [7]. Nažalost, doprinos TENORMu u Srbiji je

Prepiska: M.D. Stojanović, Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše d'Eperea 86, Beograd 11 000, Srbija.

E-pošta: m.stojanovic@itnms.ac.rs

Rad primljen: 25. oktobar, 2013

Rad prihvaćen: 20. januar, 2014

bila i upotreba municije sa osiromašenim uranijumom za vreme NATO bombardovanja 1999. god., što je predmet daljeg izlaganja.

OSIROMAŠENI URANIJUM – KARAKTERISTIKE

Upotreba urana kao nuklearnog goriva, koji prirodno sadrži 0.7% ^{235}U , zahteva njegovo obogaćivanje ovim izotopom do sadržaja od 3 do 5%. U nuklearnom gorivnom ciklusu generiše se osiromašeni uranijum kao sporedni proizvod sa sadržajem izotopa ^{235}U od 0,2–0,3%. Tako dobijeni osiromašeni ^{238}U nije više ekonomski isplativ i ima status radioaktivnog otpada. Specifična aktivnost OU je oko 14,83 Bq/mg, i za 30–40% je manje radioaktivan od prirodnog uranijuma (25,4 Bq/mg), sa istim poluvremenom raspada od $4,468 \times 10^9$ godina [12].

Procenjuje se da se širom sveta približno 1,1 milion tona OU nalazi na raznim deponijama, pri čemu se na ovu količinu svake godine dodaje još minimum 46 hiljada tona [13].

Upotreba municije sa DU u prethodnim ratovima

Tokom svih ratova u prethodnih 20 godina (Zalivski rat 1991, rat u Bosni 1994, bombardovanje Srbije 1999. i invazija na Irak 2003) ispaljeno je približno 1,4 miliona projektila sa OU. Tabela 1 prikazuje podatke o unosu OU u životnu sredinu, prikupljenih iz različitih izvora na osnovu kojih se može zaključiti da ne postoje precizni podaci o tačnim količinama upotrebene municije [14–21].

Fizičko ponašanje metka sa osiromašenim uranijumom nakon ispaljivanja

Osiromašeni uranijum je odobren od strane Ministarstva odbrane SAD za izradu municije i projektila koji sadrže 0,2% izotopa ^{235}U i 0,0003% izotopa ^{236}U . Penetrator (udarna igla) napravljen je od legure koja se sastoji od OU (99,25%) i titana (0,75%). Osiromašeni uranijum odlikuje velika gustina $19,05 \text{ g/cm}^3$, što je 70% više od olova ($11,35 \text{ g/cm}^3$), niska tačka topljenja ($1.132 \text{ }^\circ\text{C}$), piromorfost i velika probojna moć (kalibrom od 30

mm može da se probije čelik debljine 6–9 cm) [13].

Prilikom ispaljivanja municije prosečno 10–35% (maksimalno 70%) od mase penetratora se pretvara u aerosol [14]. Znatno manje aerosola se proizvodi u slučaju kada penetrator promaši cilj, pri čemu se oko 90% deponuje u zemljištu [22]. Prilikom udara u metu, 18–70% tela penetratora se zapali i oksiduje, a fragmenti se talože (deponuju) po površini zemljišta u vidu finih čestica ili sagorevanjem prelazi u okside uranijuma u vidu aerosola [13]. Zbog svoje termohemijske nestabilnosti, primarno nastaje nestehiometrijski U(VI) oksid oblika UO_{2+x} (gde je $0 < x < 0,4$), dok pri daljoj oksidaciji dolazi do obrazovanja smeše oksida U(IV) i U(VI). Od nastalih oksida uranijuma, UO_2 nije rastvoran u vodi, a UO_3 je rastvoran i gradi uranil jon, UO_2^{2+} , lako pokretljiv u životnoj sredini [13].

Kretanje projektila sa osiromašenim uranijumom nakon udara u čvrstu metu doprinosi kontaminaciji životne sredine putem [13]:

– **Dubinske kontaminacije zemljišta usled penetracije neoštećenih (nesagorelih) projektila**, U neposrednoj okolini pogođenog mesta kontaminacija je najveća i uglavnom projektili korodiraju u hidratizirani U(VI) oksid, veoma rastvornog u vodi [23].

– **Tačkaste kontaminacije: kontakt sa ostacima sagorelih projektila**. U slučaju da ostaci sagorelih projektila ostanu na površini zemljišta može doći do tačkaste kontaminacije, neposredno oko mesta pada. Na ovim lokacijama tlo je površinski kontaminirano sitnim fragmentima i oksidima OU ili delovima košuljice projektila. Na rtu Arza, u Crnoj Gori, konstatovano je 144 ovakvih lokacija [24].

– **Površinske kontaminacije: nastanak aerosola sa oksidima uranijuma**. Prilikom udara penetratora sa OU u čvrstu metu i nastanka plamena, oksidi uranijuma grade aerosole, koji se sastoje od čestica mikroskopske veličine. Po nekim podacima iz literature, 50–96% čestica u vazduhu su prečnika manjeg od $10 \mu\text{m}$ (uglavnom oko $5 \mu\text{m}$), a 17–48% ovih čestica je rastvorno u vodi [13].

Tabela 1. Količine OU (t) dispergovane u životnu sredinu tokom prethodnih ratova
Table 1. Amount of DU (t) is dispersed into the environment during previous wars

Zemlja	Period konflikta	OU dispergovan u životnu sredinu, t	Izvor
Irak i Kuvajt Zalivski rat	1990–1991	300–321	[14,15,16]
Zalivski rat	1990–1991	258	[14]
Bosna–Hercegovina	1994–1995	2,75	[14]
Bosna–Hercegovina	1995	3	[14,15]
Srbija i Crna Gora (konflikt na Kosovu)	1999	10	[14,17,18,19]
Srbija i Crna Gora (konflikt na Kosovu)	1999	11	[14,15]
Konflikt na Kosovu	1999	8,5	[14]
Rat u Iraku	2003	170–1700	[20]
Rat u Iraku	2003	>30	[21]

KOROZIONO PONAŠANJE OSIROMAŠENOG URANIJUMA

Migracioni potencijal urana zavisi od fizičko-hemijskih osobina zemljišta i zemljišnih rastvora i oksidacionih proizvoda OU. Na mobilnost rastvorenih proizvoda urana, dominantno utiču pH, E_h , i prisustvo kompleksirajućih organskih i neorganskih agenasa u lokalnim podzemnim vodama i zemljištu.

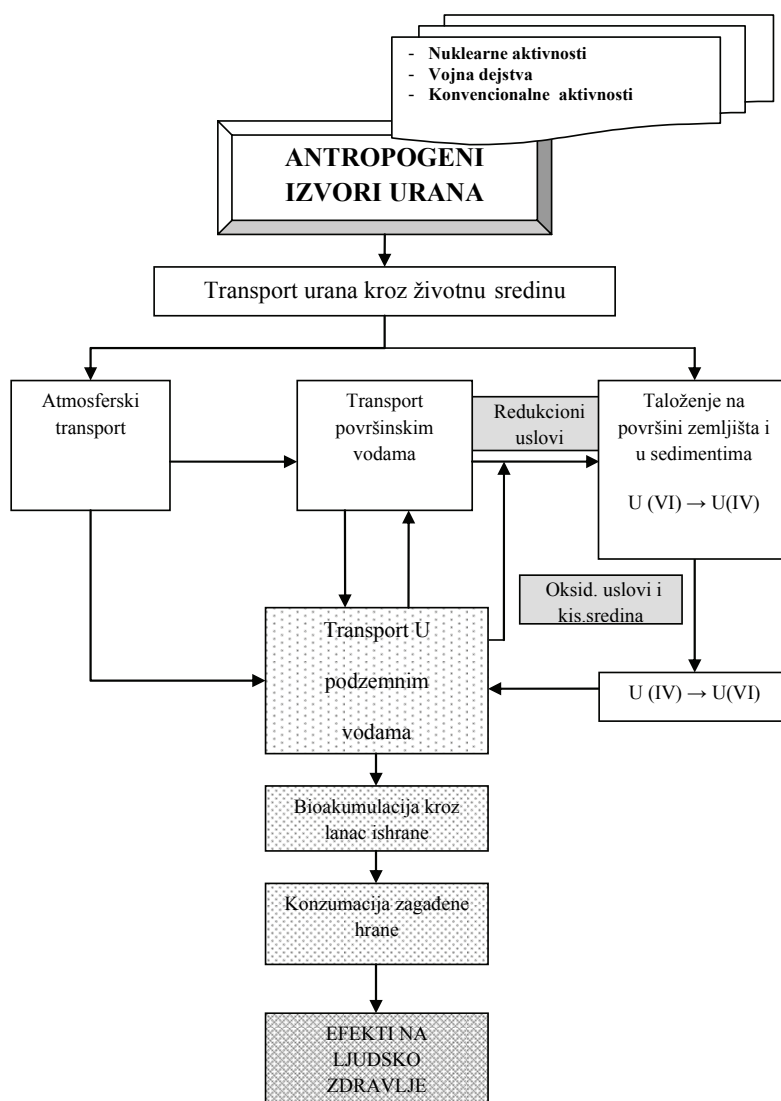
Šestovalentni uran U(VI), postoji u rastvoru kao uranil jon (UO_2^{2+}) i on je mobilniji od U(IV) jer lakše gradi rastvorne komplekse sa ligandima prisutnim u zemljišnim rastvorima. Pokazalo se da je prisustvo karbonata i fosfata, takođe utiče na ove procese. Transport rastvorenog oblika urana, može biti ubrzan razblaživanjem, pošto se time smanjuje njegova koncentracija u podzemnim i površinskim vodama. Ove reakcije uključuju

jonsku izmenu i specifičnu adsorpciju urana organskim supstancama, mineralnim glinama, Fe(III) i hidroksida prisutnih u zemljištu.

Ciklus kretanja urana (identično ponašanje ima i OU) u životnoj sredini kao i potencijalni rizik na ljudsko zdravlje, prikazani su na slici 1.

Kako će se u tim slučajevima penetrator ponašati i do koje dubine će prodirati zavisi od ugla ulaska u tlo i fizičkih osobina zemljišta. Tako, na glinovitim zemljištima, prodor ide do 2 m [22], a na peskovitim zemljištima od 6–7 m [17].

Studije sprovedene od strane UNEP-a, u postkonfliktnim zonama, su otkrile brojne korodirane penetratore u površinskim slojevima zemljišta [17,25,26]. U Srbiji i Crnoj Gori su tokom 2002. god., sa površine zemljišta, uzorkovani penetratori visokog stepena korozije i procenjuje se da bi po utvrđenoj stopi korozije



Slika 1. Ciklus kretanja urana [50] (Slika je preuzeta uz ljubaznu saglasnost izdavača monografije ITNMS, Beograd).
Figure 1. Cycle of uranium movement [50] (The figure was taken with the kind permission of the publisher monograph ITNMS, Belgrade).

penetrator potpuno korodirao za 20 godina [27]. Nakon 18 meseci od agresije, nađen je penetrator u Đakovici na 5 cm dubine, sa gubitkom mase od 2–8%, usled oksidacije i spiranja atmosferskim padavinama, a ostaci OU nadjeni su ispod penetratora na dubini od 12,5 cm. Na osnovu iznetog, procenjeno je da se za 15–30 godina, penetrator može potpuno rastvoriti (pređe u jedinjenje $UO_3 \cdot nH_2O$) [28].

Sakupljeni uzorci na na Kosovu su takođe pružili uvid o veličini, sastavu i distribuciji čestica OU, nastalih tokom abrazije, sagorevanja ili korozije penetratora. Autori su izvestili da su hiljade čestica OU bile prisutne u zemljištu uzorkovanog sa 0 do 15 cm dubine, ispod jednog penetratora [29]. Analizom skenirajućim elektronskim mikroskopom X-zraka (SEM-XRMA) utvrđeno je da je prosečna veličina čestica manja od 2 μm čija dalja karakterizacija je pokazala da je 50% svih čestica sastavljeno od UO_2 , sa preostalim česticama sačinjenim od U_3O_8 ili mešavine ovih oksidacionih oblika. Na uzorcima zemljišta sa Kosova, potvrđeno je da su čestice OU veličine ispod 1 μm , pretežnog sastava visoko nerastvornog UO_2 , s tim, da svaka analizirana čestica sadrži mali deo mobile U(VI) faze [30].

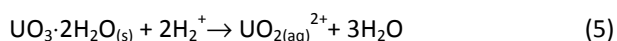
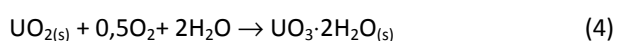
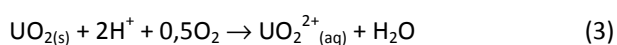
Slična veličina čestica OU, potvrđena je i na uzorcima zemljišta prikupljenih u Kuvajtu od strane IAEA tokom UNEPovih postkonfliktnih terenskih istraživanja [31]. Ispitivanja aerosola i čestica OU u unutrašnjem i spoljašnjem delu borbenih vozila nakon dejstva penetratora, pokazala su heterogenost u morfologiji čestica a XRD analiza mešavinu oksida urana – U_3O_8/UO_3 i U_4O_9 sa prisustvom manjih količina šepiotita, $UO_3 \cdot 2H_2O$ [32].

Osiromašeni uranijum je termodinamički nestabilan i stoga je očekivana njegova korozija u prirodnim sistemima. Korozija i rastvorljivost OU se javlja u dve faze [33,34]:

1) oksidacija metalnog uranijuma, nulto valentnog stanja, do U(IV), koji u prirodi gradi mineral, uraninit - UO_2 . (jednačine (1) i (2)),

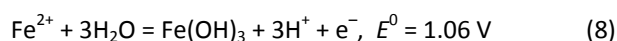
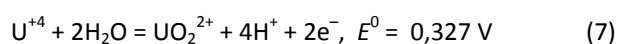
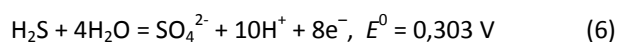
2) oksidacija U (IV) do U (VI) (jednačine (3) i (4)).

Prva faza je povoljnija sa stanovišta zaštite životne sredine jer nastaju nerastvorni produkti koji pod određenim zemljišnim uslovima (pH i redoks potencijal) prelaze u fazu 2, koja dovodi do nastajanja rastvorljivih vrsta, kao što su uranil joni (UO_2^{2+}) (jednačina (3)) i minerala, npr., šepiotia ($UO_3 \cdot 2H_2O$) (jednačina (4)), a koji pod određenim uslovima može da otpusti UO_2^{2+} jone, koji se lako transportuju zemljišnim rastvorima i uključuju u lanac ishrane (jednačina (5)):

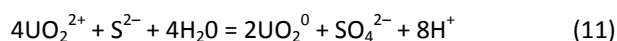
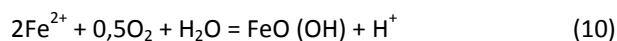
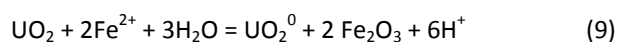


U zavisnosti od redoks potencijala i pH, metal uranijuma može u vodi da korodira, da se pasivizira ili da bude inertan. U domenu korozije dolazi do degradacije metala, dok u domenu pasivizacije, metal postaje obložen oksidima, hidroksidima i hidridima ili solima, dajući različite stepene zaštite od dalje korozije, a u domenu inertnosti korozija metala nije termodinamički moguća [35]. Proces korozije OU–Ti legure je nižeg intenziteta u odnosu na prirodni uran [36–38].

Sa druge strane, uran se u prirodi oksiduje zbog priliva kiseonika, odnosno porasta njegove fugasnosti koji dolazi sa površinskim vodama, descedentno niz pukotine. Ovi rastvori su ujedno i blago kiseli, jer sadrže CO_2 , koji sa vodom gradi ugljenu kiselinu. Afinitet prema kiseoniku je takav, da će se prvo oksidovati sulfid do sulfata, U(IV) do U(VI), a tek pri višem redoks potencijalu, Fe^{2+} do Fe^{3+} , prema reakcijama (6)–(8):



Proces taloženja urana redukcijom od neprocešnjivog je značaja, jer isključuje uran iz vodenih tokova i samim tim obustavlja njegov proces širenja kroz životnu sredinu. Redukcija mobilnog jona urana (U^{6+}) do nerastvornog oblika urana (U^{4+}) odvija se onda kada opadne fugasnost kiseonika u rastvoru, tako da se ova reakcija odvija na teret oksidacije gvožđa ili sumpora. Ukoliko Fe^{2+} ima više u odnosu na kiseonik, istrošiče se kiseonik i tada kao oksidaciono sredstvo služi uranil jon koji prevodi Fe^{2+} do Fe^{3+} , ili sulfid do sulfata, i sam se pri tom taloži, što je prikazano reakcijama (9)–(11) [39]:



Ispitivanje mehanizma korozije OU u različitim uslovima, obuhvataju *in situ* i laboratorijska istraživanja, koja objedinjena daju doprinos razumevanju ove oblasti. U tabeli 2 dat je pregled svetskih studija u ovoj oblasti, a tabela 3 pruža informacije o strukturi produkata korozije, što omogućava definisanje konceptualnog modela produkata korozije penetratora od osiromašenog uranijuma u različitim realnim uslovima (Slika 2).

Stopa korozije OU se može izračunati pomoću jednačine (12), koja podrazumeva linearnu koroziju OU. Nedavna istraživanja su utvrdila da nesagoreli penetrator OU prati latentni, korozioni period između 33 i 242 dana, u zavisnosti od geohemijskih uslova [36,37], te se preporučuje da se ovaj latentni period oduzme od ukupnog vremena čime će se dobiti tačnija stopa korozije na godišnjem nivou [16]:

Tabela 2. Stopa korozije OU–Ti legure u različitim uslovima životne sredine

Table 2. The rate of corrosion of DU–Ti alloys in different environmental conditions

Br.	Uslovi životne sredine	Geohemijski uslovi	Stopa korozije $\text{g cm}^{-2} \text{god}^{-1}$	Dodatni uslovi	Referenca
1	Vazduh	Oksidacioni	0,0012	Laboratorijski vazduh (30 dana)	[40]
2	H ₂ O	Oksidacioni	0,072	Destilovana voda	[40]
3	Rastvor 3,5% NaCl	Oksidacioni	0,40	–	[40]
4	5% NaCl	Oksidacioni	1,5	–	[41]
5	Morska voda, Solway Firth	Oksidacioni	2,6–3,1	<i>In situ</i>	[38,42]
6	Marina sediment, Solway Firth	Oksidacioni	1,4–1,8	<i>In situ</i>	[38]
7	Marina sediment u lab, uslovima	Radukcioni	0,056±0,006	Salinitet 31,5; pH 7,6–7,9, 0,8% org. mat., CEC 1,3 meq/100 g	[36]
8	Vlažan pesak (lab. uslovi)	Ultra redukcion	0,02±0,003	Salinitet 31,5; pH 7,6–7,9; 0,8% org. mat.; CEC 1,3 meq/100 g	[36]
9	Pesak, Eskmeals Cumbia	Nedefinisani	0,08–0,17	pH 6,5–7,9	[38]
10	Pesak, Eskmeals Cumbia	Oksidacioni	0,10±0,01	pH 7,2–7,5; 0,8% org. mat.; CEC 1,3 meq/100 g	[37]
11.	Orgasno zemljište bogato glinom	Nedefinisani	0,8–1,1	pH 5,8–6,0	[38]
12.	Vlažna zemljišta	Oksidacioni	0,49±0,06	pH 5,0–6,5, 12% org. mat.; CEC 21 meq/100 g; vlaga 22%	[37]
13.	Plavno zemljište	Redukcioni	0,010–0,02	pH 5,0–6,5; CEC 21 meq/100 g	[37,47]
14.	Zemljišta đubrena fosfotnim đubrivom	Redukcioni	0,00016–0,0044	27–45 P ₂ O ₅ mg kg ⁻¹ ; pH 5,0–6,0; 12% org. mat.; CEC 21 meq/100 g	[37]

$$\text{Stopa korozije (g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}) = \frac{365 \times \text{Gubitak mase (g)}}{\text{Površina metala (cm}^2) \times \text{Vreme (dani)}} \quad (12)$$

Korozija OU u vodi

Proces korozije OU je ubrzana u vodi u odnosu na vazduh [40]. U laboratorijskim ispitivanjima je potvrđeno da prisustvo hloridnih jona ubrzava proces korozije. Stopa korozije raste sa povećanjem sadržaja hlorida. Koroziona stopa iznosila je 0,07 $\text{g cm}^{-2} \text{god}^{-1}$ u vodi, 0,40 $\text{g cm}^{-2} \text{god}^{-1}$ u 3,5% rastvoru NaCl [40], a koroziona stopa od 1,47 $\text{g cm}^{-2} \text{god}^{-1}$ u 5% rastvoru NaCl [41].

Sudbina nesagorelih penetratora od OU-Ti legure je ispitivana u slanim vodama Solway Firth *in situ* i tom prilikom je utvrđena stopa korozije od 2,9 $\text{g cm}^{-2} \text{god}^{-1}$, koja je za red veličine veća od laboratorijskih rezultata koje je sproveo Trzaskoma i sar. [40] u približno istom sadržaju hloridnih jona (3,5% NaCl). Rezultat se pripisuje fizičkim procesima, kao što je abrazija od nanosa čestica pod turbulentnim strujanjima i klimatskim uslovima. Na površini penetratora je detektovano većinsko prisustvo uranitita UO₂ a u okolnim vodama prisustvo UO₂²⁺.

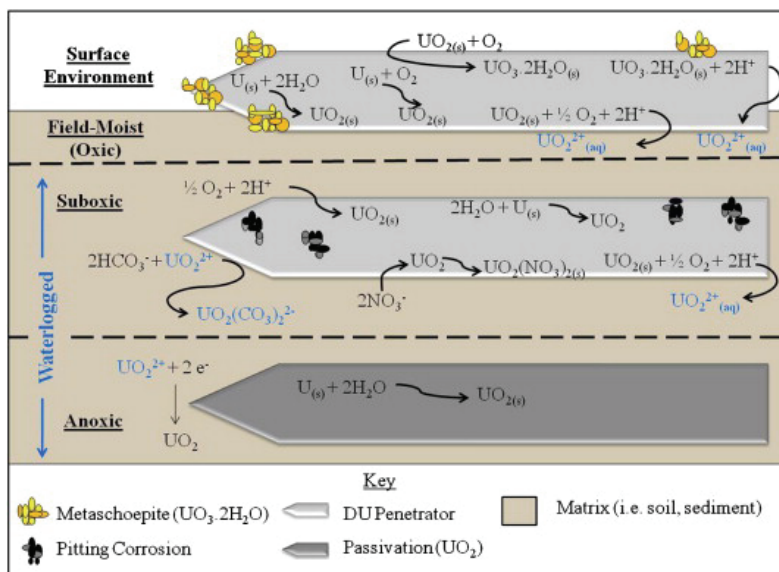
Korozija OU u sedimentima, pesku i zemljištu

Sudbina nesagorelih penetratora od OU–Ti legure je takođe ispitivana *in situ* u površinskim sedimentima

Tabela 3. Produkti korozije OU pod različitim uslovima

Table 3. DU corrosion products under different conditions

Mineral – produkt korozije OU	Formula, produkti korozije OU	Uslovi	Izvor
Uranit	UO ₂	Visoka vlažnost i nizak sadržaj kiseonika	[37,38,42]
Šoepit	UO ₃ ·2H ₂ O	Niska vlažnost i dominantni oksidacioni uslovi	[37,38,42]
Metašoepit	(UO ₂) ₈ O(OH) ₁₂ ·10H ₂ O		
Uranfit	NH ₄ (UO ₂)(PO ₄)·3H ₂ O	Zemljište bogato fosfornim jonima	[42–44]
Hermikovit	(H ₃ O) ₂ (UO ₂) ₂ (PO ₄)·6H ₂ O		
Meta-autunit	Ca(UO ₃)(PO ₄)·4H ₂ O		
Sabugalit	HA (UO ₂) ₄ (PO ₄) ₄ ·16H ₂ O		



Slika 2. Konceptualni model glavnih mehanizama korozije penetratora OU u zemljišnim uslovima [16] (Slika je preuzeta iz časopisa *Sci. Total Environ.* uz ljubaznu saglasnost ELSEVIER provided by Copyright Clearance Center).

Figure 2. Conceptual model of the major mechanisms of DU penetrators corrosion in soil conditions [16] (The figure is taken from the journal *Sci. Total Environ.* with the kind permission of ELSEVIER provided by Copyright Clearance Center).

od strane Solvay i Firth [38]. Koroziona stopa od $1,6 \text{ g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}$ bila je znatno niža od one određene *in situ* u morskoj vodi. Sa druge strane, stopa korozije je bila veća od stope korozije određene u laboratorijskim uslovima u slanoj vodi definisanog sadržaja NaCl (Tabela 2; br. 3.) što ukazuje da su fizički procesi i klimatski uslovi imali značajan uticaj na proces korozije. Potvrda ove tvrdnje sprovedena je laboratorijskim ispitivanjima korozione stope sa istim sedimentima, u koloni sa morskom vodom, koja je iznosila $0,056 \text{ g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}$ ali je bila mnogo sporija od one ustanovljene *in situ* na pesku pod istim uslovima (Tabela 2; br. 8.) [37].

Ispitivanje kinetičkog mehanizma korozije OU, bila su predmet ispitivanja *in situ*, u pesku u Eskmeals, Cumbria [38] i simuliranim eksperimentima [42]. Obe studije daju uporedive korozione stope između $0,080$ i $0,17$ i $0,10 \text{ g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}$, redom, sa sličnim strukturama korozionih naslaga [38]. Crni i žuti proizvodi korozije su detektovani kao UO_2 , i šoepit [38] ili metašoepit [42]. Korozija prati linearni trend od 9% gubitka mase za 500 dana. Rezultati su značajni sa aspekta procene korzije penetratora u pustinjama Iraka i Kuvajta, s obzirom na nedostatak podataka o koroziji osiromasenog uranijuma u ovim sredinama. U alkalnim zemljištima šoepit i metašoepit su cementirani silicijumom, što limitira njihovu mobilnost.

Korozija OU ispitivana je *in situ* u glinovitim zemljištima Kirkcudbright, Škotska [37]. Mehanizam korozije je uporediv sa onim u pesku, sa crnim i žutim korozionim proizvodima sa dominantnim mineralima urana, UO_2 , uranitit i $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, šoepit, 102. dana nakon ispaljivanja i deponovanja u zemljištu. Međutim, izraču-

nata stopa korozije je za red veličine veća nego u pesku Eskmeals i iznosi $0,80\text{--}1,1 \text{ g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}$.

Sličan mehanizam korozije je primećen kod penetratora, na bazi OU–Ti legure, prikupljenih sa dva tipa zemljišta sa Kosova (peščane i sedimentne ilovače). Uzorci su tretirani u laboratoriji na $20 \text{ }^\circ\text{C}$ sa veštačkom kišom [45]. Utvrđeni su produkti korozije crne i žute boje. Utvrđena je zanemarljiva razlika u korozionim stopama između ova dva tipa zemljišta ($0,19 \pm 0,03 \text{ g cm}^{-2} \text{ y}^{-1}$) koje su imale slične pH vrednosti (5,6–5,8) i isti sadržaj organskih materija (2,1%). Studija je takođe pokazala da korozija OU nije linearna i da se sa vremenom ubrzava. U prvoj godini je korodiralo $\sim 1,6\%$ od OU a posle 3. godine, stopa korozije OU je povećana na 2,7% od OU, po godini [45].

Dokazano je da korozija OU veoma zavisi od sadržaja vlage u zemljištima. Pod zemljišno vlažnim uslovima, OU korodirala po stopi od $0,49 \pm 0,06 \text{ g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}$, a dominantni input urana u zemljištima je u obrazovanju minerala metašopita, $(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12} \cdot 10(\text{H}_2\text{O})$. Međutim, pod uslovima vodoplavnih zemljišta, stopa korozije je značajno niža i kretala se od $0,01\text{--}0,02 \text{ g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}$, a mehanizam korozije je uporediv sa drugim vodoplavnim medijuma kao što je pesak i drugi sedimenti (Tabela 2, br 7. i 8.), sa formiranjem UO_2 jedinjenja na površini penetratora, što je praćeno generisanje mobilnih UO_2^{2+} u zemljišno okruženje. Dakle, mehanizam korozije, pod vlažnim uslovima, obuhvata oksidaciju OU do metašopita i izdvajanja uranil jona pod oksidacionim uslovima u skladu sa jednačinama (1)–(5) [36].

Hendley-Sidhu i sar. postavili su jednačinu za izračunavanje ukupnog vremena potrebnog za potpunu koro-

ziju "Charm 3" penetratora, približne mase 4500 g i 150 cm² površine (jednačina (13)) [37]:

$$\text{Potpuna korozija (godina)} = \frac{4500 \text{ g}}{\text{Stopa korozije (g cm}^{-2} \text{ god}^{-1}) \times 150 \text{ cm}^2} \quad (13)$$

Na osnovu studije Toque i Bejker [38] procenjuje se da potpuna korozija nastupa posle 27 godina, prema Handlei-Sidhu [36] posle 61 godine i 20 godina prema UNEP [25].

Handlei-Sidhu i sar. su sprovedli studiju ispitivanja uticaja PO₄³⁻, poreklom iz poljoprivrednih zemljišta, tretirana sa fosfatnim mineralnim đubrivima, na koroziju penetratora OU. Zemljišta su imala prosečan sadržaj P₂O₅ od 27 mg kg⁻¹. Stope korozije su ~7 puta manje, nego u uporedivim plavljenim zemljištima (tabela 2; br. 13. i 14.) na 0.00016–0.0044 g cm⁻² god⁻¹ [16]. Ova stopa korozije je znatno niža od utvrđenih u vazduhu ili vodi (tabela 2, br. 1. i 2.). Može se zaključiti da prisustvo PO₄³⁻ u zemljištu štiti od dalje korozije osiromašeni uranijum. Formiranje zaštitnog autunitnog i meta-autunitnih slojeva na površini OU potvrđeno je i laserskom indukovanom fluorescentnom spektroskopijom [44].

Uticaj biogeohemijskih uslova na koroziju osiromašeni uranijuma

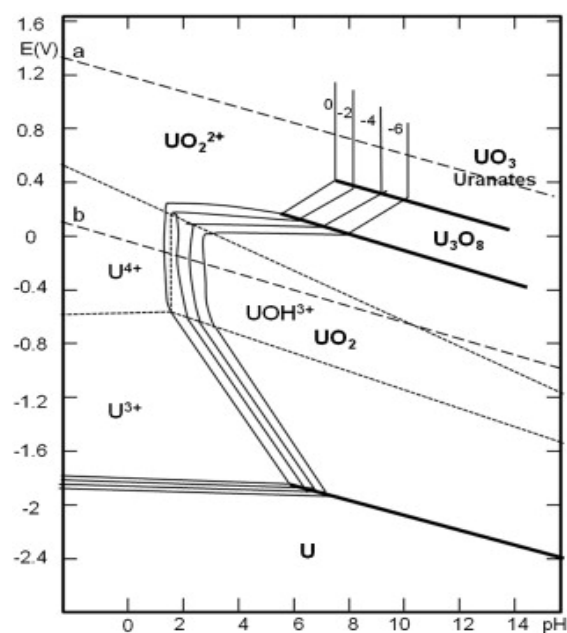
Dosad je konstatovano da sadržaj vlage u zemljištima ili sedimentima, kontroliše mehanizam korozije OU. Izuzetno je važno utvrditi kako parametri zemljišta ili sedimenata, kao što su pH, kapacitet katjonske izmene (CEC) i sadržaj organske materije utiču na stopu korozije OU [46].

Veća stopa korozije na sedimentima, u odnosu na pesak Solvej Fert (Tabela 1, 7 i 8), uprkos sličnim pH vrednostima, pripisuje se većem CEC (4,0 naspram 1,3 meq/100 g) i većem sadržaju organskog ugljenika (OC) (3,2% naspram 0,80%), tako da se i ovi faktori moraju uzeti u obzir pri proceni stope korozije [36].

Koroziona stopa je bila pet puta veća u vlažnim zemljištima (tabela 2, br. 12.) nego u vlažnom pesku na terenu (tabela 2, br 10.) [37,47], pri čemu su svi faktori korozivnosti veći u zemljištu. Zemljište je bilo više kiselo (pH 5,5 naspram 7,4) i imalo je veći sadržaj vlage (22% u poređenju sa 13 %), veći CEC (21 naspram 1,3 meq/100 g) i veći OC sadržaja (12% naspram 0,80%) u odnosu na pesak.

Kritičnu ulogu u kontroli korozije OU igra redoks potencijal, i odvija se pod oksidacionim uslovima, pri višku kiseonika i u skladu sa termodinamičkim uslovima i Eh/pH (Slika 3). Istovremena mobilizacija i imobilizacija, odnosno korozija OU i njegovo rastvaranje u oksidacionim uslovima je moguća, odnosno odigrava se oksidacija uranitita UO₂, u mobilne U(VI) jone [48]. Korozija OU prestaje pod redukcionim uslovima (pri-

sustvo sulfata i gvožđe(II)) u različitim medijima (pesak, zemljište i zalivski sedimentni) uz formiranje uranitita (UO₂) i potpune pasivizacije metala [36,37].



Slika 3. Eh–pH dijagram stabilnosti uranijuma. Linije (a) i (b) određuju granice termodinamičke stabilnosti vode na 298 K, 1 atm. pritiska. Iznad linije (a), oksidacioni uslovi, a ispod linije (b), redukcionni uslovi. Isprekidane linije razgraničavaju jonske vrste i predstavljaju stanje u kome je termodinamička aktivnost jonskih vrsta sa obe strane linije ista [49].
Figure 3. Eh–pH stability diagram of uranium. Lines (a) and (b) sets limits on the thermodynamic stability of water at 298 K, 1 atm pressure. Above the line (a), oxidizing conditions and below the line (b) reducing conditions. Dashed lines delimit the ionic species and represent the state in which the thermodynamic activity of ionic species on both sides of the same line [49].

Pokazalo se da korodiran OU utiče na biogeohemijske procese u životnoj sredini. Korodiran uranijum je jako redukcionno sredstvo i ovo svojstvo, zajedno sa slobodnim vodonikom otpuštenom tokom korozije OU, smanjuje koncentraciju redukcionih agenasa (NO₃⁻, Fe (III), SO₄²⁻) [34,36,37,42,47]. Na primer, u vlažnim zemljištima i zalivskim sedimentima, prisustvo OU povećava stopu progresije kroz redoks niz (NO₃⁻, Fe (III) i SO₄²⁻) [47]. Procesom korozije smanjuje se koncentracija kiseonika, čije odsustvo je glavni preduslov pasivizacije korozione površine.

Uticaj bakterija i gljiva na koroziju OU

Negativan uticaj bakterija i gljivica na metale i legure je poznat. One doprinose ubrzanom procesu korozije ali i povećanju mobilnosti i bioraspodivnosti metalnih jona U u procesu korozije OU, a njihovo dejstvo uslovljeno je njihovom kontrolom disanja u različitim uslovima [51].

Do danas se samo jedna studija bavila istraživanjem uticaja bakterija na transformaciju metala OU [52]. U pomenutoj studiji, izolovani su aerobni i anaerobni mikroorganizmi iz zemljišta, bogata glinama, kao njihovim prirodnim staništima i u roku od 40 dana, pod različitim eksperimentalnim uslovima, praćen je njihov uticaj na korozionu stopu OU, ali i sa ciljem da se utvrde faktori dominacije različitih bakterijskih funkcionalnih grupa. Abiotički uslovi prouzrokovali su sličnu stopu korozije kao i u biotičkim sistemima, što potvrđuje dominaciju hemijskih parametara nad mikrobiološkim procesima. Pod aerobnim uslovima, proizvodi korozije su uglavnom bili u čvrstoj fazi (~85%), sa identifikovanim oblikom urana u vidu uraninita, šoepita i hernikovita (iz meta-autunit grupe). Korozija je manje obimna pod anaerobnim uslovima u poređenju sa aerobnim uslovima, uz gubitak mase posle 40 dana, oko 3%. Neefikasnost bakterija u doprinosu korozije OU je donekle iznenađujuća i u suprotnosti sa njihovim značajnim dejstvom na koroziju čelika ili gljivičnih uticaja na OU [53].

U opsežnim i jedinstvenim studijama medjusobnog dejstva gljiva i OU potvrđeno je da prirodni mikroorganizmi i mycorrhizal gljive pokazuju visoku otpornost na prisustvo OU [54,55]. U ovim studijama, hife su dobile žutu boju što ukazuje na migraciju uranil jona u micelijumski sistem. Anaerobni uslovi doprineli su formiranju gljivičnog biofilma, koji zadržava vlagu na površini OU. Tokom 3 meseca inkubacije, u sistemu gljive – OU, utvrđen je gubitak težine od 5,5–8%, što se nije značajno razlikovalo od realnih uslova. Uzajamni mehanizmi delovanja, ukazuju da izloženost gljiva dejstvu OU doprinose izlučivanju karboksilnih kiselina, naročito oksalne kiseline koja je poznata kao jak metalni helator. Ovaj rezultat je u skladu sa izuzetnom sposobnošću izloženih gljiva dejstvu OU da akumuliraju mobilne uranil jone svojom biomasom (300–400 mg g⁻¹ suve mase), sa velikom biomineralizacijom u svim delovima gljivičnih kolonija. Elektronskom mikroskopijom i XRD analizom izvršena je karakterizacija biomase gljiva i dokazano je prisustvo stabilnih minerala uranil fosfata iz grupe meta autunita što potvrđuje da gljive transformišu metalni uranijum u termodinamički stabilne minerale [54,55].

TRANSPORT, MOBILNOST I BIORASPOLOŽIVOST RASPADA PRODUKATA OU

Transport OU aerosolom

Poznato je da se od 10–70% municije sa OU konvertuje u čestice aerosola prilikom kontakta sa tvrdom metom [14]. Disperzija čestica OU zavisi od njihove veličine i gustine i meteoroloških uslova [25]. Istraživanja u postkonfliktnim zonama na Kosovu potvrdila su da je najintezivnija kontaminacija OU bila u blizini

mesta dejstva, da opada sa udaljenošću i da je bila merljiva od 10–50 m od mete [17]. U postkonfliktnoj zoni u Bosni i Hercegovini potvrđena je merljiva kontaminacija česticama OU na udaljenosti do 200 metara od tačke dejstva [26].

Istraživanja disperzije čestica oksida uranijuma, nastalih tokom sagorevanja otpadnog metala OU, u fabrici za proizvodnju OU u Colonie (NI, USA), procenjeno je, da je najmanje 3,4 t OU deponovano u okruženju fabrike na površini 1 km² a da su čestice OU detektovane na udaljenosti od 600 m od fabrike u pravcu dominantnog vetra. U prikupljenim česticama zemljišta i prašine identifikovani su mešoviti oksidi UO₂^{+x} i U₃O₈, 20–64 μm u prečniku [56,57].

U proseku se aerosoli rasprostiru do oko 5 km od mesta pogotka, mada je utvrđen njihov domet do 80 km od mesta pogotka U svakom slučaju, njihov dalji put je potpuno neizvestan, zavisi od ruže vetrova, vrste padavina i topografije terena [12].

Transport OU preko zemljišta i sedimenata

Poznavanje globalnog ciklusa urana nema za cilj samo određivanje nivoa kontaminacije i konstatovanje posledica, već sticanje saznanja uz pomoć kojih možemo sa sigurnošću predvideti sve procese koji utiču na njegov transport i fiksaciju i tako razviti modele zaštite životne sredine.

Mobilnost urana (pretežno U(VI) jona) u litosferi i hidrosferi odvija se u uslovima složenih hemijskih i fizičko-hemijskih prirodnih procesa. Rastvorljivost urana u zemljištu prvenstveno zavisi od pH sredine, redoks potencijala, a zatim od građe i mineralnog sastava čvrste faze, koncentracije neorganskih jedinjenja, količine i tipa organskih jedinjenja u zemljištima i zemljišnim rastvorima, temperature zemljišta, pritiska, sadržaja vlage i mikrobiološke aktivnosti. Transport urana u sistemu zemlja – voda odvija se uglavnom u rastvornom ili suspendovanom obliku, difuzijom ili masenim prenosom. Proces koji uklanjaju uran iz zemljišnih rastvora su precipitacija, koprecipitacija, adsorpcija i ugrađivanje u biološke sisteme [58].

Utvrđeno je da zemljište, naročito ako je kiselo, može uticati na povećanje mobilnosti jona uranijuma, kao i na ravnotežu sorpcionih procesa. Autori su takođe proučavali kapacitet adsorpcije različitih tipova zemljišta i utvrdili da zemljišta, sa visokim sadržajem karbonata imaju najmanji adsorpcioni kapacitet, verovatno što grade veoma rastvoran uranil-karbonat, npr. UO₂CO₃, [UO₂(CO₃)₂] ili [UO₂(CO₃)₂]. Pod aerobnim uslovima, gvožđe može igrati ključnu ulogu u kontrolisanju kretanja uranijuma kroz zemljište. Uranijum može kompleksirati gvožđe, koje se nalazi u mnogobrojnim solima u zemljištu. Takođe, uranijum gradi komplekse sa huminskim kiselinama prisutnim u zemljištu. Kompleksiranje sa organskim jedinjenjima utiče na smanjivanje brzine migracije uranijuma kroz zem-

ljište čak za nekoliko reda veličine, tako da uranijum postaje značajno nepokretan [59].

Kvantifikacija sorpcije uranijuma na zemljišnim matriksima, može se odrediti primenom sekvencijalne ekstrakcije, korišćenjem različitih ekstrakcionih sredstava rastuće ekstrakcione moći, koja selektivno rastvaraju specifično asocirane frakcije urana iz istog geološkog uzorka. Tako se mogu odrediti vodo-rastvorljivi i izmenjivo-adsorbovani oblici urana, vezani za karbonatne, okside Fe i Mn, organsku fazu i strukturno vezan (inertan) [60]. Analiza zemljišta, kontaminiranih osiromašenim uranijumom, sa Kircudbright poligona, slabo snabdevena organskim materijama, pokazala je da je OU koloidno vezan sa gvoždjem i aluminijumom [61]. U sličnim studijama na zemljištima, niskog sadržaja organskih materija, u južnoj Srbiji, OU bio određen u frakcijama sa karbonatima i gvožđe/mangan oksidima [62].

Ispitivanjem migracije urana sa korodiranog penetratora u peskovito-glinovitim zemljištima Mojave Desert, region Yuma, u zavisnosti od dubine zemljišta, utvrđeno je da na površini zemljišta dominira žuto narandžasti šepiolit, na dubini od 2–4 cm, svetlo žuti metašopite a na dubini ispod 4 cm U je bio strukturno vezan za silikate [63]. Studija potvrđuje pokretljivost urana poreklom iz korozionih proizvoda penetratora kao i da se njegov oblik javljanja menja sa dubinom zemljišta. Tako je u zoni sukoba na Kosovu, nakon 1.5 godine od dejstva alijanse, kontaminacija uranom potvrđena na dubini od 20 cm [17], a u Bosni i Hercegovini, 6,5 godina nakon dejstva, na 40 cm dubine [26].

Eksperiment sa kolonama je korišćen je za ispitivanje mobilnosti produkta korozije OU penetratora u trajanju od 98 dana. Utvrđeno je prisustvo metašopita u interakciji sa mobilnim UO_2^{2+} u gornjih 1,7 cm kolone. Modeliranje je pokazalo da se većina rastvorenog U vezuje za frakciju peska sporom hemijsko kinetičkom desorpcijom i da će to ponašanje dominirati u realnim uslovima [42].

Schimmack i sar. sprovedli su trogodišnja ispitivanja procesa korozije i luženja šest uzoraka ispaljene municije sa OU, mase od 145–264 g u laboratorijskim uslovima u koloni mešanjem sa 3.3.kg različitih tipova zemljišta [45]. Kolone su se kvasile jednom nedeljno sintetičkom kišom, a sadržaj urana određivan u precdnim vodama. Sintetička kiša sadržala je 0,09 mM NH_4NO_3 , 0,08 mM $(NH_4)_2SO_4$ i 0,05 mM $CaSO_4$, pH 6. Dobijeni rezultati ukazuju da je u proseku oko 14,5 g ili 7,9% od inicijalne mase izluženo sa dramatičnim povećanjem u trećoj godini u odnosu na prvu što predstavlja potencijalnu opasnost za kontaminaciju podezmnih voda, ali i vremensku promenljivost i nezakonitost. Prosečno se izluživalo oko 1mg U nedeljno što predstavlja potencijalnu opasnost za kontaminirane lokalitete imajući u vidu da je $15 \mu g L^{-1}$ preporuka WHO za dozvoljen sadržaj urana u vodi za piće. Utvrđeno je da

zemljišta sa visokim sadržajem peska, imaju manji sorpcioni kapacitet za uran što je slučaj na većini kontaminiranih lokaliteta. Uranske vrste u ocednim vodama, zemljištu i produktima korozije na površini OU određivane su lasersko indukovanom fluorescentnom spektroskopijom (TRLFS). Dominantne vrste uranskih jedinjenja u ocednim vodama su bili hidroksidni kompleksi $(UO_2)_3(OH)_5^+$ u nekarbonatnim zemljištima i karbonatni kompleksi u karbonatnim zemljištima $UO_2(CO_3)_3^{4-}$. Najdominantniji faktor u formiranju uranskih kompleksa i vrsta u zemljišnim rastvorima je pH, koji se za vreme trajanja oglada kretao između 6 i 8 [64]. Na kraju oglada ispitani su uzorci zemljišta koji okružuje OU, sa različitih dubina i OU. Utvrđena je razlika između početne i završne mase. Produkti korozije, crne i žute boje, uklonjeni su mehanički a potpuno čišćenje metaka od produkata korozije obavljeno je rastvaranjem u 65% azotnoj kiselini, pri čemu su se površinski produkti korozije brzo rastvorili za razliku od metalnog uranijuma. TRLFS metodom u zemljištu su detektovani minerali $AlH(UO_2)(PO_4)_4 \cdot 16H_2O$ (sabugalit) i autunit $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10(H_2O)$. Oko 75% uranijuma je detektovano u zemljištu u samoj blizini projektila, 12% je pronadjeno u ostatku zemljišta, 13% je migriralo niz zemljišni profil. Na zemljištima tipa luvisol sa šljunkovitim frakcijama, konstatovano je 2–3% urana iznad metalnog fragmenta kao posledica zemljišno-vodnog potencijala što je prouzrokovalo kretanja vode na gore. U produktima korozije na osiromešenom uranijumu konstatovane su i druge uransko-fosfatne vrste, kao što je UO_2HPO_4 .

Saradnici Instituta za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina verifikovali su tehničko-tehnološko rešenje, URANOFIX, namenjeno remedijaciji zemljišta kontaminiranog osiromašenim uranijumom na bazi domaćih fosfata ležišta Lisina „Bosilegrad“ bazirajući se na činjenici da se uran u prirodi pojavljuje u mineralima na bazi fosfora. Fosfatno indukovana stabilizacija, primenom apatita, zasnovana je na mehanizmu precipitacije nove faze, tj. apatit se rastvara i formira se nova faza uranijum fosfata. Niska rastvorljivost autunuta $K_{sp} = 10^{-49}$ je osnov njihove stabilnosti u dugom geološkom periodu (milioni godina) pod veoma različitim uslovima, pH 2 do 12 [58].

Biodostupnost: adsorpcija od strane biljaka i prostim organizmima

Biljke i drveće

Postoji veliki broj istraživanja na temu usvajanja urana antropogenog porekla, od strane gajenih biljaka. Sklonost pojedinih biljnih vrsta da usvajaju uran preko fiziološkog praga (hiperakumulatori) iskorišćen je za fitoremedijaciju kontaminiranih medijuma uranom [1,6,9,10,11,58,65]. Relativno je malo studija o usvajanju OU od strane biljaka. Istraživanja Schimmack i sar. i Oliver i sar., ilustruju toksičnost OU na biljke, trave i

paprat, uzorkovanih sa streljačkog poligona Kirkcudbright i Eskmeals u Velikoj Britaniji. Zabeležena maksimalna kontaminacija je $3,38 \text{ mgU kg}^{-1}$ suve mase biljaka [45,66].

Efekat usvajanja produkata korodiranog penetratora OU od strane tri vrste trava, (*Schizachirium Scoparium*, *Buchloe Dactiloide* i *Aristida Purpurea*) je bio ispitivan u laboratorijskim uslovima [67]. *A. purpurea* i *B. dactiloides* pokazivale su otpornost do koncentracije OU u zemljištima od 25000 mg kg^{-1} , kada se fitotoksično dejstvo urana manifestovalo kroz smanjenje biomase. Rast *S. Scoparium* je bio stimulisan na zemljištu sa koncentracijama urana od 50 i 500 mg kg^{-1} što je potvrđeno i sa biljkama kukuruza pri koncentraciji od 25 mg kg^{-1} u vegetacionim ogledima [65].

OU je takođe otkriven u crnim hrastovima, koji su rasli na močvarnim lokalitetima kontaminiranim osiromašenim uranijumom. Koncentracije U u stablu biljke su merene preko 10 godina i ustanovljeno je da je koncentracija ekvivalentna koncentracijama podzemnih voda. Autori sugerišu, da se hrast koristi kao bioindikator kontaminacije različitih medijuma sa OU [68].

Zbog bliskog jonskog radijusa ($r = 1.05 \text{ \AA}$) sa radijusom Ca^{2+} ($r = 1.06 \text{ \AA}$) uran zamenjuje kalcijum. Iz tog razloga sa stanovišta dislokacije urana iz zemljišta u biljku, kalcijum se smatra metaboličkim analogom urana [69].

Lišajevi, mahovine i gljive

Analiza lišaja kore drveta, obezbeđuje korisnu procenu kvaliteta vazduha, jer oni akumuliraju supstance iz atmosfernih čestica. Povišen sadržaj OU u lišajevima je konstatovan na lokacijama u Crnoj Gori i Bosni i Hercegovini, što se pripisuje vazdušnom zagađenju [17,25,26].

U regionu zapadnog Balkana, sa visokim aktivnostima ^{238}U , od 1130–5390 Bk kg^{-1} , potvrđen je visok nivo aktivnosti u mahovini, lišajevima i gljivama [70]. Lišaji, mahovine i gljive su jeftini i lako dostupni bioindikator nivoa kontaminacije medijuma sa OU [71].

Gliste

Oko 80% ukupne faune u zemljištu čine gliste, koje efikasno akumuliraju teške metale i radionuklide i igraju značajnu ulogu u lancu ishrane. U prirodno visokom sadržaju uranijuma u Norveškoj, konstatovan je visok transfer faktor uranijuma (0,09–0,25) iz zemljišta u različite vrste glista [72]. Oliver i sar., su u prikupljenim glistama sa kontaminiranih poligona sa OU, Kirkcudbright i Eskmeals u Velikoj Britaniji, konstatovali visok stepen akumulacije, organski vezanog urana u odnosu na prirodni nivo [66]. Rezultati su u suprotnosti sa onima dobijenim sa Kosova, gde nisu utvrđene razlike što se pripisuje heterogenosti zemljišta i kraćim vremenom izlaganja glista uranu [73].

ZAKLJUČAK

Cilj rada je davanje doprinosa razumevanju procesa i faktora koji kontrolišu koroziju osiromašenog uranijuma i transport produkata korozije penetratora kroz životnu sredinu.

Formiranje aerosola OU tokom interakcije penetratora OU sa čvrstom metom, predstavlja dominantan put kontaminacije životne sredine vazdušnim transportom i glavna opasnost na ljudsko zdravlje. Put kontaminacije ovih čestica pre svega zavisi od atmosfernih prilika.

Korozija penetratora OU je složen proces, specifičan za svaki lokalitet i odvija se u interakciji hemijskih, fizičko–hemijskih i biogehemijskih procesa.

Dominantni faktori koji utiču na koroziju su pH sredine, redoks potencijal, geomorfološka građa zemljišta, koncentracija i vrste neorganskih i organskih jedinjenja u zemljištima, temperatura zemljišta, pritisak, sadržaj vlage, mikrobiološke i fungicidne aktivnosti, mikro zemljišne faune, salinitet (ukoliko je penetrator dospelo u morske vode). Isti faktori utiču i na rastvaranje produkata korozije. Zaključak je, da svaki kontaminirani lokalitet predstavlja specifičan slučaj i zahteva obiman monitoring i multidisciplinarni pristup saniranja.

U uverenju da na temu zaštite stanovništva od jonizujućeg zračenja nikada nije previše rečeno, izložen materijal predstavlja i svojevrsnu deklaraciju tehnološkog pokajanja, priznanje da je razvojni put ugrožen ozbiljnim neplaniranim efektima i ujedno apel da se odnos prema životnoj sredini i stanovništvu vrati iz zloupotrebe u oblast razumne upotrebe. Naš zadatak je da se pogubno dejstvo osiromašenog uranijuma minimizira i da se spreči njegovo prodiranje u lanac ishrane, u protivnom "invisible threat" će delovati beskonačno dugo sa svim svojim pogubnim posledicama na buduće generacije.

Zahvalnica

Autori su zahvalni Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije koji su podržali ova istraživanja kroz Projekat br. TR 31003.

LITERATURA

- [1] M. Stojanović, J. Milojković, in: Ivan Golubev (Eds.), *Phytoremediation of Uranium Contaminated Soils*, Handbook of Phytoremediation Nova Science Publishers Inc., New York, United States of America, 2011, pp. 93–136.
- [2] V. Yablokov, B. Vassily, B. Nesterenko, V. Nesterenk, *Chernobyl Consequences of the Catastrophe for People and the Environment*, Published by Blackwell Publishing on behalf of the New York Academy of Sciences, Boston, MA, 2009.

- [3] <http://www.world-nuclear.org/info/Safety-and-Security/Radiation-and-Health/Naturally-Occurring-Radioactive-Materials-NORM/#.UknmEYblYvk> (18.9.2013).
- [4] <http://www.epa.gov/radiation/tenorm/> (18.9.2013).
- [5] I. Grzetic, R. Jelenković, Prirodni radioaktivni elementi: geolosko poreklo, oblici pojavljivanja i migracije, Jonizujuća zračenja iz prirode, JDZZ Beograd (1995) 3–39.
- [6] M. Stojanović, J. Milojković, Z. Lopičić, M. Mihajlović, M. Rajković, G. Vitorović, in: Alik Ya, Vasiliev and Mikhail Sidorov (Eds.), Anthropogenic sources of uranium in Serbia – risk assessment on environment and human health. Uranium: Characteristics, Occurrence and Human Exposure, Nova Science Publishers Inc., New York, 2012, pp 46–86.
- [7] G.D. Djurić, Lj.D. Popović, Uranijum u životnoj sredini - Nulto stanje u Srbiji, Hem. Ind. **55** (2001) 289–294.
- [8] M. Stojanović, J. Mrdaković Popić, D. Stevanović, Lj. Martinović, Phosphorus fertilizers as source of uranium in Serbian soils, Agron. Sustain. Dev. **26** (2006) 179–183.
- [9] M. Stojanović, M. Mihajlović, J. Milojković, Z. Lopičić, M. Adamović, S. Stanković, Efficient phytoremediation of uranium mine tailings by tobacco, Environ. Chem. Let. (2012) 377–381.
- [10] M. Sarić, M. Stojanović, M. Babić, Uranium in plant species grown on natural barren soil. J. Plant. Nutr. **18** (1995) 1509–1518.
- [11] M. Stojanović, D. Stevanović, D. Iles, M. Grubišić, J. Milojković, The effect of the uranium content in the tailings on some cultivated plants, Water Air Soil Poll. **200** (2009) 101–108.
- [12] M. Rajković, Osiromašeni uranijum, I-Uranijum, radioaktivnost i zakonska regulativa, Hem. Ind. **55** (2001) 167–182.
- [13] M. Rajković, Depleted Uranium, S. Brstina, Ed., Vojnoizdavački zavod, Beograd, 2001.
- [14] A. Bleise, P.R. Danesi, W. Burkart, Properties, use and health effects of depleted uranium (DU): A general overview. J. Environ. Radioactiv. **64** (2003) 93–112.
- [15] E.I. Hamilton, Depleted uranium (DU): a holistic consideration of DU and related matters. Sci. Total Environ. **281** (2001) 5–21.
- [16] S. Handley-Sidhu, M. Keith-Roach, R. Loyd, J. David, A. Vaughan, A review of the environmental corrosion, fate and bioavailability of munitions grade depleted uranium. Sci Total Environ, **408** (2010) 5690–5700.
- [17] UNEP, Depleted uranium in Kosovo, post-conflict environmental assessment. United Nations Environment Programme, Switzerland, 2001, <http://postconflict.unep.ch/publications/uranium.pdf> (18.9.2013).
- [18] S.Z. Žunić, J.W. Mietelski, S. Blazej, P. Gaća, E. Tomankiewicz, P. Ujić, I. Celiković, O. Cuknić, M. Demajo, Traces of DU in samples of environmental bio-monitors (non-flowering plants, fungi) and soil from targetsites of the Western Balkan region, J. Environ. Radioactiv. **99** (2008) 1324–1328.
- [19] M. B. Rajković, A. Đorđević, in: M. Stojanović (Ed.), Possibility of serbian soil contamination by depleted uranium after NATO bombing 1999, Radionuclide contamination of Serbian soil and remediation possibility, ITNMS, Belgrade, 2006, pp. 167–219.
- [20] UNEP, Technical report on capacity-building for the assessment of depleted uranium in Iraq, Switzerland: United Nations Environmental Program, 2007.
- [21] G. Jia, M. Belli, U. Sansone, S. Rosamilia, S. Gaudino, Concentration and characteristics of depleted uranium in biological and water samples collected in Bosnia and Herzegovina, J Environ. Radioactiv. **89** (2006) 172–187.
- [22] C. Papastefanou, Depleted uranium in military conflicts and the impact on the environment, Health Phys. **83** (2002) 280–282.
- [23] R. L. Erikson, A review of the environmental behavior of uranium derived from depleted uranium alloy penetrators, Technical Report PNL-7213, Pacific Northwest Laboratory, Richland, Washington DC, 1990.
- [24] M. Radenković, T. Anđelić, M. Kovačević, P. Vukotić, Depleted uranium in the air during the cleanup operations of Cape Arza, J. Serb. Chem. Soc. **69** (2004) 1153–1155.
- [25] UNEP, Depleted Uranium in Serbia and Montenegro- Post Conflict Environmental Assessment, Geneva, 2002. <http://postconflict.unep.ch/publications/duserbiamont.pdf> (18.9.2013).
- [26] UNEP, Depleted uranium in Bosnia and Herzegovina: Postconflict environmental assessment. United Nations Environment Programme, Imprimerie Chirat, 2003. http://www.unep.org/disastersandconflicts/portals/155/disastersandconflicts/docs/dup/BIH_DU_report.pdf (18.9.2013).
- [27] UNEP, Discussion of health issues: appendix K. In: Depleted Uranium in Serbia and Montenegro – Post Conflict Environmental Assessment. UNEP, Geneva, 2002, pp. 179–183.
- [28] S. Petković, M. Zarić, Z. Dević, Upotreba municije sa osiromasenim uranom u agresiji NATO na saveznu republiku Jugoslaviju, Hem. Ind. **55** (2001) 318–324.
- [29] P.R. Danesi, A. Markowicz, E. Chinea-Cano, W. Burkart, B. Salbu, D. Donohue, Depleted uranium particles in selected Kosovo samples, J. Environ. Radioact. **64** (2003) 143–154.
- [30] B. Salbu, K. Janssens, O. Lind, K. Proost, P. Danesi, Oxidation states of uranium in DU particles from Kosovo, J. Environ. Radioact. **64** (2003) 167–173.
- [31] B. Salbu, K. Janssens, O. Lind, K. Proost, P. Danesi, Oxidation states of uranium in depleted-uranium particles from Kuwait, J. Environ. Radioact. **78** (2005) 125–135.
- [32] M.A. Parkhurst, Measuring aerosols generated inside armoured vehicles perforated by depleted uranium ammunitions, Radiat. Prot. Dosim. **105** (2003) 167–170.
- [33] W. Dong, G. Xie, T.R. Miller, M.P. Franklin, T.R. Oxenberg, E.J. Bouwer, Sorption and bioreduction of hexavalent uranium at a military facility by the Chesapeake Bay, Environ. Pollut. **142** (2006) 132–142.
- [34] C.A. Laue, D. Gates-Anderson, T.E. Fitch, Dissolution of metallic uranium and its alloys, J. Radioanal. Nucl. Chem. **261** (2004) 709–717.

- [35] M.J.M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (Eds.), National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, TX, 1974.
- [36] S. Handley-Sidhu, The biogeochemical controls on the corrosion and fate of depleted uranium, PhD Thesis, University of Plymouth, 2008.
- [37] S. Handley-Sidhu, P.J. Worsfold, C. Boothman, J.R. Lloyd, R. Alvarez, F.R. Livens, Corrosion and fate of depleted uranium penetrators under progressively anaerobic conditions in estuarine sediment, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 350–355.
- [38] C.C. Toque, A.C. Baker, MOD DU program: The corrosion of depleted uranium in the Kirkcudbright and Eskmeals terrestrial environments. DSTL/CR10978 V2.0, Alverstoke, 2006.
- [39] D. Langmuir, Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore-deposits, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42** (1978) 547–569.
- [40] P.P. Trzaskoma, Corrosion rates and electrochemical studies of depleted uranium alloy tungsten fiber metal matrix composite. *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1398–1402.
- [41] J.F. McIntyre, E.P. Lefeave, K.A. Musselman, Galvanic corrosion behaviour of depleted uranium in synthetic seawater coupled to aluminium, magnesium, and mild steel, *Corros. Sci.* **44** (1988) 502–510.
- [42] S. Handley-Sidhu, N.D. Bryan, P.J. Worsfold, D.J. Vaughan, F.R. Livens, M.J. Keith-Roach Corrosion and transport of depleted uranium in sand-rich environments, *Chemosphere* **77** (2009) 1434–1439.
- [43] M. Fomina, J. Charnock, S. Hillier, R. Alvarez, G.F. Livens, M.G. Gadd, Role of fungi in the biogeochemical fate of depleted uranium, *Curr. Biol.* **18** (2008) 375–377.
- [44] N. Baumann, T. Arnold, G. Geipel, R.E. Trueman, S. Black, D. Read, Detection of U(VI) on the surface of latered depleted uranium by time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy (TRLFS), *Sci. Total. Environ.* **366** (2007) 905–909.
- [45] W. Schimmack, U. Gerstmann, W. Schultz, G. Geipel, Long-term corrosion and leaching of depleted uranium (DU) in soil, *Radiat. Environ. Biophys.* **46** (2007) 221–227.
- [46] E. Mattsson, Basic Corrosion Technology for Scientists and Engineers, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1989.
- [47] S. Handley-Sidhu, P. Worsfold, F.R. Livens, D. Vaughan, J. Lloyd, C. Boothman et al. Biogeochemical controls on the corrosion of depleted uranium alloy in subsurface soils, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 6177–6182.
- [48] J.M. Senko, J.D. Istok, J.M. Suflita, L.M. Krumholz, In-situ evidence for uranium immobilization and remobilization, *Environ. Sci. Technol.* **367** (2002) 1491–1496.
- [49] N. De Zoubov, Establishment and interpretation of potential-pH equilibrium diagrams. M. Pourbaix (Ed.), Atlas of Electroch. Equilibria in Aqueous Solution, NACE, Houston, TX, 1974, pp. 198–212.
- [50] M. Stojanović, Č. Lačnjevac, M. Lopičić, M. Rajković, M. Petrović, Corrosion and corrosion behavior of depleted uranium, In: *Korozija i zaštita materijala*, Izdavač: ITNMS Beograd i Inženjersko društvo za koroziju Beograd, Z. Gulišija i Č. Lačnjevac, ur., 2012, str. 223–261.
- [51] G.D. Gadd. Metals, minerals and microbes: Geomicrobiology and bioremediation, *Microbiology* **156** (2010) 609–643.
- [52] R. Alvarez, F.R. Livens, J. Lloyd, J. Holt, C. Boothman, W. Wincott P et al. Geochemical and microbial controls on the decomposition of depleted uranium in the environment: Experimental studies using soil microorganisms. *Geomicrobiol. J.* **28** (2011) 457–470.
- [53] H.A. Videla, K. Herrera, Microbiologically influenced corrosion: Looking to the future, *Int. Microbiol.* **8** (2005) 169–180.
- [54] M. Fomina, J. Charnock, S. Hillier, R. Alvarez, G.F. Livens, M.G. Gadd, Role of fungi in the biogeochemical fate of depleted uranium, *Curr. Biol.* **18** (2008) 375–377.
- [55] M. Fomina, J. Charnock, S. Hillier, R. Alvarez, G.F. Livens, M.G. Gadd, Fungal transformations of uranium oxides, *Environ. Microbiol.* **9** (2007) 1696–1710.
- [56] S.N. Lloyd, S.R. Chenery, R.R. Parrish, The distribution of depleted-uranium contamination in Colonie, New York, *Sci. Total. Environ.* **408** (2009) 397–407.
- [57] S.N. Lloyd, S.R. Chenery, R.R. Parrish, The morphologies and compositions of depleted-uranium particles from an environmental case study, *Mineral. Mag.* **73** (2009) 495–510.
- [58] M. Stojanović, Radionuclide contamination of Serbian soil and remediation possibility, Institute for Technology of Nuclear and Other Minerals Raw Materials, Belgrade, 2006.
- [59] M.C. Duff, J.U. Coughlin, D.B. Hunter, Uranium coprecipitation with iron oxide minerals, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **66** (2002) 3533–3547.
- [60] A. Tessier, M.P. Campbell, M. Bisson, Sequential extraction procedure for speciation of Particulate Trace Metals, *Anal. Chem.* **54** (1979) 844–851.
- [61] C.M. Graham, W.I. Oliver, B.A. MacKenzie, M.R. Ellam, G.J. Farmer, An integrated colloid fractionation approach applied to the characterisation of porewater uranium–humic interactions at a depleted uranium contaminated site, *Sci. Total. Environ.* **404** (2008) 207–217.
- [62] M. Radenković, S. Cupac, J. Joksić, D. Todorović, Depleted Uranium mobility and fractionation in contaminated soil (Southern Serbia), *Env. Sci. Pollut. Res.* **15** (2008) 61–67.
- [63] B. Buck, A.L. Brock, W.H. Jonhso, A.L. Ulery, Corrosion of Depleted Uranium in an Arid Environment: Soil-Geomorphology, SEM/EDS, XRD, and Electron Microprobe Analyses, Soil and Sediment Contamination: An International Journal **13** (2004) 545–561.
- [64] G. Echevarria, M. Sheppard, J. Morel, Effect of pH on the sorption of uranium in soils, *J. Environ. Radioact.* **53** (2001) 257–264.
- [65] M. Stojanović, D. Stevanović, D. Iles, M. Grubišić, J. Milojković, Phytotoxic effect of uranium on the growing up and development plant of corn, *Water Air Soil Poll.* **209** (2010) 401–410.

- [66] W.I. Oliver, M.C. Graham, B.A. MacKenzie, M.R. Ellam, J.G. Farmer, Assessing depleted uranium (DU) contamination of soil, plants and earthworms at UK weapons testing sites, *J. Environ. Monit.* **9** (2007) 740–748.
- [67] C.M. Meyer, T. McLendon, D. Price, J. Fleckenstein, E. Schnug, Uptake of munition-derived depleted uranium by three grass species. *J. Plant. Nutr.* **27** (2004) 1415–1429.
- [68] D.J. Edmands, J.D. Brabander, D.S. Coleman, Uptake and mobility of uranium in black oaks: Implications for biomonitoring depleted-uranium-contaminated groundwater, *Chemosphere* **44** (2001) 789–795.
- [69] H. Tunney, M. Stojanović, J. Mrdaković Popić, D. McGrath, C. Zhang, Relationship of soil phosphorus with uranium in grassland mineral soils in Ireland using soils from a long-term phosphorus experiment and a National soil database, *J. Plant. Nutr. Soil Sci.* **172** (2009) 346–352.
- [70] S. Žunić, J. Mieltski, S. Blazej, P. Gaća, E. Tomankiewicz, P. Ujić, I. Celiković, O. Cuknić, M. Demajo, Traces of DU in samples of environmental bio-monitors (non-flowering plants, fungi) and soil from target sites of the Western Balkan region, *J. Environ. Radioactiv.* **99** (2008) 1324–1328.
- [71] A. Di Lella, L. Frati, G. Protano, F. Riccobono, Lichens as biomonitors of uranium and other trace elements in an area of Kosovo heavily shelled with depleted uranium rounds, *Atmos. Environ.* **37** (2003) 5445–5449.
- [72] J. Mrdakovic Popic, J. Brit Salbu, L. Skipperud, Ecological transfer of radionuclides and metals to free-living earthworm species in natural habitats rich in NORM, *Sci. Total. Environ.* **14** (2011) 167–176.
- [73] A. Di Lella, F. Nannoni, G. Protano, F. Riccobono, Uranium contents and ²³⁵U/²³⁸U atom ratios in soil and earthworms in western Kosovo after the 1999 war, *Sci. Total. Environ.* **337** (2005) 109–118.

SUMMARY

ECOLOGICAL AND CORROSION BEHAVIOR OF DEPLETED URANIUM

Mirjana D. Stojanović¹, Časlav M. Lačnjevac², Marija L. Mihajlović¹, Marija V. Petrović¹, Tanja D. Šoštarčić¹, Jelena T. Petrović¹, Jelena V. Milojković¹

¹*Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Belgrade, Serbia*

²*Faculty of Agriculture, University of Belgrade, Serbia*

(Review paper)

Environmental pollution with radionuclides, particularly uranium and its decay products is a serious global problem. The current scientific studies estimated that the contamination originating from TENORM, caused by nuclear and non-nuclear technologies, has significantly increased natural level of radioactivity in the last thirty years. During the last decades all the more were talking about the “new pollutant” – depleted uranium (DU), which has been used in anti-tank penetrators because of its high density, penetration and pyrophoric properties. It is estimated that during the Gulf War, the war in Bosnia and Yugoslavia and during the invasion of Iraq, 1.4 million missiles with depleted uranium was fired. During the NATO aggression against the ex Yugoslavia in 1999, 112 locations in Kosovo and Metohija, 12 locations in southern Serbia and two locations in Montenegro were bombed. On this occasion, approximately 10 tons of depleted uranium were entered into the environment, mainly on land, where the degree of contamination ranged from 200 to 235000 Bq/kg, which is up to 1000 times higher than the natural level. Fourteen years ago there was very little information about the behavior of ecological systems damaged by DU penetrators fired. Today, unfortunately, we are increasingly faced with the “invisible threat” of depleted uranium, which has a strong radioactive and hemotoxic impact on human health. Present paper provides a detailed overview of the current understanding of corrosion and corrosion behavior of DU and environmental factors that control corrosion, together with indicators of environmental impact in order to highlight areas that need further attention in developing remediation programs.

Keywords: Depleted uranium • Corrosion
• Behavior • Environment