**Реферат**

**Взаимодействие радионуклидов с почвой**

**Содержание**

1 Включение радионуклидов в биологический цикл

2 Поведение радионуклидов в почвах в зависимости от агрохимических показателей почв

3 Роль гранулометрического и минералогического состава почвы в процессе сорбции радионуклидов

4 Влияние времени взаимодействия радионуклидов с почвой на формы их нахождения в почве

Литература

# 1 Включение радионуклидов в биологический цикл

Радиоактивные вещества, попадающие в атмосферу, в конечном счете концентрируются в почве. Через несколько лет после радиоактивных выпадений на земную поверхность поступление радионуклидов в растения из почвы становится основным путем попадания их в пищу человека и корм животных. При аварийных ситуациях, как показала авария на Чернобыльской АЭС, уже на второй год после выпадений основной путь попадания радиоактивных веществ в пищевые цепи — поступление радионуклидов из почвы в растения.

Радиоактивные вещества, попадающие в почву, могут из нее частично вымываться и попадать в грунтовые воды. Однако почва довольно прочно удерживает попадающие в нее радиоактивные вещества. Поглощение радионуклидов обусловливает очень длительное (в течение десятилетий) их нахождение в почвенном покрове и непрекращающееся поступление в сельскохозяйственную продукцию. V Почва как основной компонент агроценоза оказывает определяющее влияние на интенсивность включения радиоактивных веществ в кормовые и пищевые цепи.

Поглощение почвами радионуклидов препятствует их передвижению по профилю почв, проникновению в грунтовые воды и в конечном счете определяет их аккумуляцию в верхних почвенных горизонтах. Так, на целинных участках, на естественных лугах и пастбищах радионуклиды задерживаются в самом верхнем слое (О—5 см). После обработки почвы радионуклиды находятся преимущественно в пахотном слое.

Для дальнейшей миграции попадающих в почву радионуклидов и их вовлечения в биологический цикл процесс поглощения почвами имеет двоякое значение. С одной стороны, сорбция (поглощение) почвами, как правило, снижает размеры поступления радионуклидов в растения. С другой стороны, аккумуляция сорбированных радионуклидов в верхних горизонтах почвы, т. е. в слое наибольшего распространения корней растений, повышает доступность их растениям, а следовательно, способствует большему накоплению радионуклидов в урожае, чем при свободном передвижении их в более глубокие горизонты.

От поведения радионуклидов в почве зависит их дальнейшая судьба, а именно: размеры вымывания их с осадками, миграция по почвенному профилю, степень перехода в прочносорбированное (фиксированное) состояние и, как следствие всех этих процессов, интенсивность поступления в растения. Чем полнее радионуклиды поглотятся почвенным поглощающим комплексом (ППК), чем прочнее они закрепятся в поглощенном состоянии, тем меньше будут вымываться с осадками, мигрировать по профилю почвы и в относительно меньших количествах будут поступать в растения.

#

# 2 Поведение радионуклидов в почвах в зависимости от агрохимических показателей почв

Поглощение почвами. Поведение радионуклидов в почвах в процессах обменного поглощения подчиняется тем общим законам, которые были установлены классическим учением К. К. Гедройца о поглотительной способности почв. Однако процесс сорбции, в котором участвуют радионуклиды, характеризуется тем, что сорбируемое вещество находится в микроколичествах, т. е. в предельно низких концентрациях. Поэтому в данном случае существует очень широкое отношение между величиной емкости поглощения почвы и степенью ее заполнения радиоактивными нуклидами. Следовательно, в процессе поглощения микроколичества радионуклидов не конкурируют за места на поверхности сорбента, так как по отношению к ним насыщенность сорбента всегда остается очень низкой.

Каждая почва в естественном состоянии содержит определенное количество обменно-поглощенных катионов Са, Н, Mg, Na, К, NH4, A1 и др. В большинстве почв среди них преобладает Са, второе место занимает Mg, в некоторых почвах в поглощенном состоянии в значительном количестве содержится Н и обычно относительно немного Na, К, NH4 и А1.

Равновесие между твердой фазой почвы и раствором, содержащим макроэлементы и микроколичества радионуклидов, в общем подчиняется закону действующих масс. Но и здесь следует учитывать специфику, которая обусловливается низкой концентрацией радионуклидов в растворе и относительной большой величиной емкости почвы как сорбента. Если изменение концентрации макроэлементов в такой системе может существенно повлиять на распределение микроколичеств радионуклидов между раствором и сорбентом, то изменение концентрации радионуклидов в той же системе практически не влияет на распределение макроэлементов.

Характер взаимодействия радионуклидов с ППК в общем можно представить следующей схемой обменной реакции:

ППКМ + т↔ППКт + М,

где ППК—почвенный поглощающий комплекс; М — ионы элементов поглощающего комплекса; т — ионы радионуклидов.

Радионуклиды обычно присутствуют в растворе в микроколичествах. Количественными критериями, описывающими процессы взаимодействия радионуклидов с почвами, являются полнота поглощения (сорбция) их ППК и прочность закрепления в поглощенном состоянии. Последняя определяет формы нахождения в почве: водорастворимые, обменные и прочно фиксированные почвой (необменные).

Для характеристики сорбционных процессов радионуклидов в почвах иногда пользуются коэффициентом распределения (Ка) между твердой и жидкой фазами почвы:

где а0 и а1 — активность раствора соответственно до и после сорбции; V — объем раствора; d — навеска сорбента.

Отношение сорбированного радионуклида в 1 г почвы к количеству радионуклида, оставшемуся в 1 мл раствора после установления равновесия между раствором и почвой, называется коэффициентом распределения. Чем выше величина коэффициента распределения, тем больше радионуклидов сорбируется почвой.

Твердая фаза почвы довольно полно поглощает все радионуклиды (табл. 1). Исключение составляет только 106Ru, поглощение которого дерново-подзолистой супесчаной почвой не превышает 50 %, а другими почвами— 60%. Это объясняется тем, что Ru образует комплексные соединения с органическим веществом почвы и поэтому находится в почвенных растворах в коллоидном состоянии. Меньшее поглощение почвами 106Ru способствует более интенсивной миграции его по профилю почв.

Сорбция радионуклидов почвами, % поглощенного количества

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Радионуклид | Поглощено | Вытеснео 0,1 н СаС12 | Вытеснено 1 н КС1 |
| дерново-подзолистые | черно-зем | дерново-подзолистые | черно-зем | дерново-под-золистые | чернозем |
| супесь | суглинок | супесь | суглинок | супесь | сугли-кок |
| 90Sr | 66 | 92 | 96 | 87 | 84 | 59 | 56 | 50 | 30 |
| 137Cs | 98 | 99 | 99 | 3 | 2 | 1 | 94 | 8 | 1 |
| 106Ru | 49 | 65 | 61 | 14 | 11 | 10 | 1 | 7 | 3 |
| 144Се | 98 | 99 | 100 | 0,4 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 0,4 | 0 |
| 147Pm | 86 | 98 | 99 | 9 | 7 | 4 | 4 | 3 | 1 |
| 60Co | 94 | 97 | 98 | 2 | 1 | 0,4 | 2 | 2 | 0 |

Закрепление радионуклидов в поглощенном состоянии. Об относительной подвижности радионуклидов в почве судят по прочности закрепления их в поглощенном состоянии, т. е. по их количеству, вытесненному из почвы водой, растворами различных солей. При сравнении способности радионуклидов к вытеснению из поглощенного состояния катионами солей наблюдаются более резкие различия в поведении в почвах микроколичеств радионуклидов (см.табл. 1).

Например, если сопоставить прочность закрепления в поглощенном состоянии долгоживущих радионуклидов 90Sr и I37Cs, то оказывается, что они неодинаково вытесняются из почв. Из всех почв 90Sr вытесняется в большем количестве, чем 137Cs. Оба этих радионуклида поглощаются почвами по типу ионно-обменной сорбции. Однако поглощенный 137Cs закрепляется прочнее, чем 90Sr. Часть 137Cs поглощается почвой в необменной форме.

На разных почвах прочность закрепления поглощенных радионуклидов неодинакова. Более прочно они закрепляются в черноземе. В дерново-подзолистой супесчаной почве радионуклиды находятся в наиболее подвижном состоянии. К свойствам почвы, влияющим на поведение радионуклидов в почве, необходимо в первую очередь отнести кислотность почвенного раствора, величину емкости поглощения почв, состав обменных катионов, содержание органического вещества, гранулометрический и минералогический состав почв.

Состав поглощенных оснований и реакция среды — факторы, определяющие степень поглощения и прочность закрепления радионуклидов при их попадании в почву. Предварительное вытеснение кальция из чернозема снижало долю прочно закрепленных радионуклидов. Добавление же извести в дерново-подзолистую почву резко повышало долю прочно закрепленных радионуклидов в почве и способствовало их переводу в необменное состояние, на что указывает тот факт, что они не вытеснялись в раствор нейтральной соли. Так, из дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы кислотой вытеснялось 75 % поглощенного количества 90Sr, тогда как при известковании этой почвы вытесненное количество радионуклида составляло всего 29 %.

Степень сорбции радионуклидов зависит не только от количества обменных катионов, но и от содержания их в растворе. С увеличением концентрации сопутствующих катионов в растворе уменьшается количество 90Sr и 137Cs, сорбированных твердой фазой почвы. Присутствие кальция в растворе снижает сорбцию 90Sr твердой фазой почвы, а наличие калия в растворе уменьшает поглощение I37Cs почвой. Миграция в биосфере, в частности в почве и системе почва — растение, микроколичеств 90Sr и 137Cs тесным образом связана с перемещением их химических аналогов — кальция и калия, которые присутствуют в большинстве биологических объектов в макроконцентрациях.

Выявлено совершенно различное поведение в процессе поглощения почвами двух пар сходных между собой по химическим свойствам элементов: с одной стороны, стронция и кальция, а с другой — цезия и калия. При сорбции почвами 90Sr и 45Са из растворов хлористого кальция практически не меняется соотношение между стронцием и кальцием, т. е. эти два элемента в основном одинаково поглощаются почвами. В процессе поглощения почвами 137Cs и 42К из раствора, содержащего хлористый калий, радиоактивный изотоп цезия сорбируется твердой фазой почвы быстрее и полнее, чем изотоп калия. Поэтому соотношение между этими двумя радиоактивными изотопами в растворе после сорбции почвой резко отличается от соотношения их в исходном растворе.

#

# 3 Роль гранулометрического и минералогического состава почвы в процессе сорбции радионуклидов

Гранулометрический состав. На сорбционные процессы радионуклидов в почвах влияет гранулометрический состав почв. Это обусловлено тем, что емкость поглощения почвы зависит от содержания в ней высокодисперсных частиц. К. К- Гедройц указывал, что основную роль в обменной способности почв играет илистая фракция, а роль более крупных механических элементов почвы в физико-химическом поглощении мала. Фракция почвы, частицы которой крупнее 0,001 мм, обладает емкостью поглощения от 0,12 до 13,4 мгэкв., а фракция частиц меньше 0,001 мм — от 20,6 до 107,4 мг-экв. на 100 г. Почвы, содержащие большее количество высокодисперсных частиц (размером менее 0,001 мм), характеризуются высокой емкостью поглощения.

Известно, что отдельные фракции почв различаются не только размером частиц, но и физическими, химическими свойствами и минералогическим составом. С уменьшением размеров частиц снижается содержание оксида кремния, возрастает количество полуторных оксидов железа и алюминия и, что особенно важно для процессов сорбции радионуклидов, повышается содержание гумуса и обменных катионов кальция, магния и калия. Наибольшим содержанием органического вещества обладают мелкопылеватые и илистые частицы. В более крупных фракциях (средней и крупной пыли) содержание гумуса резко падает, во фракции мелкого песка гумуса практически нет.

Установлено, что гранулометрический состав почвы влияет на прочность закрепления микроколичеств радионуклидов. Тяжелыми почвами поглощенные радионуклиды, особенно 137Cs, сильнее закрепляются, чем легкими. С уменьшением размера фракций почвы прочность закрепления ими 90Sr и 137Cs повышается. Наиболее прочно закрепляются радионуклиды илистой фракцией.

Поглощение радионуклидов фракциями почв было довольно полным. Исключение составляет мелкий песок, где сорбированного 90Sr меньше, чем в остальных фракциях почвы. Поглощение же 137Cs даже мелким песком составляло около 99 %. Свойства частиц разного размера больше влияют на прочность закрепления 137Cs, чем на величину его поглощения. Более всего десорбируется 137Cs в 1,0 н растворе хлористого калия из мелкого песка, средней и крупной пыли. Из илистой фракции почв 137Cs вытесняется всего около 3 %.

Значительная часть 137Cs остается в почве в прочно связанной, фиксированной форме. Даже песчаные фракции почв, которые практически не содержат гумуса, обладают способностью прочно закреплять микроколичества поглощенного I37Cs. Например, во фракции мелкого песка дерново-подзолистой почвы и чернозема остается невытесненным после трех обработок хлористым аммонием 37—45 % поглощенного количества цезия. Это свидетельствует о том, что в сорбции 137Cs большое значение имеет минеральная часть почвенных частиц.

Пылеватые фракции обладают еще большей способностью к фиксации радиоактивного изотопа цезия, чем песчаные. В илистой фракции почв остается наибольшее количество 137Cs, которое не вытесняется в раствор хлористого аммония после многократной обработки. Интересно проследить за распределением радионуклидов по фракциям загрязненных почв. Основное количество 90Sr сосредоточено в илистой и глинистой фракциях чернозема, древнеаллювиальной и серо-коричневой почв.

В глинистой фракции (менее 0,01 мм) накапливается от 50 до 85 % 90Sr от общего содержания в почве. Следует иметь в виду, что доля разных фракций в гранулометрическом составе почв неодинакова.

Минералогический состав. Различия в закреплении микроколичеств 90Sr и 137Cs разными по размеру фракциями обусловлены не только неодинаковой площадью поверхности этих частиц, различным их химическим составом, но и разным минералогическим составом.

Необменная фиксация 137Cs песчаными и крупнопылеватыми фракциями обусловлена, очевидно, присутствием небольшой примеси слюд в этих фракциях. Содержание в илистой фракции почв минералов монтмориллонитовой группы, а также слюд и гидрослюд — одна из основных причин более прочного закрепления микроколичеств 90Sr и 137Cs этой фракцией.

Наибольшей поглотительной способностью по отношению к микроколичествам радионуклидов, как и к макроэлементам, обладают минералы монтмориллонитовой группы и группы гидрослюд. Минералы каолинитовой группы и группы слюд характеризуются меньшей сорбционной способностью по отношению к макро- и микроколичествам катионов, находящихся в почве.

Минералы группы монтмориллонита поглощают от 92 до 99,9 % 90Sr из растворов, минералы каолинитовой 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 % 90Sr.

Различия в полноте сорбции радионуклидов и в степени их закрепления разными минералами обусловлены прежде всего неодинаковой структурой кристаллической решетки минералов. Минералы монтмориллонитовой группы благодаря строению кристаллической решетки отличаются интрамицеллярным поглощением и поэтому не только более полно сорбируют микроколичества радионуклидов, но и более прочно закрепляют их в поглощенном состоянии, чем минералы других групп. Интрамицеллярное поглощение— это вхождение катионов внутрь кристаллической решетки минералов. Поглощение катионов на поверхности слоев кристаллической решетки минералов называется экстрамицеллярным поглощением.

Поглощенный 137Cs в отличие от 90Sr прочнее сорбируется минералами. Более сильное закрепление I37Cs, как и 90Sr, наблюдается на монтмориллонитовых глинах. 137Cs особенно прочно закрепляется минералами монтмориллонитовой группы: асканитом, гумбрином, а также слюдами и гидрослюдами: флогопитом, гидрофлогопитом, вермикулитом. Например, десорбция 137Cs в 0,5 н растворе азотнокислого калия из поглощенного состояния асканитом, гумбрином, флогопитом и гидрофлогопитом не превышает 10 % поглощенного количества. Каолинит менее прочно закрепляет поглощенный 137Cs, большая часть которого может быть вытеснена катионами нейтральных солей.

Следовательно, более сильное закрепление 137Cs почвами по сравнению с 90Sr обусловлено прежде всего прочной сорбцией радиоцезия минеральной частью, особенно высокодисперсными фракциями, содержащими минералы монтмориллонитовой группы и группы гидрослюд.

Свободный от носителя 137Cs может быть поглощен почвой посредством сорбции элемента на поверхности трехслойных минералов. При этом в процессе фиксации кристаллическая решетка минералов изменяется, слегка расширяется так, что радионуклид может включаться в кристаллическую структуру. При этом 137Cs не может быть замещен на ионы водорода, натрия, кальция, магния или бария, так как эти ионы не входят в кристаллическую решетку. Микроколичества 137Cs могут быть до некоторой степени заменены в кристаллической решетке калием, аммонием и стабильным цезием. Добавление стабильного цезия в почву сильно уменьшает сорбцию 137Cs почвами и значительно увеличивает десорбцию его из поглощенного состояния.

Минералогический состав почв влияет на полноту поглощения радионуклидов и прочность их закрепления в почвах. Радионуклиды могут находиться в почве как в обменном, так и в необменном состоянии, соотношение данных форм зависит от минералогического состава почвы.

#

# 4 Влияние времени взаимодействия радионуклидов с почвой на формы их нахождения в почве

Радионуклиды при попадании в почву могут находиться в различных формах. К водорастворимой форме радионуклидов, в частности 90Sr и 137Cs, относится та часть их, которая переходит из почвы в водный раствор; к обмен' ной форме — количество радионуклидов, которое вытесняется из почвы 1 н раствором ацетата аммония (CH3COONH4); к необменной форме — количество радионуклидов, извлекаемое из почвы 6 н соляной кислотой после экстракции ацетатом аммония; к прочно фиксированной форме — количество радионуклидов, которое не вытесняется из почвы после обработки соляной кислотой никакими экстрагентами.

Сорбционные процессы радионуклидов в почвах влияют на перераспределение их форм, особенно при длительном пребывании в почвах. С течением времени после попадания радионуклидов в почву изменяются их физико-химические формы, радионуклиды становятся менее доступными растениям, происходит так называемый процесс их «старения» в почвах, или другими словами, имеет место комплекс химических реакций, связанных с вхождением их в кристаллическую решетку глинистых минералов, ионным обменом, химическим соосаждением и т. п.

Большая часть радионуклидов при взаимодействии с почвой довольно быстро переходит из водорастворимой формы в обменную. Затем часть радионуклидов переходит из обменной в необменную форму. Через 7 лет после внесения 90Sr в почву значительное количество его находится в обменном состоянии. Содержание необменных форм 90Sr с течением времени увеличивается примерно в 3 раза. Доля 90Sr, прочно связанного с ППК, и на седьмой год после внесения составляла всего 4%, что свидетельствует о незначительном переходе этого радионуклида в фиксированное состояние со временем.

Содержание обменных форм 137Cs при 5—7-летнем нахождении его в почве не превышает 24%. В зависимости от времени взаимодействия этого радионуклида с почвой содержание обменных и кислоторастворимых форм его нахождения в почве уменьшается примерно в 2,5—3 раза. Значительная часть 137Cs (70%) переходит в прочно фиксированное состояние, причем с течением времени доля фиксированного цезия возрастает. Содержание обменного 90Sr не зависит от времени взаимодействия его с почвой.

Формы нахождения радионуклидов в почве определяют дальнейшее поведение их в почвенном покрове и, в частности, миграцию по профилю почв. Перемещение радионуклидов по профилю почв изменяет их распределение в корнеобитаемом слое почвы, что влияет на их доступность корневым системам растений.

Формы нахождения радионуклидов в почвах (обменные, необменные и прочно фиксированные), физико-химические свойства почв и агрометеорологические условия влияют на механизм миграции, диффузии в почвенном растворе и твердой фазе почвы и конвективный перенос с током воды при фильтрации через почву атмосферных осадков. Диффузия радионуклидов в почве — самопроизвольное выравнивание их концентрации в системе при соприкосновении с почвенными частицами путем проникновения молекул одного вещества в другое. Конвекция радионуклидов в почве — перенос их массы движущимися потоками пара или жидкости. Конвективный перенос важен для тех радионуклидов, которые находятся в почве в водорастворимом и частично в обменном состоянии. Один из факторов, влияющих на миграцию радионуклидов путем конвективного переноса,— избыточная влажность.

Диффузионным путем передвигаются радионуклиды в водорастворимой и обменной форме. Эти же фракции мигрируют с помощью корневых систем растений. Все формы радионуклидов в почвах, включая необменные и прочно фиксированные фракции, способны переноситься с коллоидными частицами.

В миграции 90Sr по вертикальному профилю почв большое значение имеют диффузионные процессы, хотя количественный вклад отдельных механизмов миграции может варьировать в широких пределах. Например, определяющую роль в передвижении 90Sr в черноземе играет диффузия, а на дерново-подзолистой почве почти 50 % этого радионуклида передвигается в результате конвективных процессов. По мере повышения прочности закрепления в почве подвижность 90Sr снижается. Скорость диффузии зависит от типа почв и их свойств, а также от влажности и температуры почв.

Различные радионуклиды в почвах одного и того же типа имеют различную скорость миграции. Величина коэффициента диффузии 137Cs значительно ниже, чем 90Sr. Коэффициент диффузии 90Sr изменялся на почвах разных типов от 0,4• 10-7 до 3,1• 10-7 см2/с, а коэффициент диффузии 137Cs —от 5,4•10-10 до 5,8• 10-8 см2/с.

# Литература

1. Анненков Б.Н., Юдиннева Е.В. Основы сельскохозяйственной радиологии.— М.: Агропромиздат, 1991. — 287 с: ил.
2. Радиобиология/ А.Д. Белов, В.А. Киршин, Н.П. Лысенко, В.В. Пак и др.; Под ред. А.Д. Белова. — М.: Колос, 1999. — 384 с: ил.