

УДК 550.4:546.7(476)

**ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ
В ПОЧВАХ РАЗНЫХ ТИПОВ*****Е. Г. Сарасеко***кандидат биологических наук,
старший научный сотрудник РНИУП «Институт радиологии»***Е. И. Дегтярева***кандидат биологических наук, доцент кафедры природопользования
и охраны природы УО МГПУ им. И. П. Шамякина

Изучение трансформации форм радионуклидов, в значительной степени определяющей биологическую доступность радионуклидов, представляет научную и практическую значимость при составлении долгосрочных прогнозов накопления ^{137}Cs и ^{90}Sr в растениях. Соотношение между отдельными формами нахождения радионуклидов зависит от типа почв (агрохимических характеристик, качественного состава), строения генетического профиля, метеорологических условий, вида растений, сезона года, других природных факторов, а также применяемой экспериментальной методики. Рассмотрено несколько методов последовательной экстракции почв, включая общепринятую методику Ф. И. Павлоцкой.

Введение

Поглощение сельскохозяйственными растениями ^{137}Cs и ^{90}Sr , как и любого другого химического элемента, зависит от ряда факторов. Результаты многочисленных исследований отечественных и зарубежных исследователей дают основание объединить эти факторы в четыре основные группы:

1) химические свойства радионуклидов (знак заряда иона, величина заряда, форма соединения, способность к адсорбции, способность к комплексообразованию, способность к гидролизу, формы нахождения радионуклидов в почве);

2) агрохимические характеристики почвы (минералогический состав, химический состав, влажность и плотность почвы, содержание органического вещества, кислотность, катионный состав почвенного раствора, катионный состав почвенно-поглощающего комплекса, степень насыщенности основаниями, емкость поглощения, степень агрохимической окультуренности почв);

3) биологические особенности растений (особенности минерального питания, урожайность, межвидовые и сортовые отличия);

4) природно-климатические условия (продолжительность вегетационного периода, теплообеспеченность, влагообеспеченность, величина гидротермического коэффициента) [1], [2].

Почва является начальным звеном миграции радионуклидов, так как особенности их взаимодействия с компонентами почвенного комплекса определяют характер движения нуклидов в остальных звеньях биологического цикла. Соотношение форм радиоизотопов в почвах определяется, во-первых, их пропорциями от глобальных и аварийных выпадений; во-вторых, положением в зависимости от удаленности от атомной электростанции и радиоактивного ореола, обусловленных первичной дифференциацией количеств и соотношений форм в период аварийной эмиссии, атмосферного переноса и выпадений на земной поверхности; в-третьих, вторичными процессами миграции в зависимости от типа почв и почвенных горизонтов, через которые инфильтруются или фиксируются изотопы; в-четвертых, педогеохимической средой, способствующей физическому и химическому выветриванию труднорастворимых радиоактивных частиц и соединений и переходу их из одних форм в другие; в-пятых, состоянием трансформации от техногенных к природно-техногенным соединениям в различных фациальных обстановках [3].

На результаты степени сорбции радионуклидов в почве оказывает большое влияние применяемая экспериментальная методика. Биологическая доступность ^{137}Cs и ^{90}Sr , интенсивность их поступления в растения определяются формой нахождения радионуклидов в почве. По литературным данным, среди многообразия форм нахождения радионуклидов в природных средах большинство зарубежных учёных и стран СНГ выделяют следующие: водорастворимую, обменную, необменную и прочнофиксированную. Для их определения используется метод последовательных экстракций. Каждый экстрагент вытесняет из почвенной навески ту часть химического элемента (радионуклида), которая связана только с определенной почвенной компонентой или по определенному механизму взаимодействия, причем основным допущением является установление ионного равновесия между раствором и экстрагируемой почвой [4]. Используется множество методов последовательной экстракции почв. Некоторые из них представлены ниже.

• **Метод последовательной экстракции Ф. И. Павлоцкой (1974) [5]**

После обработки пробы воздушно-сухой просеянной почвы (<1 мм) экстрагентами выделяются следующие фракции (экстрагируемые формы) радионуклидов:

1. *Водорастворимые формы.* Соотношение – почва: дистиллированная вода 1:5 для минеральных почв легкого механического состава или 1:10 для органогенных почв. Суспензию встряхивают в течение 0,5 часа, инкубируют при комнатной температуре в течение 1 суток, затем фильтруют через фильтр 0,45 мкм.

2. *Обменные формы.* К остатку почвы после экстракции водорастворимых форм радионуклидов добавляют 1 М раствор ацетата аммония (рН 7). Соотношение – почва: раствор 1:5 для минеральных почв легкого механического состава или 1:10 для органогенных почв. Суспензию встряхивают в течение 0,5 часа, инкубируют при комнатной температуре в течение 1 суток, затем фильтруют через фильтр 0,45 мкм.

3. *Формы, связанные с оксидами железа и алюминия.* К остатку почвы после предыдущей экстракции добавляют 1 М раствор соляной кислоты. Соотношение – почва: раствор 1:5. Суспензию встряхивают в течение 0,5 часа, инкубируют при комнатной температуре в течение 1 суток, затем пропускают через фильтр 0,45 мкм.

4. *Необменные формы.* К остатку почвы после предыдущей экстракции добавляют 6 М раствор соляной кислоты. Соотношение – почва: раствор 1:2. Суспензию кипятят в течение 0,5 часа, затем фильтруют через фильтр 0,45 мкм. Процедура экстракции на этой стадии проводится дважды. Экстракты объединяют.

• **Модифицированный метод последовательной экстракции А. Tessier et al (1979) [5]**

После обработки пробы воздушно-сухой просеянной почвы (<1 мм) экстрагентами выделяются следующие фракции (экстрагируемые формы) радионуклидов:

1. *Легкообменные формы.* Соотношение – почва: дистиллированная вода 1:10. Суспензию встряхивают в течение 1 часа при комнатной температуре, фильтруют через бумажный фильтр, затем через фильтр 0,45 мкм. Почву промывают дистиллированной водой. После фильтрования экстракты объединяют.

2. *Формы, связанные с оксидами железа и марганца.* Соотношение – почва: раствор 1:10. Остаток почвы после предыдущей экстракции обрабатывают 0,04 М раствором соляно-кислого гидроксиламина в 25% (объемный) уксусной кислоте при 80° С в течение 6 часов при периодическом перемешивании. Жидкую фазу отделяют так же, как при предыдущей экстракции.

3. *Формы, связанные с органическим веществом.* К остатку почвы после предыдущей экстракции добавляют дистиллированную воду, нагревают при перемешивании до 80° С, очень медленно добавляют 30% раствор перекиси водорода в азотной кислоте (рН 2). Отношение – почва: раствор после 6 часов обработки должно составлять 1:8. После кипячения в суспензию добавляют 250 мл 3,2 М раствора ацетата аммония в 20% азотной кислоте и выдерживают в течение 0,5 часа. Жидкую фазу отделяют так же, как при предыдущей экстракции.

4. *Прочносвязанные формы.* Остаток почвы после предыдущей экстракции, содержащий, в основном, первичные и вторичные минералы, обрабатывают азотной кислотой (1:1) при 80° С

в течение 6 часов при соотношении почва: раствор 1:10. Жидкую фазу отделяют так же, как при предыдущей экстракции.

5. *Остаток*. Формы радионуклидов, которые не экстрагированы в результате всех предыдущих операций.

• **Метод последовательной экстракции (S. Askbrant et al, 1993) [5]**

После обработки пробы воздушно-сухой просеянной почвы (<1 мм) экстрагентами выделяются следующие фракции (экстрагируемые формы) радионуклидов:

1. *Водорастворимые формы*. Соотношение – почва: дистиллированная вода 1:10. Суспензию встряхивают в течение 2 часов, инкубируют при комнатной температуре в течение 22 часов, затем фильтруют через фильтр 0,45 мкм.

2. *Обменные формы*. К остатку почвы после экстракции водорастворимых форм радионуклидов добавляют 1 М раствора ацетата аммония (pH 7). Соотношение – почва: раствор 1:10. Суспензию встряхивают в течение 2 часов при комнатной температуре, выдерживают в течение 22 часов, затем фильтруют через фильтр 0,45 мкм.

3. *Кислотно-растворимые формы*. К остатку почвы после предыдущей экстракции добавляют 6 М раствора соляной кислоты. Соотношение – почва: раствор 1:10. Суспензию перемешивают в течение 1,5 часов при температуре 85° С, затем фильтруют через фильтр 0,45 мкм.

4. *Прочнофиксируемые формы*. К остатку почвы после предыдущей экстракции добавляют 8 М раствора азотной кислоты. Соотношение – почва: раствор – 1:10. Суспензию перемешивают в течение 1,5 часов при температуре 85° С, периодически добавляя перекись водорода, затем фильтруют через фильтр 0,45 мкм. Процедура экстракции на этой стадии проводится дважды. Экстракты объединяют.

В водную вытяжку переходят катионы радионуклидов, десорбирующиеся из почвы по механизму ионного обмена, а также растворимые комплексные соединения Cs и Sr с компонентами почвы, находящиеся в нейтральной или анионной форме, в ацетатаммонийную вытяжку – сорбированные в почве по механизму ионного обмена, в кислотную вытяжку – находящиеся в необменном состоянии. Последняя форма также включает в себя радионуклиды, входящие в состав топливных частиц, и нерастворимые радионуклид-органические соединения почв [6], [7].

Результаты исследования и их обсуждение

Многолетние наблюдения выявили динамичность форм нахождения ^{90}Sr в почвах, связанную с влиянием природных условий, но не позволяют однозначно утверждать о переходе его со временем из обменной формы в необменную. Такая же картина наблюдается и для ^{137}Cs . Можно полагать, что распределение радионуклидов между формами происходит в течение нескольких суток (у ^{137}Cs быстрее ^{90}Sr вследствие более прочной связи с почвами), а затем наступает динамическое равновесие, нарушаемое на некоторое время при изменении гидрометеорологической обстановки, интенсивности микробиологических процессов, окислительно-восстановительных и щелочно-кислотных условий.

В зависимости от преобладания того или иного минерала в почве возможны различия в поглощении радионуклидов. Наибольшей емкостью поглощения и поглотительной способностью обладают минералы групп монтмориллонита и гидрослюд, наименьшей – групп полевых шпатов и кальцита; минералы групп серпентина-каолинита и слюды занимают промежуточное положение [8]. В. И. Спицин, В. В. Громов установили, что минералы группы монтмориллонита поглощают от 92 до 99,9% ^{90}Sr из растворов, минералы каолиновой группы – от 40 до 68, слюды – от 71 до 87, гидрослюды – от 80 до 88%. Минералы группы кальцита, полевых шпатов и кварца поглощают от 10 до 50% ^{90}Sr [9].

Влияние органического вещества на накопление радионуклидов в сельскохозяйственных растениях зависит от природы взаимодействия с отдельными компонентами органики и может проявляться различным образом в зависимости от физико-химических свойств радионуклида и типа почвы [10]. В целом определяющими являются три свойства почвенного органического вещества: 1) способность адсорбировать радионуклиды, 2) образовывать растворимые комплексные

соединения, 3) взаимодействовать с минеральными частицами, приводя к «экранированию» их поверхности. Поглощение ^{137}Cs растениями из торфяных почв в значительной степени зависит от степени минерализации торфяной залежи. При высокой минерализации (зольность 70%) уровень накопления радионуклида снижается по сравнению с целинными торфяными почвами.

На поглощение радионуклидов цезия почвой, кроме обменной сорбции минеральной и органической компонентами почвы, избирательной сорбции глинистыми минералами, соосаждения с содержащимися в почвенном растворе соединениями железа и марганца, влияние оказывает также поглощение клетками почвенной микробиоты. Эти процессы, в свою очередь, зависят от условий внешней среды, таких как температура, влажность, солевой состав, pH почвенного раствора, а также от катионообменной ёмкости почвы, концентрации конкурирующих ионов, биомассы почвенных микроорганизмов [2]. Вклад, вносимый почвенной микробиотой (различные типы бактерий, низшие грибы, лишайники) в процессе фиксации радиоцезия, требует тщательного и всестороннего исследования. Отмечена, например, способность микробиоты растворять глинистые минералы, прочно связывающие цезий в почве [11].

Различные мероприятия, применяемые в сельскохозяйственном производстве для снижения накопления радионуклидов в растениях, влияют, главным образом, на свойства почв. При этом агротехнические приёмы направлены на изменение распределения радионуклидов в почве, агрохимические – на изменение кислотности почв, их сорбционной способности, на увеличение концентрации конкурентоспособных ионов [12]. Н. А. Тимофеевой и А. А. Титляновой определены следующие два ряда конкурентного влияния катионов на поглощение ^{90}Sr почвами: $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^{+} > \text{NH}_4^{+} > \text{Na}^{+}$ и $\text{Al}^{3+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ba}^{2+}$. Авторы связывают это явление с образованием более труднорастворимых соединений с увеличением валентности элементов и со слабой диссоциированностью ионов, которые практически не способны к обмену. Это значит, что биодоступность ^{90}Sr тем ниже, чем выше содержание в почвах высоковалентных катионов [13]. Так, промывка засоленных почв водой и 0,1 н растворами CaCl_2 и KCl в нормах, применяемых в мелиоративной практике, заметно уменьшает содержание ^{90}Sr в почвах, в результате чего содержание данного радионуклида в почвах уменьшается примерно в 4–5 раз [14].

Изучение трансформации форм радионуклидов, в значительной степени определяющей биологическую доступность радионуклидов, представляет научную и практическую значимость при составлении долгосрочных прогнозов накопления ^{137}Cs и ^{90}Sr в растениях. Нет однозначного мнения по поводу различий в формах нахождения радионуклидов в почвах минеральных и органоминеральных рядов. Установлено, что минеральные почвы Полесской зоны менее прочно сорбируют ^{137}Cs и ^{90}Sr , чем торфяно-глеевые. По среднему содержанию легкодоступных форм (сумма водорастворимой и обменной) ^{137}Cs почвы можно расположить в ряд: дерново-подзолисто-глееватые песчаные (17%) \geq дерново-подзолистые песчаные (11%) \geq дерново-перегнойно-глеевые супесчаные (8,0%) $>$ торфяно-глеевые (2,2%). Для ^{90}Sr – дерново-подзолистые песчаные (79%) \geq дерново-подзолисто-глееватые песчаные (77%) \geq дерново-перегнойно-глеевые супесчаные (76%) $>$ торфяно-глеевые (52%) [15]. Результаты исследований, полученные в «Институте радиологии», показывают, что спустя 12 лет после аварии большее количество ^{137}Cs (68–92% от валового содержания в слое 0–10 см) находилось в недоступной для луговых растений прочнофиксированной форме, а 28–70% ^{90}Sr – в легкодоступной обменной форме. Для всех луговых почв характерно низкое содержание радионуклидов в водорастворимой форме (0,0–6,0% ^{137}Cs и 0,3–3,7% ^{90}Sr), причем самое высокое содержание в этой форме как цезия, так и стронция отмечено в торфяно-болотных почвах заболоченных лугов. С течением времени для большинства луговых почв прослеживается тенденция к снижению доли водорастворимых и обменных форм ^{137}Cs и ^{90}Sr и увеличение доли кислоторастворимых и прочнофиксированных форм [16]. Значительно низкое количество ^{137}Cs в обменной (1,2–1,5%) и подвижной (1–3,1%) формах характерно для болотных почв низинного и переходного типа [17]. Однако в почвах верховых болот доля указанных форм существенно выше – от 17–30% и до 40%. Эти различия объясняются особенностями формирования болот различных типов, а также степенью гумусированности и емкости катионного обмена. Через 19 лет после загрязнения основная доля ^{137}Cs (95,8% для аллювиальной дерново-глеевой почвы пойменного луга; 95,1% для

дерново-подзолистой глееватой почвы суходольного луга, 83,8% для торфяно-болотной глеевой почвы заболоченного луга) продолжает оставаться в верхнем десятисантиметровом слое. Для ^{90}Sr характерна более интенсивная миграция по профилю изучаемых почв. Это обусловлено более высоким содержанием обменных (подвижных) форм ^{90}Sr . На глубину ниже 20 см мигрировало не более 1–5% ^{137}Cs и 2–8% ^{90}Sr [18].

Способность почв сорбировать радиоактивные вещества имеет важные последствия. Во-первых, благодаря этому обстоятельству в природе образован малоподвижный резервуар радионуклидов, обеспечивающий на многие десятилетия поглощение корневой системой растений радиоактивных веществ. Во-вторых, почвенно-поглощительный комплекс при определенных условиях (например, при известковании почвы, внесении минеральных и органических удобрений) способен существенным образом увеличить прочность закрепления сорбированных радионуклидов и тем самым уменьшить их биологическую доступность и, как следствие, снизить загрязнение урожая продуктами ядерного деления [19]. Так как соотношение между отдельными формами радионуклидов зависит от типа почв (агрохимических характеристик, качественного состава), строения генетического профиля, погодных условий, вида растений, сезона года, других природных факторов и применяемой экспериментальной методики, потому изложенный выше материал не исчерпывает всего многообразия факторов, влияющих так или иначе на миграцию радионуклидов в звене «почва–растение».

Выводы

1. Минеральные почвы Полесской зоны менее прочно сорбируют ^{137}Cs и ^{90}Sr , чем торфяно-глеевые.

2. Для всех луговых почв характерно низкое содержание радионуклидов в водорастворимой форме, с течением времени прослеживается тенденция к снижению доли водорастворимых и обменных форм ^{137}Cs и ^{90}Sr и увеличение доли кислоторастворимых и прочнофиксированных форм.

Літэратура

1. Прогнозирование накопления ^{137}Cs и ^{90}Sr в травостоях основных типов лугов белорусского Полесья по агрохимическим свойствам почв / А. Г. Подоляк [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2005. – Т. 45. – № 1. – С. 100–111.

2. Рыбалка, И. Е. Поведение радиоцезия в дерновой слабоподзолистой супесчаной почве / И. Е. Рыбалка, В. Н. Кирсенко, Ю. А. Кутлахмедов // Агрехимия. – 1997. – № 10. – С. 52–58.

3. Техногенные радиоактивные изотопы в ландшафтах Беларуси / В. А. Кузнецов [и др.]; НАН Беларуси, Ин-т геол. наук; под общ. ред. В. А. Кузнецова. – Минск: Ин-т геол. наук, 2000. – С. 70–93.

4. Переволоцкий, А. Н. Распределение ^{137}Cs и ^{90}Sr в лесных биогеоценозах / А. Н. Переволоцкий. – Гомель: РНИУП «Ин-т радиологии», 2006. – 255 с.

5. Поведение радионуклидов в природных и полуприродных экосистемах: отчет о НИР (заключ.) / Европейская Комиссия Беларусь, Российская Федерация, Украина, Междунар. сотрудничество по последствиям Чернобыльской катастрофы; рук.: Г. Агапкина [и др.]. – Чернобыль, 1996. – 140 с. – № ГР EUR 16531 en.

6. Бобовникова, Ц. И. Химические формы нахождения долгоживущих радионуклидов и их трансформация в почвах зоны аварии на ЧАЭС / Ц. И. Бобовникова, Е. П. Вирченко, А. В. Коноплев // Почвоведение. – 1990. – № 10. – С. 20–25.

7. Анисимов, В. С. О формах нахождения и вертикальном распределении ^{137}Cs в почвах в зоне аварии на Чернобыльской АЭС / В. С. Анисимов, Н. И. Санжарова, Р. М. Алексахин // Почвоведение. – 1991. – № 9. – С. 31–40.

8. Павлоцкая, Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф. И. Павлоцкая. – М.: Атомиздат, 1974. – 215 с.

9. Спицин, В. И. Поглощение радиостронция некоторыми минералами почв и грунтов / В. И. Спицин, В. В. Громов // Почвоведение. – 1958. – № 12. – С. 45–50.

10. Прохоров, В. М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Физико-химические механизмы и моделирование / В. М. Прохоров; под ред. Р. М. Алексахина. – М.: Энергоиздат, 1981. – 98 с.

11. Duff, R. B. Solubilization of minerals and related materials by 2-ketogluconic acid-producing bacteria / R. B. Duff, D. M. Webley, R. O. Scott // Soil Science. – 1963. – V. 95. – P. 105.

12. Формы нахождения в почвах и динамика накопления ^{137}Cs в сельскохозяйственных культурах после аварии на Чернобыльской АЭС / Н. И. Санжарова [и др.] // Почвоведение. – 1997. – № 2. – С. 159–164.
13. Тимофеева, Н. А. Сорбция стронция-90 почвами / Н. А. Тимофеева, А. А. Титлянова // Изв. АН СССР. Сер., Биология. – 1959. – № 1. – С. 111.
14. Дергунов, И. Д. Влияние свойств почв на сорбцию ими стронция-90 и доступность его растениям / И. Д. Дергунов, В. Д. Мороз, В. С. Шевченко // Почвоведение. – 1981. – № 10. – С. 121–124.
15. Рудая, С. М. Особенности сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr основными почвами Белорусского Полесья : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук : 06.01.03 / С. М. Рудая ; Науч.-исслед. Респ. унит. предприятие «Ин-т почвоведения и агрохимии НАН Беларуси». – Минск, 2003. – 21 с.
16. Агеец, В. Ю. Система радиозэкологических контрмер в агрофере Беларуси / В. Ю. Агеец. – Минск : РНИУП «Ин-т радиологии», 2001. – 250 с.
17. Вертикальная миграция ^{137}Cs в болотных почвах в отдаленный период после аварии на ЧАЭС / Г. А. Подворко [и др.] // Радиационная биология. Радиозэкология. – 2004. – Т. 44, № 4. – С. 458–465.
18. Подоляк, А. Г. Влияние вертикальной миграции и форм нахождения ^{137}Cs и ^{90}Sr в почвах на их биологическую доступность на примере естественных лугов Белорусского Полесья / А. Г. Подоляк // Агрохимия. – 2007. – № 2. – С. 72–82.
19. Анненков, Б. Н. Ведение сельского хозяйства в районах радиоактивного загрязнения (радионуклиды в продуктах питания) / Б. Н. Анненков, В. С. Аверин. – Минск : Припилье, 2003. – 111 с.

Summary

At the present day there is no definite and unambiguous opinion on diversity of the radionuclide forms occurred in organogenic and mineral soils. The relation between individual forms of occurrence of radionuclides is regulated by a particular type of soil (agrochemical characteristics, qualitative composition), genetic profile structure, agrometeorological conditions, plant species, season of the year, and other natural factors, as well as on the applied experimental technique. Several soil extraction methods have been recommended, including the standard practice of F. I. Pavlotskaya.

Поступила в редакцию 27.12.11.