



МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ

Г.И. Агапкина, Д.В. Манахов, А.И. Щеглов

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВЕ

*Учебное пособие
для студентов факультета почвоведения МГУ*

МОСКВА
2025

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА**

Факультет почвоведения

Г.И. Агапкина, Д.В. Манахов, А.И. Щеглов

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВЕ

**Учебное пособие
для студентов факультета почвоведения МГУ**



МОСКВА - 2025

УДК 504.064:544.582:631.4(075.8)

ББК 20.18:24.5:40.3я73

A23



<https://elibrary.ru/ublcbb>

*Рекомендовано Ученым советом факультета почвоведения МГУ
в качестве учебного пособия для студентов факультета почвоведения МГУ,
обучающихся по направлению 05.04.06 «Экология и природопользование»*

Рецензенты:

Д.В. Ладонин – д-р биол. наук, профессор кафедры химии почв
факультета почвоведения МГУ имени М. В. Ломоносова;

Н.В. Кузьменкова – канд. геогр. наук, старший научный сотрудник кафедры
радиохимии химического факультета МГУ имени М. В. Ломоносова

Агапкина, Галина Ивановна.

А23 **Формы соединений радионуклидов в почве** : Учебное пособие для студентов факультета почвоведения МГУ / Г.И. Агапкина, Д.В. Манахов, А.И. Щеглов. – Москва : МАКС Пресс, 2025. – 128 с. : ил.

ISBN 978-5-317-07415-9

<https://doi.org/10.29003/m4700.978-5-317-07415-9>

В настоящем пособии рассмотрены физико-химические формы радионуклидов и методы последовательной экстракции для оценки их относительного содержания в компонентах почвы. Приводятся данные о влиянии экологических факторов на физико-химические формы радионуклидов в загрязненных почвах. Показано, что количественные показатели форм соединений радионуклидов служат для оценки и прогноза их подвижности в почве и доступности для растений, а также для обоснования рекомендаций по реабилитации загрязненных территорий.

Ключевые слова: Радиоэкология, почва, техногенные и природные радионуклиды, последовательная экстракция, биологическая доступность, геохимическая миграция.

УДК 504.064:544.582:631.4(075.8)

ББК 20.18:24.5:40.3я73

Издание осуществлено в авторской редакции

ISBN 978-5-317-07415-9

© Г.И. Агапкина, Д.В. Манахов, А.И. Щеглов, 2025

© Оформление. МАКС Пресс, 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список используемых сокращений	5
1. Введение	6
2. Исследование форм соединений радионуклидов в почве с помощью методов последовательной экстракции	8
2.1. Метод Ф.И. Павлоцкой.....	10
2.2. Метод выделения аморфных и слабокристаллизованных соединений с помощью реактива Тамма.....	15
2.3. Метод А.Тессира.....	15
3. Роль информации о физико-химических формах радионуклидов в почве в радиоэкологических исследованиях.....	18
4. Сравнение количественных показателей форм соединений радионуклидов в почве, выделенных разными методами.....	23
Контрольные вопросы к разделам 2–4	24
5. Влияние химической природы радионуклида на формы его соединений в почве	27
5.1. Продукты ядерного деления и активации.....	27
5.2. Трансурановые элементы	41
5.3. Тяжелые естественные радионуклиды	49
Контрольные вопросы к разделу 5	58
6. Влияние почвенных характеристик и типовой принадлежности почвы на формы соединений радионуклидов.....	60
6.1. Ионный состав жидкой фазы	60
6.2. Емкость поглощения и содержание обменных оснований	64
6.3. Кислотность жидкой фазы	66
6.4. Минералогический состав.....	68
6.5. Гранулометрический состав	77
6.6. Органическое вещество	82
6.7. Тип почвы.....	85
6.8. Строение почвенного профиля	91
7. Влияние типа экосистемы на формы соединений радионуклидов в почве	97
8. Влияние общих природных условий на формы соединений радионуклидов в почве	98
8.1. Агрометеорологические условия	98
8.2. Природно-климатическая зональность почв	99

Контрольные вопросы к разделам 6-8.	100
9. Влияние временного фактора и типа радиоактивных выпадений на формы соединений радионуклидов в почве	102
9.1. Процесс «старения» радионуклидов в почве	103
9.2. Динамика форм радионуклидов в составе глобальных выпадений	104
9.3. Динамика форм радионуклидов в составе чернобыльских выпадений	107
Контрольные вопросы к разделу 9	119
10. Литература	120

Список используемых сокращений

АЭС – атомная электростанция

ЕКО – емкость катионного обмена

ППК – почвенный поглощающий комплекс

ТЕРН – тяжелые естественные радионуклиды

ТУЭ – трансурановые элементы

ЧАЭС – Чернобыльская атомная электростанция

ЯТЦ – ядерный топливный цикл

F1, F2, F3, F4, F5 – водорастворимая, обменная (и легкорастворимая), подвижная, кислоторастворимая, прочносвязанная (фиксированная или остаток) формы радионуклида в методе последовательной экстракции Ф. И Павлоцкой.

Ff – форма радионуклида, связанная с аморфными и слабокристаллизованными соединениями при их выделении с помощью реактива Тамма.

1. Введение

Интенсивность и направленность миграции радионуклидов в биосфере определяются формами их соединений в компонентах экосистемы [Павлоцкая, 1974; Павлоцкая, 1981; Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Особую роль в экосистеме выполняет почва, которая:

- является геохимическим барьером на пути миграции радионуклидов;
- предохраняет сопредельные среды от техногенного воздействия.

В связи с этим большое значение имеет исследование содержания и физико-химической природы форм соединений радионуклидов именно в почве. Почва является поликомпонентной и полифункциональной средой, в ней протекает множество химических, физико-химических, физических и биологических процессов. В этих процессах участвуют искусственные и естественные радионуклиды, которые ведут себя при взаимодействии с компонентами почвы как обычные химические элементы, к которым они относятся [Павлоцкая, 1974; Павлоцкая, 1981; Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Павлоцкая и др., 1997; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014; Санжарова и др., 2019]. Под действием экологических факторов они подвергаются:

- физической трансформации (изменение физического состояния);
- химической трансформации (изменение химического состава).

При этом радионуклиды в почве могут:

- присутствовать как простые и комплексные соединения;
- включаться в состав органических и минеральных почвенных компонентов;
- находиться в виде истинных растворов и радиоколлоидов;
- растворяться, осаждаться и соосаждаться;
- подвергаться физической сорбции и хемосорбции составляющими почвенного поглощающего комплекса и т. д.

С точки зрения практики радиоэкологических исследований почвенных процессов наиболее важно, что радионуклиды могут:

- переходить в почвенный раствор;

- вступать в сложное динамическое взаимодействие с минеральными и органическими компонентами почвенного поглощающего комплекса (ППК).

Таким образом, радионуклиды могут образовывать в почве широкий круг физико-химических форм, различающихся механизмом связи с ППК, а значит, геохимической подвижностью. Эти формы также будут обладать разной биологической доступностью для растений, а следовательно, разной способностью к поступлению в трофические цепи. В связи с этим при всем многообразии форм соединений радионуклидов в почве в практике радиэкологических исследований их принято объединять в несколько групп (форм) по принципу различия их химической природы и прочности связи с компонентами почвы [Павлоцкая, 1974; Tessier et al., 1979; Павлоцкая, 1981; Павлоцкая и др., 2003].

Большинство радионуклидов в почве присутствует в ультрамикроконцентрациях ($< 10^{-5}\%$). Это относится к радионуклидам, для которых $T_{1/2} < 10^2 - 10^4$ лет. Например, массовая концентрация ^{90}Sr ($T_{1/2} = 28,91$ года) и ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30,08$ года) в пахотном слое почвы (при содержании $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк/км² = 1 Ки /км²) составляет $2,4 \cdot 10^{-12}$ и $3,9 \cdot 10^{-12}\%$ соответственно [Сельскохозяйственная радиэкология, 1992; Live Chart of Nuclides, 2023]. Поэтому радионуклиды в почве, как правило, не образуют самостоятельных соединений, а включаются в состав соединений других элементов, концентрация которых превосходит концентрацию радионуклидов. Это соединения:

- изотопных носителей (стабильных изотопов);
- неизотопных носителей (химических аналогов).

Радионуклиды также присутствуют в составе соединений типоморфных элементов ландшафтов, таких как Fe, Mn, Al, Ca и других, которые не являются их химическими аналогами, но также выполняют роль неизотопных носителей. При этом радионуклиды подчиняются закономерностям поведения этих соединений [Павлоцкая и др., 1984; Павлоцкая и др., 1997].

2. Исследование форм соединений радионуклидов в почве с помощью методов последовательной экстракции

При оценке содержания в почве физико-химических форм радионуклидов разной подвижности основными являются методы последовательной экстракции, основанные на извлечении в лабораторных условиях из почв радионуклидов серией экстрагентов. Их также называют методами последовательных вытяжек, селективного растворения, фракционирования соединений радионуклидов. В практике радиоэкологических исследований существует несколько схем выделения форм соединений радионуклидов из почвы, которым соответствуют определенные методы последовательных экстракций. Общим принципом всех методов является последовательная обработка одного и того же образца почвы серией экстрагентов. Каждый последующий экстрагент извлекает группу соединений, более прочно связанную с ППК по сравнению с предыдущим экстрагентом, и/или группу, отличающуюся от предыдущей по химическим свойствам и природе связи с компонентами ППК. Каждую группу называют формой. Она включает соединения, близкие по природе и прочности связи с ППК. Относительное содержание каждой из форм радионуклида выражают в процентах от суммарного содержания всех форм в почве, принятого за 100%:

$$C_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100\% \quad (1),$$

где A_i и $\sum A_i$ – активность радионуклида в i -ой форме и суммарная активность во всех формах соответственно.

Условия выделения форм соединений радионуклидов разными методами приведены в таблицах 1–3. Большинство экстрагентов, используемых в данных схемах, совпадают с таковыми при фракционировании соединений тяжелых металлов в почвах [Ладонин, 2002; Ладонин, 2019].

В связи со сказанным требуется дать пояснение некоторым используемым терминам. В систему наук о природе термин «формы нахождения элементов» впервые был введен В.И. Вернадским. Для специалистов разных научных направлений понятие о формах

нахождения элементов (в том числе их радиоактивных изотопов) и классификация этих форм могут различаться. В общем виде под формами нахождения элементов понимается любая форма присутствия их в окружающей среде, поддающаяся качественному и количественному определению химическими или физико-химическими методами. Форму нахождения элемента (в том числе его радиоактивных изотопов) в почве можно определить как физико-химическое состояние атомов элемента, зависящее от условий окружающей среды. Формы нахождения элемента можно классифицировать по их агрегатному и фазовому состоянию, химическим и физическим свойствам их соединений, природе и прочности связи с компонентами почвы, миграции и биологической доступности и другим показателям. В современной радиэкологической литературе под терминами «формы нахождения радионуклидов в почве», «форма соединений радионуклидов в почве» и «физико-химические формы радионуклидов в почве» подразумевается группа соединений, которые после поступления нуклидов в почву связываются в ней с определенным типом реакционных центров почвенных компонентов. Связь может иметь и химическую, и физическую природу. Это позволяет использовать эти термины при обсуждении результатов изучения содержания радиоактивных элементов в вытяжках из почв [Ладонин, 2002].

Таблица 1. Выделение форм соединений радионуклидов методом Ф.И. Павлоцкой [Павлоцкая и др., 2003; Горяченкова и др., 2005; Горяченкова и др., 2013; Манахов и др., 2019а; Манахов и др., 2019б]

Форма	Экстрагент	Условия
Водорастворимая	H ₂ O	т:ж = 1:5, t = 5 мин, 20°C
Обменная, легкорастворимая	1 моль/дм ³ CH ₃ COONH ₄ , рН 4,8	т:ж = 1:10, t = 1 ч, 20°C
Подвижная	1 моль/дм ³ HCl	т:ж = 1:10, t = 1 ч, 20°C
Кислоторастворимая	6 моль/дм ³ HCl	т:ж = 1:10, t = 1 ч, 20°C
Остаток (фиксированная)	Спекание с Na ₂ CO ₃ или	850°C
	нагревание при 550°C, затем конц. HF	105°C

Таблица 2. Выделение аморфных и слабоокристаллизованных соединений с помощью реактива Тамма [Павлоцкая и др., 1992; Горяченкова и др., 2005; Манахов и др., 2019а; Манахов и др., 2019б]

Форма	Экстрагент	Условия
Аморфная и слабоокристаллизованная	0,2 моль/дм ³ (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ в 0,1 моль/дм ³ H ₂ C ₂ O ₄	т:ж = 1:20, t = 1 ч, 20°C, 2-кратная обработка
Остаток	Спекание с Na ₂ CO ₃	850°C
	или нагревание при 550°C, затем конц. HF	105°C

Таблица 3. Выделение форм соединений радионуклидов методом А. Тессира [Tessier et al., 1979]

Форма	Экстрагент	Условия
Обменная	1 моль/дм ³ MgCl ₂ , pH 7	т:ж = 1:8, t = 1 ч, 20°C
Карбонатная (специфически сорбированная)	1 моль/дм ³ CH ₃ COONa, pH 5	т:ж = 1:8, t = 1 ч, 20°C
Fe/Mn оксиды	0,4 моль/дм ³ NH ₂ OH·HCl в 25% CH ₃ COOH, pH 1	т:ж = 1:20, t = 1 ч, 20°C
Органические вещества	30% H ₂ O ₂ (5 частей) в смеси с 0,02 моль/дм ³ HNO ₃ (3 части)	т:ж = 1:8, t = 2 ч, 85°C
	30% H ₂ O ₂ , pH 2	т:ж = 1:3, t = 3 ч, 85°C
	0.8 моль/дм ³ CH ₃ COONH ₄ в 5% HNO ₃	т:ж = 1:20, t = 30 мин, 20°C
Остаток	Спекание с Na ₂ CO ₃ или HF 1:10, pH 0	850°C t = 3 ч, 105°C

2.1. Метод Ф.И. Павлоцкой

В отечественных радиоэкологических исследованиях широкое распространение получил метод последовательных экстракций, предложенный Ф. И. Павлоцкой [Павлоцкая, 1974; Павлоцкая и др., 1984] (таблица 1). Метод был усовершенствован и получил дальнейшее развитие в работах ряда авторов [Моисеев и др., 1981; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Круглов и др., 1994; Архипов и др., 1996; Shcheglov et al., 2001; Горяченкова и др., 2005; Рачкова и др., 2009; Кундузбаева и др., 2017; Санжарова и др., 2018а; Санжарова и др., 2018б; Манахов и др., 2019б; Манахов и др., 2019а; Щеглов и др., 2021]. Ф. И. Павлоцкая характеризовала данный метод как определение геохимических форм подвижности радионуклидов. Метод неоднократно использовался для оценки

подвижности в почве и сопряженных с ней по ландшафту объектах:

- техногенных радионуклидов (глобальные выпадения, радиоактивные аварии и инциденты на Южном Урале и ЧАЭС, ядерные взрывы на территории Семипалатинского испытательного полигона и др.);
- тяжелых естественных радионуклидов (на фоновых территориях и в зонах влияния предприятий топливно-энергетического цикла и разработки полезных ископаемых).

При использовании данного метода наиболее часто выделяют 5 форм соединений радионуклидов в почве (таблица 1):

- водорастворимая;
- ионообменная и легкорастворимая;
- подвижная;
- кислоторастворимая;
- прочносвязанная с ППК (остаток).

Водорастворимая форма соединений радионуклидов (F1) привлекается водной вытяжкой и содержит:

- катионы радионуклидов в форме свободных ионов,
- радионуклиды в составе коллоидов и растворимых комплексов с компонентами почвы, включая:
 - а) комплексы с неорганическими кислотами;
 - б) гидроксокомплексы;
 - в) комплексно-гетерополярные соли с фульвокислотами, карбоновыми кислотами, оксикарбоновыми кислотами и др.

Водорастворимые соединения – это наиболее важная составляющая геохимически подвижных и биологически доступных форм радионуклидов в почве. Они присутствуют непосредственно в почвенном растворе и мигрируют в его составе. Остальная часть радионуклидов в почве связана с ее твердой фазой (ППК).

Для выделения обменной и легкорастворимой формы соединений радионуклидов (F2) часто в качестве экстрагента используется водный раствор 1 М ацетата аммония с $\text{pH} = 4,8$ [Горяченкова и др., 2005; Манахов и др., 2014; Манахов и др., 2019а; Манахов и др., 2019b; Щеглов и др., 2021] (таблица 1). Данная форма содержит катионы радионуклидов, десорбирующиеся из почвы по меха-

низму ионного обмена, а также ассоциированные с легкорастворимыми в данной среде соединениями. В последнем случае это могут быть карбонаты, растворимые в слабокислой среде ацетатно-аммонийного буфера [Ладонин, 2002; Filgueiras et al., 2002]. Распределение катионов радионуклида между водорастворимой и обменной формами устанавливается в соответствии с положением ионообменного равновесия, которое зависит от:

- 1) емкости катионного обмена (ЕКО);
- 2) концентрации обменных катионов в растворе;
- 3) константы селективности ионного обмена [Орлов, 1985].

Селективность зависит от свойств катиона и от химических особенностей компонентов ППК (содержание различных минералов, органического вещества, обменных катионов и др.). Как правило, предпочтительнее связываются с ППК катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах – катионы с большей атомной массой и меньшим гидратированным радиусом. Ион аммония за счет высокой концентрации по сравнению с концентрацией радионуклидов вытесняет из ППК обменные формы радионуклидов. Обменная форма находится в состоянии динамического равновесия с водорастворимой формой и является источником («депо») пополнения водорастворимых соединений. При уменьшении содержания радионуклидов в жидкой фазе часть обменных форм радионуклидов может переходить в раствор с обменных мест в ППК для поддержания равновесия. Такое явление наблюдается в случае миграции растворимых соединений радионуклидов с почвенным раствором из верхних горизонтов в глубь почвы или при поступлении их в растения.

В некоторых случаях для выделения обменной формы применяют нейтральный раствор ацетата аммония, а также растворы других солей (KNO_3 , KCl , $NaCl$, $CaCl_2$) [Павлоцкая, 1974; Круглов и др., 1994].

Оставшаяся после применения предыдущих экстрагентов часть радионуклидов в почве представлена необменными формами. Радионуклиды в их составе, как правило, не переходят в водную фазу почвы в обычных условиях. Необменные формы – это подвижная, кислоторастворимая и прочносвязанная с ППК формы.

Обработка почвы 1 М раствором HCl при комнатной температуре позволяет извлечь подвижную форму (F3) (таблица 1). Из обменных форм подвижная форма наименее прочно связана с ППК. В методе Ф. И. Павлоцкой термином «подвижная форма» (F3) называется форма, выделяемая 1 М HCl уже после предварительной экстракции водорастворимой и обменной форм [Павлоцкая, 1974]. Необменная подвижная форма рассматривается как потенциально миграционно-способная форма при возможном изменении почвенных условий (подкисление почвы, изменение окислительно-восстановительных условий, температурного режима и др.), что подчеркивает ее название. Форма содержит радионуклиды [Круглов и др., 1994]:

- 1) ассоциированные (частично) с гидроксидами/оксидами металлов (Fe, Mn, Al и др.), преимущественно в аморфной и слабоокристаллизованной форме;
- 2) сорбированные (частично) органическим веществом (легко окисляемыми гумусовыми кислотами в свободном состоянии и связанными с полуторными оксидами).

Оставшиеся после предыдущих экстракций необменные формы соединений прочно связаны с компонентами твердой фазы почвы. Кислоторастворимую форму (F4) выделяют из почвы экстракцией 6 М HCl при комнатной температуре (таблица 1). Данный экстрагент выделяет из почвы [Filgueiras et al., 2002]:

- аморфные и слабоокристаллизованные (частично), а также кристаллические оксиды Fe, Al и др. металлов;
- продукты взаимодействия гумусовых веществ с устойчивыми полуторными оксидами и глинистыми минералами.

Связывание радионуклидов с данными почвенными компонентами происходит [Павлоцкая, 1974; Орлов, 1985; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014; Санжарова и др., 2019]:

- в пленках-гелях (гидроксиды и оксиды Fe, Al, а также органические вещества и продукты их органо-минеральных взаимодействий) на поверхности глинистых минералов;
- на поверхности кристаллической решетки алюмосиликатов и других минералов за счет сил молекулярного взаимодействия (физическая сорбция) или химических связей (хемосорбция).

Сорбционная емкость этих почвенных компонентов по отношению к радионуклидам снижается, когда почва подвергается воздействию высоких концентраций ионов водорода при обработке 6 М HCl. В некоторых случаях экстракцию проводят при повышенной температуре или при многократной обработке почвы экстрагентом [Моисеев и др., 1981; Павлоцкая, 1981; Бобовникова и др., 1990; Круглов и др., 1994; Архипов и др., 1996]. Отмечено, что при кипячении почвенных образцов с 6 М HCl доля радионуклида в кислоторастворимой форме повышается, а в остатке уменьшается [Щеглов и др., 2021]. Также иногда вместо соляной кислоты или в качестве дополнительного экстрагента используют азотную кислоту.

Радионуклиды, оставшиеся в почве после предыдущих экстракций, связаны с ППК очень прочно и не могут перейти в мобильное состояние за короткое время в сколько-нибудь заметных количествах при условиях, обычно встречающихся в природной среде. Данную форму соединений радионуклидов называют остатком после всех обработок почвы экстрагентами, а также неизвлекаемой 6 М HCl, прочносвязанной или фиксированной (F5). Она включает радионуклиды, «захваченные» кристаллической решеткой глинистых минералов (например, ^{137}Cs , фиксированный в их межпакетном пространстве) или связанные с наиболее прочно закрепленными в ППК гумусовыми веществами [Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014; Манахов и др., 2019а; Манахов и др., 2019б; Санжарова и др., 2019; Попова и др., 2021]. В природе выход радионуклида из кристаллической решетки возможен при долговременном разрушении минералов в процессе выветривания. Для выделения данной фракции соединений радионуклидов необходимо разрушение остатка с помощью «жестких» химических реагентов: обработка плавиковой кислотой или сплавление и спекание с солями (например, с карбонатом натрия) в зависимости от особенностей эксперимента (таблица 1).

2.2. Метод выделения аморфных и слабоокристаллизованных соединений с помощью реактива Тамма

В отечественной практике широко используется также метод, позволяющий определять в почве относительное содержание радионуклидов в составе аморфных и слабоокристаллизованных соединений (Ff). Метод основан на растворении всего комплекса аморфных и слабоокристаллизованных составляющих почвы с помощью реактива Тамма, представляющего слабокислый оксалатный буферный раствор (таблица 2) [Павлоцкая, 1981; Горяченкова и др., 2005; Манахов и др., 2019а; Манахов и др., 2019б]. В раствор переходят радионуклиды, связанные с карбоновыми и оксикарбоновыми кислотами, гумусовыми кислотами, аморфными и слабоокристаллизованными оксидами металлов и органоминеральными продуктами их взаимодействия, которые образуют пленки на поверхности минеральных частиц почвы.

2.3. Метод А.Тессира

В иностранных исследованиях наиболее широко практикуется метод последовательной экстракции А. Тессира (A. Tessier) [Tessier et al., 1979], позволяющий выделить 5 форм радионуклидов (таблица 3). Отличие данного метода от метода Ф.И. Павлоцкой состоит в том, что он не предусматривает выделение водорастворимой формы радионуклида как основной мобильной и биологически доступной. Однако метод А. Тессира позволяет выделить формы радионуклидов в составе почвенного органического вещества и формы радионуклидов в составе оксидов Fe и Mn. В методе последовательных экстракций Ф.И. Павлоцкой часть этих соединений содержится в подвижной форме, а часть – в кислоторастворимой. Кроме того, для выделения обменной формы радионуклидов в методе А. Тессира используется нейтральный раствор $MgCl_2$, что позволяет более полно выделять обменные формы многовалентных радионуклидов, но может затруднять десорбцию специфически сорбированного ^{137}Cs [Булгаков, 2009].

Вместе с тем важно понимать, что приведенные методы изучения форм соединений радионуклидов довольно условны, так как сложно подобрать серию экстрагентов, способных избирательно

извлекать определенную по свойствам группу соединений. Аналитически выделенные группы не всегда полностью совпадают с составом указанных выше форм соединений радионуклидов. В практическом плане одна часть группы соединений общей химической природы может извлекаться одним растворителем, а другая часть – другим. Так, в методе последовательных экстракций Ф.И. Павлоцкой радионуклиды, связанные с менее устойчивыми оксидами металлов, органическими и органоминеральными соединениями в составе ППК, извлекаются 1 М HCl (подвижная форма), а связанные с более устойчивыми – 6 М HCl (кислоторастворимая форма). Применение ацетата аммония по методу Ф.И. Павлоцкой для извлечения обменной формы многовалентных радионуклидов (например, ^{144}Ce) не всегда позволяет извлечь весь обменный радионуклид [Круглов и др., 1994]. Поэтому часть обменного радионуклида может присутствовать в подвижной форме, выделяемой 1 М HCl.

В целом сравнение наиболее практикуемых в радиоэкологии методов Ф.И. Павлоцкой и А. Тессира показывает, что метод Ф.И. Павлоцкой позволяет дифференцировать формы радионуклидов по прочности связи с компонентами ППК. Это наиболее важно при оценке их подвижности в почве. Метод А. Тессира в большей степени направлен на выявление связи радионуклидов с группами почвенных компонентов, имеющих внутри группы близкую химическую природу. Это представляет интерес с точки зрения разработки рекомендаций по снижению подвижности радионуклидов в почве.

Выше были описаны методы исследования форм соединений радионуклидов в почве в оригинальном виде. Однако на практике данные методы нередко применяют в модифицированном виде. Например, некоторые формы не выделяют, а объединяют со следующими. В отдельных случаях, наоборот, исследователь применяет дополнительный экстрагент, чтобы получить еще одну форму радионуклида. Однако общей чертой всех методов является определение доли радионуклидов в составе обменной и необменной форм, поскольку эти формы по-разному ведут себя в миграционных процессах в почве как по скорости миграции, так и по той форме, в которой они мигрируют [Булгаков и др., 1990; Борзилов

и др., 1993]. Обменная форма находится в динамическом равновесии с водорастворимой формой, и ее содержание в почве характеризует потенциал слабо связанных с ППК радионуклидов, обладающих высокой подвижностью. Содержание необменной формы является показателем прочности связи радионуклида с ППК.

Миграция радионуклидов в почве происходит благодаря:

- 1) движению почвенной влаги (почвенный раствор), содержащей растворимые соединения в виде истинных растворов (размер меньше 1 нм) или коллоидов (размер от 1 до 200 нм);
- 2) перемещению почвенных частиц, в состав которых они входят.

Движение частиц обусловлено просыпанием по порам, трещинам или полостям в почве и ее перемещением, связанным с жизнедеятельностью растений и почвенных животных.

Водорастворимая форма играет ведущую роль в миграции радионуклидов, так как водорастворимые соединения являются компонентами почвенных растворов, а обменная форма является источником их пополнения. С внутрпочвенным и поверхностным стоком в миграции участвуют водорастворимая и обменная формы. Необменные формы радионуклидов мигрируют преимущественно в составе почвенных частиц. В связи с этим выделяют 2 миграционные формы радионуклидов:

- быстро мигрирующая (обменная+водорастворимая) форма;
- медленно мигрирующая (необменная) форма [Павлоцкая, 1974].

3. Роль информации о физико-химических формах радионуклидов в почве в радиоэкологических исследованиях

Изучение форм соединений радионуклидов в почве имеет как теоретическое, так и практическое значение. Экспериментальные данные о формах радионуклидов в почве позволяют установить механизм взаимодействия и силу связи радионуклидов с компонентами ППК, выявить роль отдельных почвенных составляющих в аккумуляции радионуклидов и образовании их мобильных форм. Это представляет не только самостоятельный научный интерес, но также является теоретической базой для решения практических задач. Во-первых, это оценка экологической опасности загрязненной радионуклидами почвы и прогноз поведения радионуклидов в почве.

Как количественный показатель сорбции (поглощения) радионуклида почвой при выделении физико-химических форм радионуклида по методу Ф.И. Павлоцкой предложено использовать суммарное содержание радионуклида во всех формах, связанных с ППК ($F_2+F_3+F_4+F_5$) [Павлоцкая, 1974]. Его определяют как выраженную в процентах долю радионуклида, сорбированного почвой из водного раствора, или как долю, оставшуюся в почве после десорбции радионуклида из почвы в водный раствор, от его общей активности в почве.

Как показатель прочности связи радионуклида с твердой фазой почвы (прочность закрепления почвой) предложено использовать его суммарное содержание в составе необменных форм: $F_3+F_4+F_5$ [Павлоцкая, 1974]. Его определяют как выраженную в процентах долю радионуклида, сорбированного почвой из раствора соли, содержащей обменный катион (KCl , KNO_3 , $NaCl$, $NaNO_3$, $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$), или как долю, оставшуюся в почве после десорбции радионуклида из почвы раствором данной соли, от его общей активности в почве.

Как показатель геохимической подвижности радионуклида в почве используют суммарное содержание водорастворимой, ионообменной и подвижной форм ($F_1+F_2+F_3$), выраженное в процентах от суммарного содержания всех форм в почве [Павлоцкая,

1974; Манахов и др., 2019b]. Чем выше данный показатель, тем выше подвижность радионуклида в почвенном профиле.

Как показатель биологической доступности радионуклида в почве используют суммарное содержание его водорастворимой и обменной форм (F_1+F_2), выраженное в процентах от суммарного содержания всех форм в почве [Павлоцкая, 1974; Манахов и др., 2019b]. Чем выше данный показатель, тем выше поступление радионуклида в растения из почв при прочих равных условиях (свойства почвы, растения, радионуклида).

В методе А. Тессира как количественный показатель геохимической подвижности радионуклида в почве может выступать суммарное содержание обменной, карбонатной и связанной с оксидами Fe и Mn форм, а как количественный показатель биологической доступности – сумма обменной и карбонатной форм [Манахов и др., 2019b].

Как показатель относительного содержания радионуклида, сорбированного (поглощенного) твердой фазой почвы, в радиоэкологических исследованиях также используют коэффициент распределения радионуклида между твердой и жидкой фазами почвы. Он равен отношению концентрации $[R]_{ТВ}$ (или удельной активности $A_{ТВ}$) радионуклида в твердой фазе к его концентрации $[R]_В$ (или удельной активности $A_В$) в жидкой фазе в условиях равновесия [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Shcheglov et al., 2001; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2019]:

$$K_D = \frac{[R]_{ТВ}}{[R]_В} = \frac{A_{ТВ}}{A_В} \quad (2).$$

Чем выше данный показатель, тем больше радионуклида сорбируется ППК и тем ниже подвижность радионуклида в почве и его биологическая доступность.

Как показатель относительного содержания форм радионуклида, связанных ионнообменно с ППК, используют обменный коэффициент распределения. Он равен отношению концентрации $[R]_{обм}$ (или удельной активности $A_{обм}$) радионуклида в обменной форме к его концентрации (или удельной активности) в жидкой фазе в условиях равновесия [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Shcheglov et al., 2001; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2019]:

$$K_{D_{\text{обм}}} = \frac{[R]_{\text{обм}}}{[R]_{\text{в}}} = \frac{A_{\text{обм}}}{A_{\text{в}}} \quad (3).$$

Этот параметр учитывает, что только часть радионуклида в твердой фазе находится в обменной форме и участвует в десорбции в жидкую фазу.

Указанные показатели позволяют сравнить содержание, прочность связи с ППК, геохимическую подвижность или биологическую доступность группы радионуклидов в одной и той же почве. Эти показатели также можно использовать для сравнительной оценки поведения отдельного радионуклида в группе почв, различающихся по типовым, химическим и физико-химическим свойствам.

Данные о содержании физико-химических форм радионуклидов также широко используются как параметры в прогностических моделях, описывающих их поведение в почве. Они позволяют перспективно оценить поступление в растения, вертикальную миграцию, фиксацию и трансформацию радионуклидов в почвенном профиле [Коноплев и др., 1999; Подоляк, 2007; Москальчук, 2015; Санжарова и др., 2018b; Рачкова и др., 2021]. Доля радиоцезия в обменной форме, определенная по методу Ф. И. Павлоцкой, является удобным и корректным показателем для оценки доступности нуклида растениям [Булгаков, 2009]. Диффузионная модель фиксации радиоцезия почвой, рассчитанная в кратковременном эксперименте по результатам определения форм радионуклида в лабораторных условиях, удовлетворительно описывает многолетнюю динамику его фиксации в полевых условиях и может быть применима для достаточно большого числа почв.

Предложена модель перехода радионуклидов из почвы в растения, рассматривающая обменную форму радионуклида в почве как доступную для корневой системы растений и участвующую в процессе его поглощения растением [Коноплев и др., 1999]. На основе изучения статистической связи между параметрами вертикальной миграции и трансформации физико-химических форм радионуклида в подзолистой почве и почвенными характеристиками в загрязненных экосистемах среднетаёжной подзоны (Республика Коми) было проведено моделирование поведения ^{226}Ra [Рачкова и др., 2021].

Кроме того, на данных о физико-химической природе форм соединений радионуклидов базируются методы регулирования их миграции в почвенном профиле и по трофической цепи [Санжарова и др., 2005; Рачкова и др., 2006; Москальчук, 2015; Коноплева, 2016]. В основе этих методов лежит использование природных или близких к ним по свойствам сорбентов и комплексообразующих агентов для перевода водорастворимых и обменных форм радионуклидов в необменные формы, что приводит к снижению их подвижности в почве и системе «почва-растение». Выбор таких агентов диктуется знанием почвенных компонентов, играющих важную роль в образовании форм радионуклидов. Кроме того, методы исследования форм радионуклидов позволяют оценить эффективность действия подобных сорбентов и комплексонов для снижения экологической опасности загрязненных почв.

Как пример можно привести исследование физико-химических форм радионуклидов для оценки возможности вовлечения в сельскохозяйственный оборот почв, загрязненных в результате Чернобыльской аварии и влияния агротехнических и агрохимических мероприятий на снижение поступления нуклидов в растения [Рудая, 2003; Подворко, 2004; Подоляк, 2007; Богдевич и др., 2013]. Такие исследования особенно востребованы в случае дерново-подзолистых и дерново-глеевых почв легкого гранулометрического состава и бедных по содержанию органического вещества, а также торфяных почв, характеризующихся высокой подвижностью радионуклидов и поэтому являющихся критическими звеньями экосистем по риску получения продукции, не соответствующей санитарно-гигиеническим нормам. Например, для почв естественных лугов Белорусского Полесья была выявлена тесная корреляционная связь между коэффициентами перехода ^{137}Cs и ^{90}Sr в разнотравно-злаковые травостои и относительным содержанием подвижных форм радионуклидов [Подоляк, 2007]. Сравнение почв на территории Полесья по содержанию биологически доступных форм показало, что если в 5–15 см слое суглинистых почв доля ^{137}Cs в прочносвязанной форме составляла 96%, то в песчаных почвах она уменьшалась до 80,0–87,7%, а в торфяных — до 66,0–70,8% [Богдевич и др., 2013]. Вниз по почвенному профилю данный показатель снижался при росте содержания водорастворимой,

обменной и подвижной форм радионуклида. В случае торфяных почв содержание ^{137}Cs в различных формах зависело от типа болотного луга и почвенных характеристик [Подворко, 2004]. Высокое содержание радиоцезия в обменной и подвижной формах было характерно для почв верховых (14,3–36,6% и 7,6–12,1% соответственно) и переходных (1,0–31,0% и 0,7–9,5% соответственно) болот. В почвах низинных болот данные показатели были значительно ниже (0,3–3,4% и 0,4–3,7% соответственно), так как эти почвы в большей степени минерализованы, что обуславливает их более высокую фиксирующую способность по отношению к ^{137}Cs . Оценка эффективности применения дискования и вспашки, а также внесения калийных удобрений и извести для снижения подвижности радионуклидов в почве показала, что данные приемы ведут к уменьшению обменной и подвижной форм ^{137}Cs в 2–3 раза. Как теоретическое обоснование механизма действия агроメリорантов была использована статическая математическая модель описания перехода ^{137}Cs из почвы в растения, в которой учитывалось его содержание в обменной форме. В случае ^{90}Sr основная часть радионуклида в почвах Полесья была представлена обменной формой (60,1–83,7%), а суммарное содержание подвижных форм составляло 93,6–99,0%, что свидетельствовало о высокой мобильности и повышенной доступности радиостронция для растительности [Богдевич и др., 2013].

4. Сравнение количественных показателей форм соединений радионуклидов в почве, выделенных разными методами

Оценка форм радионуклидов с помощью разных методов не всегда дает сопоставимые результаты. Это обусловлено сложностью почвенной химии радионуклидов, а также особенностями экстрагентов и других условий эксперимента. Например, исследование форм соединений ^{137}Cs и ^{90}Sr в дерново-подзолистой почве методами Ф.И. Павлоцкой и А. Тессира показало в целом сопоставимые результаты: суммарное содержание геохимически подвижных форм радионуклидов по Ф. И. Павлоцкой (4,2% для ^{137}Cs и 82,6% для ^{90}Sr) близко к их содержанию по методу А. Тессира (3,5% для ^{137}Cs и 73,0% для ^{90}Sr) (таблица 4) [Манахов и др., 2019b]. Показатель биологической доступности ^{90}Sr в первом методе (67,2%) также близок к аналогичному показателю во втором методе (65,9%). В то же время при использовании этих двух методов в случае тяжелых естественных радионуклидов (ТЕРН) результаты исследования форм сильно различаются. Это может быть обусловлено участием ^{226}Ra , ^{232}Th и ^{238}U в сложных процессах окисления-восстановления, гидролиза, комплексообразования и ионного обмена, а также влиянием на их поведение различных носителей, что отражается на их содержании в составе форм при выделении разными экстрагентами [Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Рачкова и др., 2009; Рачкова и др., 2010; Манахов и др., 2019a].

В каждом конкретном случае выбор метода исследования форм радионуклидов определяется поставленными задачами, свойствами самого радионуклида и почвенного объекта.

Таблица 4. Формы соединений радионуклидов в подзолистом горизонте дерново-слабоподзолистой песчаной почвы, сформированной под широколиственно-хвойным лесом (Красногорский район, Брянская область), % от суммы в почве [Манахов и др., 2019б]

Форма	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	²³² Th	²³⁸ U	²²⁶ Ra
Метод Павлоцкой					
Водорастворимая	0,5	3,9	2,8	0,6	1,4
Обменная	2,2	63,3	4,8	3,5	1,9
Подвижная	1,5	15,4	5,1	3,2	2,5
Кислоторастворимая	10,2	15,5	6,8	12,7	61,3
Остаток	85,6	1,9	80,5	80,0	32,9
Метод Тессира					
Обменная	0,2	35,5	5,8	7,6	6,5
Карбонатная	0,6	30,4	7,9	6,5	5,6
Fe/Mn оксиды	2,7	7,1	1,2	6,4	7,7
Органические вещества	5,5	19,0	8,5	2,5	6,9
Остаток	91,0	8,0	76,6	77,3	73,3
Метод Тамма					
Аморфная и слабокристаллизованная	3,6	25,2	16,0	23,4	13,6
Остаток	96,4	74,8	84,0	76,6	86,4

Контрольные вопросы к разделам 2–4

- 1) По какому принципу объединяются многочисленные соединения радионуклидов в группы (формы) в методах последовательной экстракции?
- 2) Какие соединения могут входить в водорастворимую, обменную, подвижную, кислоторастворимую и прочносвязанную формы радионуклидов в почве при их выделении методом Ф.И. Павлоцкой? Каковы условия выделения этих форм?
- 3) Какие соединения радионуклидов выделяют с помощью метода А. Тессира? Чем метод последовательной экстракции А. Тессира отличается от метода Ф.И. Павлоцкой?
- 4) Какие теоретические и практические задачи радиэкологии решаются с использованием данных о формах соединений радионуклидов в почвах?
- 5) Какие данные о содержании форм радионуклидов в почве можно использовать для оценки их подвижности в почве и доступности для растений?
- 6) Что такое коэффициент распределения радионуклида между твердой и жидкой фазами почвы?

7) Что такое обменный коэффициент распределения радионуклида?

Задача 1. С помощью приведенных в таблице 4 данных сравните геохимическую подвижность и биологической доступность ^{137}Cs и ^{90}Sr в почве. Ответ обоснуйте количественными показателями.

Задача 2. Для исследования форм соединений ^{137}Cs в дерново-подзолистой почве отобрали образцы почвы в трехкратной повторности массой 100 г каждый. Анализ проводили по методу Ф. И. Павлоцкой с выделением из почвы пяти фракций радионуклида и измерением в почве и во фракциях активности радиоцезия на гамма-спектрометре (Бк/кг). Результаты измерений приведены в таблице 5. Соотношение почва : вытяжка = 1:5. Определение активности во фракции F5 проводили с использованием остатка почвы после выделения фракций F1, F2, F3 и F4. Можно допустить, что вес остатка почвы после всех экстракций составлял 100 г и потери почвы при выделении фракций были незначительными. Также можно считать, что плотность растворов всех вытяжек из почвы близка к плотности воды и составляет 1 г/мл.

Рассчитайте в процентах распределение радиоцезия по формам соединений в почве и занесите полученные результаты в таблицу.

Пояснение. За 100% возьмите суммарную активность радионуклида в пяти фракциях почвы (сумма активностей радионуклида в каждой из 500 мл вытяжек и в остатке почвы). Сравните эту суммарную активность с активностью 100 г почвы, использованной для выделения фракций (вторая строчка в таблице). Близость этих активностей подтвердит правильность расчетов.

Таблица 5. Формы соединений ^{137}Cs в дерново-подзолистой почве

Активность ^{137}Cs	Повторности			Ср. значение	Содержание во фракции, %
	1	2	3		
Почва, использованная для выделения фракций, Бк/кг	8889	8345	8241	Заполнить	–
Почва, использованная для выделения фракций, Бк в 100 г почвы	–	–	–	Заполнить	–
Фракция F1 (водная вытяжка), Бк/кг	16,5	12,1	15,2	Заполнить	–
Фракция F1, Бк в 500 мл вытяжки	–	–	–	Заполнить	Заполнить
Фракция F2 (ацетатно-аммонийная вытяжка), Бк/кг	270	280	259	Заполнить	–
Фракция F2, Бк в 500 мл вытяжки	–	–	–	Заполнить	Заполнить
Фракция F3 (вытяжка 1 М HCl), Бк/кг	35,6	33,7	34,1	Заполнить	–
Фракция F3, Бк в 500 мл вытяжки	–	–	–	Заполнить	Заполнить
Фракция F4 (вытяжка 6 М HCl), Бк/кг	154	154	154	Заполнить	–
Фракция F4, Бк в 500 мл вытяжки	–	–	–	Заполнить	Заполнить
Фракция F5 (остаток почвы после всех вытяжек), Бк/кг	5760	5930	6040	Заполнить	–
Фракция F5, Бк в 100 г почвы	–	–	–	Заполнить	Заполнить
Фракции F1 (500 мл вытяжки)+F2 (500 мл вытяжки) + F3 (500 мл вытяжки) + F3 (500 мл вытяжки) + F4 (500 мл вытяжки) + F5 (остаток почвы после всех вытяжек)	–	–	–	Заполнить	Заполнить

5. Влияние химической природы радионуклида на формы его соединений в почве

Между формами соединений радионуклидов в почве существует динамическое равновесие, характеризующееся тем, что одни формы могут переходить в другие при определенных условиях. Основными экологическими факторами, влияющими на содержание и трансформацию форм радионуклидов в почвах, являются [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Павлоцкая, 1974; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014; Санжарова и др., 2018a; Санжарова и др., 2018b; Санжарова и др., 2019]:

- 1) природа химического элемента, изотопом которого является радионуклид;
- 2) почвенные характеристики и типовая принадлежность почвы;
- 3) тип экосистемы;
- 4) общие природные условия;
- 5) тип радиоактивных выпадений;
- 6) время с момента поступления радионуклида в почву.

К числу наиболее важных свойств радионуклида, определяющих природу и прочность связи с компонентами почвы и влияющих на его формы соединений, относятся:

- заряд иона и его знак;
- радиус гидратированного иона, энергия гидратации иона;
- способность к участию в реакциях с образованием малорастворимых соединений и комплексов, ионного обмена, гидролиза, окислительно-восстановительных процессах и др.

5.1. Продукты ядерного деления и активации

Н. В. Тимофеев-Ресовский с соавторами предложили классификацию, разделяющую искусственные радионуклиды на 4 группы по типу поведения в почве, который непосредственно определяет образование их форм в почвах [Тимофеев-Ресовский и др., 1966; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2005].

Согласно данной классификации изотопам 1-й группы (Zn, Cd и Co) присущи следующие особенности:

- тип поведения – необменный (основная часть радионуклидов в ППК находится в необменной форме);
- наиболее вероятные механизмы взаимодействия с компонентами ППК – адсорбция почвенными минералами и образование комплексов с органическими и органоминеральными лигандами;
- важный фактор миграции – наличие органических лигандов.

Таблица 6 на примере ^{60}Co ($T_{1/2}=5,27$ года) демонстрирует, что основная часть изотопа в почвенных разностях представлена необменными формами: кислоторастворимой и прочносвязанной с ППК. Содержание обменной и подвижной форм не превосходит нескольких процентов. Это указывает на низкую способность ^{60}Co к миграции в почве. Тимофеев-Ресовский с соавторами относил Zn, Cd и Co к очень малоподвижным изотопам [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Live Chart of Nuclides, 2023].

Таблица 6. Содержание форм соединений ^{60}Co в почвах и грунтах, %

Форма	Грунты Семипалатинского испытательного полигона [Кундузбаева и др., 2017]	Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва (Калужская обл.) [Анисимова, 2008]
Водорастворимая	–*	Определение не проводили
Обменная	–	2,5±0,2
Органическая	–	Определение не проводили
Подвижная	7,8–13,0	3,4±1,4
Кислоторастворимая	Определение не проводили	75,2±4,3
Фиксированная + кислоторастворимая	92,8–94,8	Определение не проводили

*Активность данной формы радионуклида ниже предела обнаружения.

Закрепление, распределение и трансформация в почве ^{60}Co соответствует закономерностям поведения в почве его изотопного носителя – стабильного кобальта (^{59}Co), содержание которого в земной коре составляет $4 \cdot 10^{-3}\%$ [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Радионуклид включается в соединения типоморфных элементов почв, а также активно сорбируется оксидами Fe и Mn и

глинистыми минералами [Кабата-Пендиас и др., 1989; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Механизм сорбции радионуклида кристаллическими оксидами зависит от pH.

- При $pH < 7$ происходит обмен Mn^{2+} на Co^{2+} .
- При $pH > 7$ происходит образование $Co(OH)_2$ с последующим его осаждением на оксидах. При этом в щелочной среде сорбция кобальта твердой фазой почвы снижается за счет образования его растворимых гидролизных форм.

Также известно, что необменная специфическая сорбция почвой изотопов Zn, Cd, Co может осуществляться за счет образования ими достаточно прочных связей координационного типа с некоторыми функциональными группами на поверхности частиц почв (рис. 1) [Орлов, 1985; Орлов и др., 2002].



Рис. 1. Образование хемосорбционных комплексов в почве при взаимодействии металлов с поверхностными OH-группами алюмосиликатов или гидроксида алюминия (M^{Z+} — ион Zn, Cd, Co) [Орлов и др., 2002]

На образование форм соединений ^{60}Co и других радионуклидов рассматриваемой группы влияет содержание и состав органического вещества, так как они имеют склонность к комплексообразованию и могут связываться с органо-минеральными соединениями почв разной подвижности [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. В форме катионных комплексов ^{60}Co полностью сорбируется твердой фазой почвы, а в форме анионных комплексов обладает большей растворимостью и может присутствовать в водорастворимой форме.

Радионуклидам 2-ой группы (Na, Rb, Sr) Тимофеев-Ресовской дал следующую характеристику [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2019]:

- тип поведения – обменный (большая часть радионуклида в ППК присутствует в обменной форме);
- основной механизм закрепления в почве – ионный обмен;
- наиболее важный фактор миграции – присутствие в растворе других катионов, являющихся конкурентами за обменные места в ППК и вытесняющие радионуклид из ППК в раствор.

Наиболее радиоэкологически значимый представитель данной группы – ^{90}Sr ($T_{1/2}=28,91$ года). Степень его окисления в компонентах природной среды +2. На образование его форм соединений в почве наибольшее влияние оказывают стабильный стронций (изотопный носитель) и кальций (неизотопный носитель), содержание которых в земной коре составляет $3,4 \cdot 10^{-2}\%$ и 2,96% соответственно [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2019; Live Chart of Nuclides, 2023].

В почве присутствует 3 группы соединений ^{90}Sr [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2019]:

- ионы в почвенном растворе;
- обменные ионы на поверхности минеральных и органических частиц;
- ионы, входящие в состав практически нерастворимых соединений (необменная форма).

В водорастворимой форме может находиться от нескольких до десятков процентов радионуклида. Как видно из таблиц 4 и 7, основная часть ^{90}Sr присутствует в обменной форме, содержание которой варьирует в зависимости от свойств почвы в пределах 63 - 93%. При сорбции ^{90}Sr существенное значение имеет изоморфное замещение в минералах, содержащих кальций и магний: кальцит и известняк (CaCO_3), гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$).

Согласно современным представлениям, сорбция радионуклидов в почве может идти на активных центрах различных типов [Анисимова, 2008; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014; Москальчук, 2015; Коноплева, 2016; Санжарова и др., 2019].

- RES (Regular Exchange Sites) – неселективные центры обменной сорбции на поверхности твердой фазы почвы, доля которых от полной ионообменной ёмкости составляет около 97%.
- FES (Frayed Edge Sites) – селективные центры сорбции в клиновидной зоне расширенных краев кристаллической решетки минералов со слоистой структурой, составляющие около 2,5% от общей емкости катионного обмена.
- Центры особо высокой селективности (High Affinity Sites, HAS).

Таблица 7. Обменные формы радионуклидов в почвах разных типов [Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2019]

Тип почвы	Обменная форма, %		Kc ($^{90}\text{Sr}/\text{Ca}$)
	^{137}Cs	^{90}Sr	
Дерново-подзолистая	41	93	2,5
Светло-серая лесная	27	76	1,5
Выщелоченный чернозем	10	73	2,1
Оподзоленный чернозем	12	82	1,3
Обычный чернозем	9	68	1,8
Типичный чернозем	10	69	1,9
Лугово-черноземная	17	64	1,4
Каштановая	16	76	1,7
Низинный торфяник	18	79	1,1

Ионный обмен радиостронция протекает полностью на неселективных сорбционных центрах RES и подчиняется закономерностям конкурентного взаимодействия катионов с разным зарядом [Сельскохозяйственная радиэкология, 1992; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2019]. Поэтому сорбция ^{90}Sr твердой фазой почвы зависит от присутствия других катионов в растворе, которые конкурируют с ним за обменные места в ППК и влияют на соотношение его водорастворимой и обменной форм в почве. В почве ^{90}Sr ионообменно замещает Ca или другой катион, а также образует труднорастворимые фосфаты. Количественно селективность ионообменной сорбции радионуклида (R) по сравнению с конкурирующим ионом (M) оценивается коэффициентом селективного обмена (селективной сорбции) [Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014; Санжарова и др., 2019]. Он равен отношению обменного коэффициента распределения радионуклида

между твердой и жидкой фазами к соответствующему коэффициенту для конкурирующего иона:

$$K_{c(R/M)обм} = \frac{K_{DобмR}}{K_{DобмM}} \quad (4)$$

$$K_{c(R/M)обм} = \frac{[R]_{обм} \times [M]_в}{[R]_в \times [M]_{обм}} \quad (5)$$

Если коэффициент селективного обмена больше единицы, то радионуклид преимущественно сорбируется по сравнению с конкурирующим ионом. Данные таблицы 7 свидетельствуют о преимущественной сорбции радиостронция по сравнению с кальцием, так как коэффициент селективного обмена иона ^{90}Sr на ион кальция в большинстве почв варьирует от 1 до 2,5.

Содержание ^{90}Sr в необменной форме значительно ниже, чем в обменной (табл. 4 и 7). Среди необменных форм радионуклида преобладает подвижная и кислоторастворимая, а на долю остатка (фиксированная форма) в большинстве случаев приходится несколько процентов.

В составе аморфных и слабоокристаллизованных соединений в почве присутствует около 25% радионуклида (таблица 4). Данные соединения в виде пленок-гелей покрывают тонкодисперсные минеральные частицы [Павлоцкая и др., 1997; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2019]. Роль отдельных соединений в связывании радиостронция различна (таблица 8). Радионуклид преимущественно находится:

- в составе гумусовых кислот и органических веществ неспецифической природы в свободном состоянии, а также их соединений с кальцием, железом и алюминием (самая поверхностная пленка);
- в гидроксидах железа и алюминия (следующая от поверхности пленка).

Таблица 8. Распределение радионуклидов по группам аморфных и слабокристаллизованных соединений разных типов почв, % от общего содержания в почве [Павлоцкая и др., 1992]

Соединение	⁹⁰ Sr	Pu
Свободные гумусовые кислоты и их соединения с Са, Fe, Al (комплексные гетерополярные соединения)	24–30	32–55
Гидроксиды Fe и Al	49	44–67
Органические вещества, связанные с R ₂ O ₃ (железо- и алюмогумусовые адсорбционные комплексы)	7–13	0,8–1,5
Органические вещества, связанные с глинистыми минералами (глиногумусовые адсорбционные комплексы)	4–14	0,5–1,6

Основными факторами, влияющими на сорбцию ⁹⁰Sr почвой и поэтому на образование его физико-химических форм, являются [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]:

- влажность;
- содержание обменных оснований Са и Mg;
- емкость катионного обмена;
- содержание органического вещества.

По классификации Тимофеева-Ресовского 3-я группа радионуклидов включает Cs, обладающий следующими особенностями поведения в почве [Тимофеев-Ресовский и др., 1966; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014]:

- Тип поведения – обменный в макроконцентрациях и необменный в микроконцентрациях.
- Механизм закрепления в почве для микроколичеств радионуклида – необменное поглощение.

Природный цезий представлен одним стабильным изотопом ¹³³Cs, содержание которого в земной коре составляет $6,5 \cdot 10^{-4}\%$ [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. В составе продуктов деления присутствует 2 радиоизотопа цезия – ¹³⁴Cs ($T_{1/2}=2,07$ года) и ¹³⁷Cs ($T_{1/2}=30,08$ года) [Live Chart of Nuclides, 2023], они биологически подвижны в пищевых цепях как аналоги биологически важного элемента калия, который в природных системах является их химическим неизотопным носителем. Степень окисления цезия в компонентах природной среды +1.

Для ¹³⁷Cs характерны процессы:

- селективной сорбции на ионообменных местах;

- необменной сорбции твердой фазой почв (преимущественно образование фиксированной формы F5).

Содержание ^{137}Cs в водорастворимой форме, как правило, составляет доли процента (таблица 4). В растворе радионуклид может находиться в виде катиона, входит в состав комплексных соединений и коллоидных частиц [Агапкина и др., 1991; Санжарова и др., 2014; Агапкина и др., 1995]. В твердой фазе радионуклид может присутствовать в составе нерастворимых соединений или обменно сорбироваться [Санжарова и др., 2005]. При сорбции ^{137}Cs твердой фазой почвы решающую роль играет изоморфное замещение К в кристаллической решетке глинистых минералов. В зависимости от типа почвы 2–41% ^{137}Cs находится в обменной форме (табл. 4, 7 и 9). Поверхностные ионообменные места RES в почве не являются селективными для ^{137}Cs [Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014]. Коэффициент селективности сорбции цезия, рассчитанный по формулам (4) и (5), на RES по отношению к другим одновалентным катионам Na^+ , K^+ , NH_4^+ близок к 1. Для $^{137}\text{Cs}^+$ ионообменные места между слоями кристаллической решетки глинистых минералов отличаются селективностью в местах их клиновидного расширения у краев (FES). Обменный коэффициент сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ в данных позициях по отношению к K^+ равен 1000, а по отношению к NH_4^+ – 200.

Важной особенностью радиоактивных и стабильного изотопов цезия является их способность наряду с ионообменным связыванием к необменной сорбции твердой фазой почв, в основном к фиксации в форме соединений, присутствующих в остатке (F5) [Сельскохозяйственная радиэкология, 1992; Санжарова и др., 2005; Коноплева, 2016; Манахов и др., 2019b]. Из табл. 4 и 8 видно, что внутри необменной формы радионуклида не более 12% приходится на необменную подвижную и кислоторастворимую формы (F3+F4) и от 61,4 до 87,2% на фиксированную форму (F5). Содержание обменного ^{137}Cs (F2) практически во всех почвах больше, чем необменного кислоторастворимого (F3+F4), но меньше, чем фиксированного (F5). Таким образом, основная часть ^{137}Cs в почве (60-90%) присутствует в необменной фиксированной форме.

Таблица 9. Содержание форм соединений ^{137}Cs в почвах разных типов, % от внесенного [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]

Тип почвы и гранулометрический состав	Форма		
	Обменная	Кислоторас- творимая	Фиксирован- ная
Дерново-подзолистые: супесь средний суглинок	28,3	10,3	61,4
	21,3	5,2	73,5
Серая лесная, средний суглинок	9,3	5,8	84,9
Аллювиально-карбонатная, тяжелый суглинок	11,8	4,5	83,7
Светлый серозем, легкий суглинок	11,7	3,4	84,9
Каштановая, легкая глина	8,2	8,2	83,6
Типичный серозем, средний суглинок	16,9	2,1	81,0
Луговая, тяжелый суглинок	8,6	6,3	85,1
Черноземы:			
обыкновенный, легкая глина	14,7	3,5	81,8
выщелоченный, средний суглинок	13,2	2,2	84,6
выщелоченный, тяжелый суглинок	13,7	12,6	73,7
солонцеватый, легкая глина	8,3	4,5	87,2
Краснозем, тяжелый суглинок	23,9	11,4	64,7

По мнению большинства исследователей, причиной образования фиксированной формы является способность ионов цезия проникать в межпакетное пространство трехслойных глинистых минералов (2:1) групп гидрослюдов, вермикулита и монтмориллонита, кристаллическая решетка которых имеет некоторую лабильность [Санжарова и др., 2005; Трофимов и др., 2007; Санжарова и др., 2014]. При этом сорбированный на селективных местах FES радиоактивный цезий диффундирует в межпакетное пространство кристаллической решетки этих минералов, где он замещает калий и фиксируется. Свойство необменно фиксироваться в межпакетном пространстве присуще цезию и некоторым другим катионам, радиусы которых близки к размерам гексагональных пустот решеток данных минералов (табл. 10). Например, эти размеры для гидрослюдов типа иллита составляют $1,4 \text{ \AA}$ ($1,4 \cdot 10^{-10} \text{ м}$), а при набухании лабильных структур вермикулитов и монтмориллонитов могут увеличиваться от 10 до $1,5\text{--}2,1 \text{ \AA}$ [Санжарова и др., 2014; Коноплева, 2016; Коноплева и др., 2021].

Таблица 10. Некоторые характеристики ионов [Коноплева, 2016]

Катион	Радиус иона, Å		Энергия гидратации, кДж/моль
	Свободный	Гидратированный	
Cs ⁺	1,69	2,35	-281
Rb ⁺	1,48	–	-314
NH ₄ ⁺	1,43	2,45	-327
K ⁺	1,33	2,5	-339
Na ⁺	0,95	3,6	-423
Ca ²⁺	0,99	6,1	-1616
Mg ²⁺	0,65	6,85	-1955
Sr ²⁺	1,13	–	-1478

Катионы с радиусом, близким к размерам межпакетного пространства минералов, как бы «впрессовываются» в гексагональные пустоты в результате поляризации их электронной оболочки (при сдавливании иона). Другой причиной повышенной способности цезия входить в межпакетное пространство глинистых минералов считается низкая энергия гидратации его иона по сравнению с другими ионами (табл. 10). Это делает его внедрение внутрь кристаллических структур энергетически выгоднее, чем других ионов. Поэтому на образование фиксированной формы наряду с факторами, определяющими ионообменную адсорбцию (концентрация и ионный состав почвенного раствора), еще более важное влияние оказывают [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2014]:

- минералогический состав почвы;
- особенности структуры глинистых минералов;
- форма и размеры частиц этих минералов;
- их содержание в почве (разделы 6.4 и 6.5).

Исследование распределения ¹³⁷Cs между компонентами почв с помощью реактива Тамма подтверждает, что основная часть радионуклида связана с кристаллическими компонентами и только несколько процентов – с аморфными и слабокристаллизованными (табл. 4).

4-я группа радионуклидов в соответствии классификацией Тимофеевского-Ресовского включает I, Ce, Zr, Nb, Fe, Ru [Тимофеев-Ресовский и др., 1966; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2005].

- Тип поведения – многоформный. Нуклиды могут присутствовать во всех формах от F1 до F5, соотношение между которыми

меняется в зависимости от почвенных условий (концентрация изотопных носителей, pH, присутствие мигрирующих носителей и др.).

- Наиболее вероятные механизмы закрепления в почве – необменный в результате процессов образования комплексов, осаждения/соосаждения и коагуляции коллоидов (F3 и F4).

Группа характеризуется наличием:

- поглощаемых твердой фазой химических форм (F2 – F5);
- непоглощаемых твердой фазой почвы миграционно-способных форм (F1), представленных радиоколлоидами и комплексными соединениями.

Радиоколлоиды – это коллоидные системы (золи, линейные размеры частиц от 1 до 100 нм). Они являются дисперсными малорастворимыми соединениями радионуклида в ультраразбавленных растворах (в данном случае в почвенных растворах). Радиоколлоиды химически инертны, не сорбируются твердой фазой почвы. Различают истинные радиоколлоиды и псевдордиоколлоиды [Бекман, 2016]. Истинные радиоколлоиды представлены частицами (дисперсная фаза), состоящими из молекул, включающих радиоактивные атомы. Они образуются, когда концентрация радиоактивного вещества в растворе выше концентрации его насыщенного раствора. Так как для малорастворимых веществ концентрация насыщенного раствора может быть низкой, истинные радиоколлоиды могут присутствовать в сильно разбавленных растворах. Псевдордиоколлоиды образуются при сорбции радиоактивных атомов, ионов или молекул, содержащих эти атомы, на твердых ультрамикрочастицах. При этом концентрация радиоактивного вещества может быть выше и ниже концентрации насыщенного раствора. Коллоидные системы в почве могут быть представлены мелкодисперсными фракциями глинистых минералов (группа каолинит, монтмориллонита, вермикулита, слюд, гидрослюды и др.), гумусовыми кислотами, некоторыми полисахаридами, органо-минеральными продуктами взаимодействия гумусовых с минеральными коллоидами [Почвоведение. Ч. 2, 1988].

Соотношение между формами радионуклидов 4-й группы изменяется при изменении почвенных условий:

- концентрации носителей;

- pH;
- присутствия мигрирующих коллоидов.

В смеси продуктов деления наиболее значимы ^{144}Ce ($T_{1/2}=284,9$ суток) и ^{106}Ru ($T_{1/2}=371,8$ суток) [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Live Chart of Nuclides, 2023]. Закрепление и распределение ^{144}Ce по формам соединений в почве в ряде случаев определяются закономерностями поведения его изотопного носителя (стабильного церия) и неизотопных носителей. Природный церий состоит из 4 стабильных изотопов с массовыми числами 136, 138, 140, 142, содержание его в земной коре – $4,5 \cdot 10^{-3}\%$.

Церий склонен к образованию радиоколлоидов, поэтому значительное влияние на его закрепление в почве оказывает pH почвенного раствора [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. В кислых почвенных растворах находится в основном в катионной форме и практически полностью сорбируется твердой фазой почв. При возрастании pH раствора до 8 сорбция снижается из-за перехода в радиоколлоидное состояние. Поглощение церия твердой фазой почвы также снижается с ростом содержания гумуса в почве за счет образования растворимых Се-органических соединений с фульвокислотами и с неспецифическими соединениями почв, поступающими из растительных экстрактов. В составе комплексов и радиоколлоидов церий может мигрировать с почвенным раствором (F1).

Содержание церия в водорастворимой и обменной формах мало (рис. 2). Для ^{144}Ce ионообменный механизм поглощения почвой не является главным. Существенное влияние на сорбцию церия твердой фазой почв оказывает присутствие в почвенном растворе Fe^{3+} и Al^{3+} , так как в зависимости от pH он может соосаждаться или адсорбироваться на их гидроксидах (F3 и F4) [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Церий также может изоморфно замещать Ca, Fe, Al в некоторых вторичных минералах типа солей [Титаева, 2000]. Поэтому основная часть церия в почве находится в необменных формах.

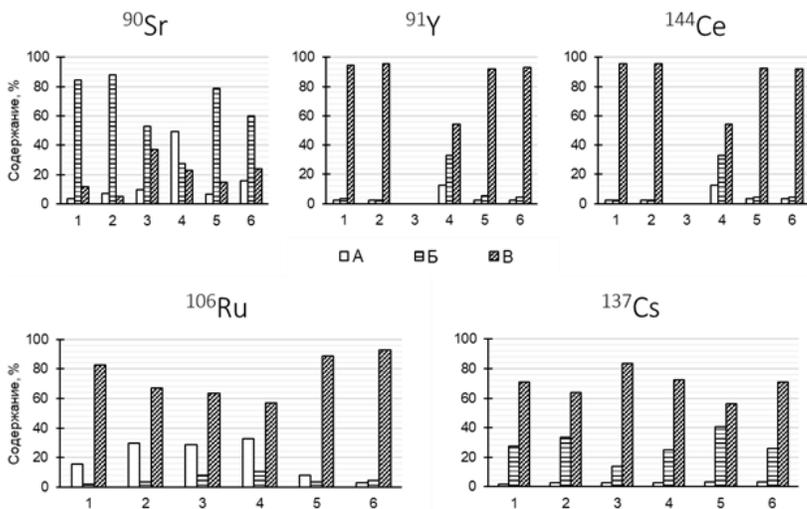


Рис. 2. Содержание водорастворимых (А), обменных (Б) и необменных (В) радионуклидов в почвах [Павлоцкая, 1974]: 1, 3 – суглинок, 2, 4 – опесчаненный суглинок; 5 – пылевато-иловатый суглинок; 6 – перегной

Природный рутений имеет 7 стабильных изотопов с массовыми числами 96, 98–102, 104, в земной коре его крайне мало ($5 \cdot 10^{-7}\%$) [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Его роль как изотопного носителя ^{106}Ru незначительна.

Рутений поливалентен и в почве может:

- находиться в различных степенях окисления (+3, +4, +6, +8);
- образовывать многочисленные комплексные соединения.

Поэтому в закреплении и распределении ^{106}Ru по формам нахождения в почве важную роль играют:

- носители (например, гидроксиды железа), которые сорбируют ^{106}Ru ;
- окислительно-восстановительный режим почв;
- присутствие органических и неорганических лигандов, которые могут связывать рутений в растворимые комплексы;
- pH почвенного раствора, влияющий на растворимость его соединений.

Поглощение ($F_2+F_3+F_4+F_5$) и прочность сорбции почвой ($F_3+F_4+F_5$) Ru зависит от той формы, в которой он поступил на

поверхность почвы. Рутений может поступать в анионной (RuO_4^{2-}), катионной или нейтральной формах [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Титаева, 2000]. Катионные формы легче сорбируются почвой, так как почвенные частицы в верхнем слое имеют отрицательный заряд.

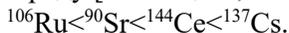
Из рис. 2 видно, что содержание ^{106}Ru в почвах в водорастворимой форме, представленной комплексами и радиокolloидами, достаточно велико (до 30–35%) и больше, чем у других радионуклидов, в том числе у ^{90}Sr .

В водной фазе почвы (F1) Ru может находиться:

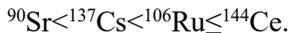
- в анионной форме;
- в составе растворимых комплексов [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Титаева, 2000]. В составе этих соединений он мигрирует с почвенным раствором. Катионные формы рутения, наоборот, из почвенного раствора быстро сорбируются твердой фазой почвы.

Рутений сорбируется почвой преимущественно необменно: содержание его в необменной форме выше, чем в обменной (рис. 2) [Павлоцкая, 1974; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Это связано с тем, что ^{106}Ru имеет большое сродство к соединениям железа, являющегося его химическим аналогом и типоморфным элементом. Поэтому рутений может прочно удерживаться на гидроксидных железомарганцевых пленках-гелях на поверхности минеральных частиц почвы (F3 и F4) [Титаева, 2000].

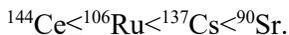
Согласно рисунку 2, сорбция продуктов ядерного деления ППК (F2+ F3+F4+F5) растет в ряду [Павлоцкая, 1974]:



Прочность связи радионуклидов с ППК (F3+F4+F5) растет в ряду:



А их геохимическая подвижность и биологическая доступность растут в ряду:



Последовательность радионуклидов в рядах определяется различиями в механизмах их поглощения почвой.

- Для ^{90}Sr преобладает ионообменный механизм поглощения в ППК (F2), он обменивается на ионообменных местах со стабильным Sr и Ca.
- Для ^{144}Ce , ^{106}Ru ионный обмен имеет второстепенное значение. Они обычно соосажаются или адсорбируются на гидроксидах железа, марганца и алюминия (F3 и F4).
- При поглощении ^{137}Cs преобладает изоморфное замещение калия в решетках глинистых минералов с лабильной решеткой, он прочно удерживается в их межпакетном пространстве (F5).

Среди радионуклидов наиболее высокое содержание в водорастворимой форме (F1) отмечается для ^{106}Ru , а наиболее высокое суммарное содержание в водорастворимой и ионообменной форме (F1+F2) — для ^{90}Sr (рис. 2). Поэтому ^{106}Ru характеризуется самым слабым поглощением твердой фазой почвы, а ^{90}Sr наименее прочно связан с ППК и наиболее подвижен.

5.2. Трансурановые элементы

В классификацию искусственных радионуклидов по Тимофееву-Ресовскому не вошли трансурановые радиоактивные элементы (ТУЭ). Наиболее важное значение среди них имеют Np, Pu, Am, Cm [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Титаева, 2000]. К их свойствам, влияющим на формы соединений в почве, относятся:

- 1) принадлежность к актиноидам;
- 2) большой период полураспада (до тысяч и десятков тысяч лет);
- 3) отсутствие стабильных изотопов-аналогов в природе.

ТУЭ с периодами полураспада менее 10^2 – 10^4 лет находятся в почвах в ультрамалых концентрациях, поэтому их формы в почвах зависят от концентрации и свойств их носителей. Однако роль разных элементов в качестве носителей не может быть определена точно в каждом конкретном случае из-за множественности степеней окисления и больших различий в периодах полураспада ТУЭ. В ряде случаев их поведение в почве определяется не закономерностями поведения изотопных и неизотопных носителей (химических аналогов), а поведением и распределением типоморфных элементов ландшафтов (железо, кальций и др.).

На формирование соединений ТУЭ в почве также влияет исходная физико-химическая форма поступления в биосферу (в виде стекловидных частиц при ядерных взрывах, топливных частиц при авариях на АЭС, растворимых форм газоаэрозольных выбросов и жидких сбросов предприятий ЯТЦ и т.д.) [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992].

Плутоний. С учетом периода полураспада и выхода в окружающую среду при ядерных взрывах и работе предприятий ЯТЦ радиологически наиболее значимы изотопы Pu с массами 232–248. В их число входят ^{239}Pu ($T_{1/2}=2,41 \cdot 10^4$ лет) и ^{238}Pu ($T_{1/2}=87,7$ лет) [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Live Chart of Nuclides, 2023].

Следуя общему подходу Тимофеева-Ресовского к оценке основных форм соединений радионуклида в почве, о плутонии можно сказать следующее:

- тип поведения – необменный (основная часть радионуклида в ППК находится в необменной форме, F3 и F4);
- наиболее вероятный механизм поглощения почвой – включение в состав пленок аморфных соединений на поверхности минеральных частиц;
- важный фактор миграции – органическое вещество почв.

Почвенная химия Pu очень сложная: на его поведение и распределение по физико-химическим формам в почве влияют:

- 1) степень окисления – наиболее вероятна 4–6: Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} ;
- 2) способность к диспропорционированию*:
 $\text{Pu}^{4+} + \text{PuO}_2^+(\text{IV}) = \text{Pu}^{3+} + \text{PuO}_2^{2+}(\text{VI})$;
- 3) гидролиз: $\text{Pu}^{4+} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Pu}(\text{OH})_4 + 4\text{H}^+$ (очень низкое произведение растворимости $\text{PP}_{\text{Pu}(\text{OH})_4} = 10^{-56}$);
- 4) комплексообразование;
- 5) полимеризация.

* Диспропорционирование — это химическая реакция, в которой один и тот же элемент, присутствующий в разных степенях окисления в реагирующих соединениях, выступает и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя. Степень окисления атомов этого элемента в одном из соединений увеличивается, а в другом – уменьшается. Реакции характерны для плутония и нептуния

Исследования типичных лесных и луговых биоценозов уральского региона вблизи места аварии на ПО «Маяк» и в ближней зоне вокруг Белоярской АЭС позволили установить, что доля водорастворимого плутония (F1) исключительно мала (доли процентов) во всех почвах и практически не зависит от их типа. В обменной (F2) и подвижной (F3) формах доля радионуклида также невелика (несколько процентов), однако в этом случае наблюдается влияние физико-химических свойств почв (табл. 11). Доля обменной и подвижной форм растет в ряду почв: дерново-подзолистая < серая лесная < чернозем выщелоченный. Однако для всех типов почв и при разных условиях эксперимента основная часть радионуклида представлена его кислоторастворимой формой и остатком.

Чрезвычайно низкое содержание плутония в жидкой фазе связано с тем, что основной процесс, определяющий содержание Pu(IV) в растворимой фракции (F1) – гидролиз. В почве Pu(VI) может быстро восстанавливаться до Pu(III) + Pu(IV). Pu(IV) образует продукты гидролиза, которые поглощаются твердой фазой почвы по необменному механизму [Сельскохозяйственная радиэкология, 1992]. Так как произведение растворимости Pu(IV) очень низкое, основная часть плутония осаждается и поглощается ППК. В интервале значений pH 2–8 около 99% Pu осаждается, при этом максимальная сорбция отмечена при pH 5,5. K_D в системе почва-вода составляет $250\text{--}4 \cdot 10^6$.

Оставшийся в почвенном растворе (F1) растворимый и способный к миграции Pu(IV) представлен:

- полимерными гидролизными формами Pu(OH)_n (основная часть) разной дисперсности;
- небольшим количеством ионов Pu⁴⁺ и комплексов с органическими веществами, а также карбонатных комплексов [Сельскохозяйственная радиэкология, 1992; Титаева, 2000].

В водорастворимом состоянии плутоний преимущественно четырехвалентен и обладает способностью к комплексообразованию с органическими и неорганическими веществами [Павлоцкая и др., 1984; Сельскохозяйственная радиэкология, 1992]. Связывают плутоний в комплексные соединения преимущественно неспеци-

фические органические соединения (щавелевая, лимонная, винная, молочная и другие кислоты), а также фульвокислоты. В качестве неорганических комплексообразующих агентов в почвенных растворах также могут выступать карбонаты и нитраты. Тем самым комплексообразование конкурирует с гидролизом и полимеризацией. Это подтверждается тем, что в водорастворимом состоянии плутоний был обнаружен в нескольких ионных формах (табл. 12). При этом большая часть радионуклида находится в анионной и нейтральной формах, где плутоний входит во внутреннюю сферу комплексных соединений, которые не сорбируются почвой. Содержание водорастворимого плутония в катионной форме мало. Поэтому содержание его в обменной форме в почве также незначительно.

Преобладающее количество плутония находится в составе аморфных и слабокристаллизованных соединений (82–98%), выделенной с помощью реактива Тамма (табл. 11 и 13). При инкубации плутония от 17 месяцев до 4 лет в почвах разных типов наблюдалось быстрое и прочное поглощение плутония этими соединениями, покрывающими в виде пленок-гелей минеральные частицы. В результате этого содержание плутония в кристаллической структуре почвенных минералов под пленками было незначительно и не превышало 1%. Однако незначительное содержание плутония в кристаллической форме все же указывает на медленное внедрение его в кристаллическую решетку.

Так же, как ^{90}Sr , в аморфной и слабокристаллизованной форме плутоний присутствует главным образом в составе (табл. 8):

- гумусовых кислот и органических веществ неспецифической природы в свободном состоянии, а также их соединениях с кальцием, железом и алюминием (самая поверхностная пленка) (32–55%);
- гидроксидов железа и алюминия (следующая от поверхности пленка) (44–67%) [Павлоцкая и др., 1992].

Таблица 11. Формы нахождения плутония в почве, % [Павлоцкая, 1997; Павлоцкая и др., 1997]

Источник	Тип загрязнения	Тип почвы	Водорастворимая (F1)	Обменная (F2)	Подвижная (F3)	Кислоторастворяемая*	Труднорастворимая**	Аморфные и слабоокристаллизованные соединения	Кристаллические соединения
Авария на Южном Урале в 1957 г. (через 36 лет)	Нитраты и ацетаты	Разные	Следы-0,2	0,3-0,7	1,2-3,8	-	95-98	-	-
Полевой эксперимент (в условиях 10-летнего севооборота)	Pc(NO ₃) ₄	Чернозем выщелоченный	0,2	1,5	0,7	89-99	-	97	-
Лабораторный эксперимент (17 часов - 4 года)	Pc(NO ₃) ₄	Дерново-подзолистая	0,5	14	5	90-94	-	86	Не более 1
		Серая лесная	0,6	3	2	64-100	-	85	
		Чернозем выщелоченный	0,5	2	2	78-97	-	88	

*Кислоторастворяемая форма – проводилось выщелачивание плутония 7,5 М HNO₃.

**Труднорастворимая форма (F4+F5) – остаток после выделения водорастворимой (F1), обменной (F2) и подвижной (F3) форм.

Таблица 12. Ионные формы плутония в водорастворимом состоянии, % от общего содержания в водной среде [Павлоцкая и др., 1984]

Образец	Катионная	Анионная	Нейтральная
Грунтовая вода	0,3	334,7	65,0
Вода разных траншей (захоронение твердых отходов в почве)	13–14	41–49	32–38
	16–19	41	41–42
	6–10	49–62	6–21
	13–15	28–32	57–64
	3	25	–
	12–18	41–71	1–35

Таблица 13. Распределение плутония между соединениями различной степени окристаллизованности в почве, % [Павлоцкая и др., 1992]

Тип почвы	Время (условия нахождения в почве)	Аморфные и слабокристаллизованные соединения, растворимые в		Кристаллические соединения
		0,1M NaOH+0,05M Na ₂ C ₂ O ₄ ; раствор Тамма	Раствор Тамма	
Дерново-подзолистая	5 дней – 3 года (лабораторные эксперименты)	97,6±0,7	85,7±4,7	0,8±0,3
Серая лесная	5 дней – 4 года (то же)	96,0±0,6	85,0±4,9	1,0±0,02
Чернозем выщелоченный	17 часов – 3 года (то же)	98,2±0,8	88,3±4,5	1,0±0,3
	10 лет (полевой участок)	97,0±1,7	82,3±5,2	0,6±0,4

Содержание плутония в первой группе соединений растет с увеличением количества гумуса и обменного кальция, а во второй – снижается, что согласуется с уменьшением количества гидроксидов.

Исследование форм соединений плутония в почве позволило:

- объяснить уже имеющиеся закономерности его поведения в почве;
- дать прогноз его миграции в случае различных ландшафтно-геохимических условий и источников поступления.

Для большинства радионуклидов выявлено два типа переноса в почве — «медленный» и «быстрый» [Павлоцкая, 1974]. Так как

плутоний присутствует в биосфере в ультрамикроразнообразиях, недостаточных для образования собственных соединений, то он включается в состав соединений, образующихся или ранее образовавшихся в почве. Оценка форм соединений плутония свидетельствует, что «медленный» тип его переноса в почве представляет собой в основном перенос с тонкодисперсными частицами при промывании почвы атмосферными осадками [Павлоцкая и др., 1987; Павлоцкая и др., 1992; Павлоцкая, 1997; Горяченкова и др., 2005]. В них радионуклиды находятся в составе отмеченных выше необменных форм, представленных малорастворимыми аморфными или слабоокристаллизованными соединениями. «Быстрый» тип переноса плутония обусловлен миграцией его в составе растворимых комплексных соединений с лигандами органических кислот (низкомолекулярные карбоновые и оксикарбоновые кислоты и фульвокислоты) и неорганических кислот (комплексы с карбонат-ионом и нитрат-ионом). Чем выше в почве содержание этих соединений, тем быстрее радионуклиды мигрируют в экосистеме. Знание физико-химических форм плутония объясняет и позволяет предсказать его слабую подвижность в почвенном профиле и системе «почва-растение» в случае почв разных типов и источников поступления радионуклида. Это связано с низким содержанием плутония в водорастворимой форме в составе комплексных соединений с низкомолекулярными карбоновыми кислотами и фульвокислотами по сравнению с содержанием в необменной форме в составе пленок-гелей гумусовых кислот, гуматов и гидроксидов. С другой стороны, малорастворимые гумусовые кислоты, гуматы и гидроксиды увеличивают поглощение и прочность связи радионуклида с почвой, что снижает его подвижность и ведет к наблюдаемому накоплению в гумусовом и иллювиальном горизонтах.

Америций, кюрий, нептуний. Формы соединений в почве других трансураниевых радионуклидов похожи на формы соединений плутония, но имеют и отличительные черты (табл. 14) [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Титаева, 2000; Горяченкова и др., 2013; Бекман, 2016]. Например, они:

- устойчивы в почвенном растворе в 3-х валентном состоянии (америций и кюрий);

- имеет несколько степеней окисления (в водных растворах от +2 до +7) и склонен к комплексообразованию и диспропорционированию (нептуний);
- основной фактор влияния на их формы в почвах – гидролиз.

Гидроксиды Am^{3+} и Cm^{3+} обладают более высокой растворимостью по сравнению с гидроксидами Pu [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Поэтому Am^{3+} в составе водной и обменной форм больше, чем плутония (табл. 14). Соединения Np отличаются наибольшей растворимостью среди всех трансурановых элементов [Титаева, 2000]. Поэтому геохимическая подвижность и биологическая доступность ТУЭ растут в ряду: $\text{Pu} < \text{Am} < \text{Cm} < \text{Np}$ [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. В обратной последовательности увеличивается прочность связи радионуклидов с твердой фазой почв: $\text{Np} < \text{Cm} \approx \text{Am} < \text{Pu}$. Данные таблицы 14 подтверждают эту закономерность.

Таблица 14. Формы нахождения ТУЭ (модельные эксперименты с внесением растворимых солей радионуклидов в почву) [Горяченкова и др., 2013]

Почва (место отбора пробы)	Форма	^{239}Pu	^{241}Am	Сорг, мг/г
		% от содержания в почве		
Супесчаная (Кирово-Чепецкий полигон)	Водорастворимая	0,7	2,1	23,9
	Обменная	3,4	19,6	
	Подвижная	13,7	58,7	
	Кислоторастворимая	68,0	14,0	
	Остаток	14,2	5,6	
Дерново-подзолистая (Московская область)	Водорастворимая	0,8	0,3	34,3
	Обменная	19,3	16,4	
	Подвижная	11,4	55,4	
	Кислоторастворимая	17,4	24,8	
	Остаток	51,0	3,2	
Чернозем (Курский природный заповедник)	Водорастворимая	0,5	0,2	68,9
	Обменная	5,3	3,7	
	Подвижная	9,0	60,1	
	Кислоторастворимая	16,5	28,4	
	Остаток	69,2	7,8	

5.3. Тяжелые естественные радионуклиды

Среди тяжелых естественных радионуклидов наиболее важное место занимают уран, радий и торий (табл. 15) [Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990; Сельскохозяйственная радиэкология, 1992; Титаева, 2000]. Массовая концентрация в почве ^{238}U и ^{232}Th находится на уровне микроконцентраций (10^{-5} – $10^{-3}\%$). Поэтому при образовании их соединений в почве превалирующую роль могут играть свойства самого элемента, а не носителей. Массовая концентрация в почве изотопа ^{226}Ra очень низкая (на уровне ультрамикроколичеств), поэтому при распределении его по формам соединений в почве исключительно большое значение имеют носители. Это прежде всего щелочноземельные элементы Ca, Sr, Ba, к которым он относится, и типоморфные элементы ландшафтов (железо и др.)

Таблица 15. Некоторые характеристики радиоэкологически и токсикологически значимых изотопов урана, тория и радия [Сельскохозяйственная радиэкология, 1992]

Наиболее важный изотоп по радиоэкологическим свойствам	$T_{1/2}$, лет	Доля в природной смеси изотопов, %	Среднемировая массовая концентрация в почве, %
Уран			
238 , родоначальник радиоактивного семейства	$4,5 \cdot 10^9$	99,28	$(3-4) \cdot 10^{-4}$
Торий			
232 , родоначальник радиоактивного семейства	$1,4 \cdot 10^{10}$	>99,9	$8 \cdot 10^{-4}$
Радий			
226	1622	94,3	$8 \cdot 10^{-11}$

Почвенная химия ТЕРН достаточно сложная. Особенности форм нахождения в почве связаны с их свойствами [Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990; Сельскохозяйственная радиэкология, 1992; Титаева, 2000; Рачкова и др., 2009; Рачкова и др., 2010; Шуктомова и др., 2011]:

- склонны к гидролизу → гидролизуются;
- склонны к комплексообразованию → образуют комплексные соединения;

- ^{238}U склонен к окислению и восстановлению, имеет несколько валентных состояний) и может в почве переходить из одного валентного состояния в другое;
- склонны к ионному обмену (^{226}Ra);
- присутствуют в ультрамикрoконцентрациях (^{226}Ra) и в микроконцентрациях (^{238}U и ^{232}Th).

Поэтому ТЕРН образуют широкий спектр соединений, соотношение между которыми сильно меняется с изменением почвенных условий:

- pH;
- окислительно-восстановительные условия;
- ионный состав почвенного раствора;
- состав органического и минерального вещества почвы и др.

Если для оценки форм соединений ТЕРН в почве использовать подход, предложенный Н. В. Тимофеевым-Ресовским при классификации искусственных радионуклидов по типу поведения их соединений в почве, то для ТЕРН характерны следующие черты.

- Тип поведения — необменный.
- Наиболее вероятные механизмы закрепления в почве радионуклидов:
 - а) фиксация — изоморфное замещение в кристаллической решетке минералов и диффузия во внутренние полости структуры минералов по ее дефектам (F5);
 - б) осаждение или соосаждение (F3 и F4);
 - в) комплексообразование с малоподвижными фракциями органического вещества (F3 и F4).

Прочность сорбции в ППК ТЕРН зависит не только от их свойств и характеристик почвы, но также от уровня загрязнения почвы [Рачкова и др., 2009; Рачкова и др., 2010; Шуктомова и др., 2011]. Например, в пахотном (0–20 см) слое подзолистой суглинистой почвы фиксация радионуклидов возрастает по мере снижения их удельной активности.

Так как механизм и прочность сорбции урана, радия и тория в почвах являются специфичными для каждого элемента, то наблюдаются различия в их формах нахождения в почве.

^{232}Th . Сравнение физико-химических форм ТЕРН показывает, что наиболее прочно в почве закреплены соединения тория (табл.

16–18). Радионуклид практически полностью содержится в кислоторастворимой и фиксированной формах. В целом содержание тория и других ТЕРН в составе миграционно-способных и биологически доступных форм варьирует в зависимости от свойств почвы и других экологических факторов. Однако во всех почвах торий отличается исключительно низким содержанием в водорастворимой (F1), обменной (F2) и подвижной (F3) формах, которое изменяется от долей процента до нескольких процентов, что значительно меньше содержания других ТЕРН в этих формах.

Таблица 16. Формы нахождения ТЕРН в пахотном слое слабокультуренной подзолистой суглинистой почве, % [Рачкова и др., 2009]

Радионуклид	Активность в почве, Бк/кг	F1	F2	F3	F4+F5
²³² Th	25,2±1,0	0,08	0,08	0,08	≈100
²³⁸ U	5,2±0,4	0,80	0,60	5,80	92,80
²²⁶ Ra	16,4±2,0	26,90	24,80	23,50	24,80

Распределение Th⁴⁺ по формам соединений в почве объясняется следующими свойствами радионуклида [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Рачкова и др., 2010; Шуктомова и др., 2011]. В почвах торий находится в 4-валентном состоянии. При pH>2 ион Th⁴⁺ переходит в труднорастворимые полимерные продукты гидролиза. Основным механизмом закрепления тория в почве состоит в сорбции его гидроксокомплексов:

- в межпакетном пространстве глинистых минералов (F5);
- на поверхности тонкодисперсных частиц минералов и гуминовых кислот (F4).

Кроме этого, в нейтральных и щелочных почвах важную роль в процессах перехода тория из жидкой фазы в ППК могут играть:

- осаждение Th(OH)₄ или гидратированного оксида тория;
- соосаждение с гидратированными оксидами железа.

Прочность сорбции тория твердой фазой почвы сильно зависит от pH: коэффициент распределения тория между твердой и жидкой фазами (K_D) при увеличении pH от 0 до 8 возрастает на 6 порядков, достигая максимума при 8 [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Так как торий сорбируется очень прочно глинистыми минералами (гидрослюды типа иллита, группы каолинита и монтмориллонита), то максимальная сорбция тория отмечена в

почве с высоким содержанием обогащенной ими илистой фракции.

Таблица 17. Формы нахождения ТЕРН в дерново-подзолисто-глеевой конкреционной сильно гумусированной легкосуглинистой почве на покровных суглинках под елово-березовым лесом, % [Манахов и др., 2019а]

Горизонт, глубина, см	Активность, Бк/кг	Форма					
		F1	F2	F3	F4	F5	Ff
²²⁶Ra							
AY 1-10	24,6	1,7	20,4	6,8	5,8	65,3	5,0
AEL 10-22	27,3	1,7	11,9	6,8	4,2	75,4	6,0
ELnn 22-36	18,1	1,4	9,0	13,5	7,2	68,9	10,7
BEL 36-46	21,7	1,4	10,8	8,4	6,2	73,2	8,8
BTg 46-60	27,2	1,5	14,8	14,2	8,3	61,2	8,1
G 60-100	28,9	1,7	14,3	11,6	5,4	67,0	5,0
ELnn							
Вмещающая почвенная масса	17,6	1,1	8,7	7,5	5,3	77,4	10,7
Конкреции сегрегационные железистые (ортштейны)	19,4	1,8	9,7	26,1	11,2	51,2	10,7
²³²Th							
AY 1-10	27,8	1,0	1,5	0,2	2,4	94,9	7,4
AEL 10-22	28,0	0,9	0,5	0,6	0,4	97,6	7,3
ELnn 22-36	24,7	1,7	2,7	3,2	6,0	86,4	12,7
BEL 36-46	28,9	1,6	2,4	4,3	4,1	87,6	13,4
BTg 46-60	38,8	0,6	1,7	2,4	2,7	92,6	6,6
G 60-100	40,7	0,7	1,3	4,3	1,3	92,4	6,6
ELnn							
Вмещающая почвенная масса	21,7	1,9	3,5	2,1	3,0	89,5	4,9
Конкреции сегрегационные железистые (ортштейны)	32,0	0,7	1,3	5,0	10,9	82,1	25,1

Таблица 18. Формы нахождения ТЕРН в почвах, % [Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990]

Форма	²³² Th	²³⁸ U	²²⁶ Ra
Водорастворимая	–	7,6 (3–20)	–
Обменная	1,4 (0,2–5,2)*	10,9 (5–20)	12,6 (0–21)
Подвижная	3,8 (0,7–9,2)	18,6 (10–27)	34,4 (15–56)

*среднее значение (диапазон колебаний)

Значительную роль в распределении тория между компонентами почвы играют также процессы комплексообразования с органическими и неорганическими лигандами [Сельскохозяйственная

радиоэкология, 1992]. При взаимодействии с органическим веществом почвы торий преимущественно связывается с фульвокислотами. С ними он может образовывать растворимые комплексные соединения. Также установлено присутствие миграционно-способных координационных соединений радионуклида с фторид-, сульфат-, фосфат-, хлорид-, нитрат-, карбонат-ионами [Рачкова и др., 2010].

Миграция тория может протекать [Титаева, 2000]:

- в составе илистой фракции — на коллоидах железа, марганца, органического вещества, глинистых минералов;
- в составе комплексов с растворимым органическим веществом.

При этом возможны ионная ($\text{pH} < 2$), молекулярная ($\text{pH} < 5$), истинно коллоидная ($\text{pH} \approx 5$) и псевдоколлоидная ($\text{pH} > 5$) формы нахождения тория при ультрамикрskonzентрациях [Рачкова и др., 2010]. В водорастворимой форме до 90% его содержания приурочено к коллоидно-взвешенной фазе, доля которой снижается при увеличении концентрации органических веществ.

^{238}U . Содержание водорастворимой формы ^{238}U в почве, как правило, составляет несколько процентов, а содержание обменной и подвижной форм может достигать даже 10–30%, что больше аналогичных показателей для ^{232}Th (табл. 16 и 18).

Формы нахождения ^{238}U в почве определяются состоянием самого нуклида (исходная физико-химическая форма при поступлении в почву из антропогенных источников, удельная активность, степень окисления) и физико-химическими свойствами почвы [Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Титаева, 2000; Рачкова и др., 2009; Рачкова и др., 2010; Шуктомова и др., 2011]. Степень окисления ^{238}U в почвах +4 и +6. В сильно восстановительной среде радионуклид присутствует преимущественно в 4-валентной форме, а в окислительной среде — в 6-валентной форме. В жидкой фазе почв наиболее устойчивы шестивалентные соединения урана. Уран присутствует в виде гидролизных форм. При этом в кислой среде образуются UO_2OH^+ , $\text{UO}_2(\text{UO}_3)(\text{OH})^+$ и коллоид $\text{UO}_2(\text{UO}_3)_n(\text{OH})_2$, поверхность которого заряжена отрицательно. При увеличении pH до 5–6 коллоид перезаряжается на положительный заряд, и катионы урана связывается с отрицательно заряженными частицами почвы.

Поэтому K_D ^{238}U зависит от pH почвенного раствора. Максимальная сорбция урана в ППК (97–98%) наблюдается при pH 5–8 (для разных почв $K_D=7\text{--}338\text{ см}^3/\text{г}$).

^{238}U интенсивно сорбируется почвой с высоким содержанием илистой фракции, при этом сорбция происходит в основном за счет глинистых минералов (иллита, каолинита, монтмориллонита) и органического вещества [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Этим объясняется его высокое содержание во фракциях F4+F5.

Присутствие урана в составе водо- (F1) и кислоторастворимых форм (F3 и F4) определяется процессами взаимодействия радионуклида с органическими составляющими почвы. Органические вещества влияют на формы урана, так как:

- сами являются сорбентами радиоактивных элементов или модифицируют поглотительные свойства других сорбентов (F3 и F4);
- образуют подвижные соединения с радионуклидами (F1) [Рачкова и др., 2010].

Большую роль в поведении урана в почве играет комплексообразование с:

- органическими лигандами;
- неорганическими лигандами.

Органические вещества почвы могут связывать уран в комплексные соединения, различающиеся по растворимости и устойчивости [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Рачкова и др., 2010]. При этом прочность комплексов элемента с гуминовыми кислотами в среднем в 1,5–2 раза выше, чем с фульвокислотами.

На закрепление урана в почве сильно влияет процесс окисления-восстановления с участием органического вещества. Восстановление $\text{UO}_2^{2+}(\text{VI})$ до U^{4+} , как правило, приводит к осаждению в виде труднорастворимых соединений с гумусовыми кислотами.

- В восстановительных условиях при pH 5 уран (IV) осаждают гуминовые кислоты, а при pH 6,0–6,6 – фульвокислоты.
- В окислительных условиях образуются растворимые соединения урана (VI).

В присутствии карбонат-ионов и фосфат-ионов уран может образовывать комплексные соединения и с ними [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992].

Таким образом, в почве уран может присутствовать в виде:

- растворимых в воде соединений (F1);
- адсорбированных на органических и неорганических компонентах ППК ионов (F2);
- окислов и других труднорастворимых соединений (F3, F4);
- в составе кристаллических решеток алюмосиликатов (F4, F5).

Миграция урана может происходить в:

- 1) водорастворимом виде, в том числе в составе органических и неорганических комплексов;
- 2) сорбированном виде:
 - а. на гидроксидах железа;
 - б. глинистых частицах;
 - в. органических взвешах [Титаева, 2000; Рачкова и др., 2010].

^{226}Ra . Степень окисления ^{226}Ra в почвах равна +2 [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Он присутствует в почве в ультрамикрoконцентрациях (табл. 15), поэтому исключительную роль в его распределении по формам нахождения играют неизотопные носители:

- химические аналоги (щелочноземельные элементы, особенно Са);
- типоморфные элементы ландшафтов (Fe и др.).

Содержание миграционно-способных и биологически доступных форм ^{226}Ra в почвах больше по сравнению с другими ТЕРН (табл. 16–18). В некоторых почвах в водорастворимой (F1) и обменной (F2) формах может находиться до 50% радия, а вместе с подвижной формой (F3) они могут составлять более 70% (табл. 16). Однако в большинстве случаев наибольшая часть ^{226}Ra присутствует в фиксированной форме (табл. 17).

В жидкой фазе почв (F1) радионуклид при $\text{pH} < 8$ присутствует:

- в виде растворимых соединений простых солей;
- в составе железо-гумусовых растворимых комплексов.

Считалось, что роль процессов комплексообразования в жидкой фазе для радия невелика [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Однако впоследствии было обнаружено, что радий может присутствовать в составе железо-гумусовых растворимых комплексов [Шуктомова и др., 2011].

Важный механизм сорбции ^{226}Ra твердой фазой почв – ионный обмен (F2) (табл. 16–18). Отмечена сильная корреляция сорбции радия с катионообменной емкостью почв [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992]. Максимальная сорбция отмечена в почве с высоким содержанием илистой фракции и обменных оснований.

Необменные формы радия (F3, F4, F5) образуются в основном за счет:

- соосаждения с сульфатами щелочноземельных элементов, карбонатами кальция, оксидами железа;
- сорбции глинистыми минералами, коллоидной кремнекислотой, оксидами марганца [Рачкова и др., 2010].

^{226}Ra может мигрировать [Шуктомова и др., 2011]:

- в составе растворимых простых солей и железо-гумусовых комплексов;
- в составе осадков гуматов;
- в составе коллоидных соединений кальция;
- в поглощенной форме – в диффузном и неподвижном слоях алюминий- и железосодержащих органоминеральных коллоидов и на поверхности окристаллизованных соединений железа.

Основная часть ТЕРН связана с кристаллическими соединениями, в составе аморфных и слабоокристаллизованных соединений находится не более 16% ^{232}Th , 23% ^{238}U и 13% ^{226}Ra (табл. 4 и 17).

Теоретическое и практическое значение изучения физико-химических форм ТЕРН. Известно, что для почв гумидной зоны выдерживается ряд миграции элементов: $^{232}\text{Th} < ^{238}\text{U} < ^{226}\text{Ra}$ [Рачкова и др., 2010]. Содержание ТЕРН в составе миграционно-способных и биологически доступных форм соединений в почве увеличивается в данном ряду (табл. 16 и 17), что объясняет данную последовательность. Однако порядок ТЕРН в ряду может меняться, что обусловлено разным генезисом почв [Тяжелые естественные радионуклиды..., 1990]. Например, в подзолистом горизонте дерново-

слабоподзолистой песчаной почвы содержание миграционно-способных и биологически доступных форм соединений ТЕРН меняется в обратной последовательности: $^{226}\text{Ra} < ^{238}\text{U} < ^{232}\text{Th}$ (табл. 4).

Содержание ТЕРН в составе аморфных и слабоокристаллизованных соединений растёт в ряду: $^{226}\text{Ra} < ^{232}\text{Th} < ^{238}\text{U}$ (табл. 4 и 17).

Данные о формах нахождения ТЕРН в почвах и механизмах взаимодействия ТЕРН с компонентами почв (глинистые минералы, органические вещества) были использованы при разработке методов снижения их подвижности в загрязненной подзолистой суглинистой почве с помощью внесения сорбентов [Рачкова и др., 2006; Рачкова и др., 2010; Шуктомова и др., 2011]. В лабораторных и натуральных экспериментах были изучены поглощательные свойства сорбентов, родственных компонентам почвенного поглощающего комплекса:

- цеолиты (анальцимсодержащая порода, гидратированные природные алюмосиликаты щелочных и щелочноземельных элементов; имеют кристаллическую структуру из тетраэдрических фрагментов SiO_4 и AlO_3 , обладают свойствами сорбента и ионообменника);
- гидролизный лигнин древесины (полимерное органическое соединение растительного происхождения, отходы биохимического производства).

Было установлено, что анальцимсодержащая порода эффективно сорбирует радионуклиды только из водных растворов, но не извлекает их из загрязненной почвы. Сорбция на минерале протекает по механизму ионного обмена (то есть обратимо и непрочно) с SiOH - и AlOH -группами минерала и лишь частично за счет вхождения радионуклидов в полости кристаллической решетки (необратимо и прочно). Предполагается, что гумусовые вещества почвы могут блокировать места вхождения радионуклидов в полость кристаллической решетки этого минерала, и что данный минерал слабо поглощает комплексы радионуклидов с органическими веществами почвы.

Гидролизный лигнин древесины способен к прочному поглощению мобильных форм радионуклидов из загрязненной почвы. Эффективность сорбции урана, радия и тория на лигнине связана

с особенностями его функциональных групп. Они способны к поглощению из почв низкомолекулярных органических соединений, с которыми связаны радионуклиды в почвенном растворе. Лигнин может фиксировать (необменно связывать) из почвы до 60% радия, 80% тория, 96% урана.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования лигнина для реабилитации радиоактивно загрязненных почв.

Контрольные вопросы к разделу 5

- 1) Чем характеризуется распределение искусственных радионуклидов первой группы (Zn, Cd и Co) по классификации Н. В. Тимофеева-Ресовского с соавторами по формам соединений и с чем это связано?
- 2) Какие центры сорбции радионуклидов присутствуют в почве?
- 3) Какие формы соединений ^{90}Sr преобладают в почве и какие свойства почвы и почему оказывают на них влияние?
- 4) Какие формы соединений ^{137}Cs преобладают в почве и с какими свойствами радионуклида это связано?
- 5) Что представляют собой радиоколлоиды и какова их роль в образовании форм соединений ^{144}Ce и ^{106}Ru в почве?
- 6) С какими компонентами ППК связаны ^{144}Ce и ^{106}Ru в составе необменных форм?
- 7) Как изменяется сорбция, прочность связи с ППК, геохимическая подвижность и биологическая доступность в ряду искусственных радионуклидов группы продуктов ядерного деления (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{106}Ru , ^{144}Ce) и почему?
- 8) Какие свойства плутония влияют на его распределение по физико-химическим формам в почве?
- 9) В каких формах соединений присутствует плутоний в почве и почему?
- 10) Как результаты исследования форм соединений плутония в почве объясняют закономерности его миграции в почве?
- 11) С помощью количественных показателей форм соединений ТУЭ, приведенных в таблице 14, обоснуйте рост биологической доступности и геохимической подвижности радионуклидов в ряду: $\text{Pu} < \text{Am} < \text{Np}$.

- 12) Соединения каких элементов могут выполнять роль носителей ТЕРН в почве?
- 13) Что характерно для распределения ^{232}Th , ^{238}U и ^{226}Ra по формам соединений в почве и какие свойства радионуклидов влияют на него?
- 14) С помощью количественных показателей форм соединений ТЕРН, приведенных в таблице 18, обоснуйте рост биологической доступности и геохимической подвижности радионуклидов в ряду: $^{226}\text{Ra} < ^{238}\text{U} < ^{232}\text{Th}$.
- 15) Приведите пример использования данных о формах соединений ТЕРН в почвах при разработке методов снижения их подвижности в загрязненных почвах.

6. Влияние почвенных характеристик и типовой принадлежности почвы на формы соединений радионуклидов

Для контроля за подвижными и биологически доступными формами радионуклидов важна информация об их связи с химическими и физико-химическими свойствами почв. Для оценки роли отдельных компонентов почвы в образовании водорастворимой, обменной и необменных форм радионуклидов в почве наиболее часто используют такие показатели, как сорбция (поглощение) радионуклидов почвой ($F_2+F_3+F_4+F_5$), прочность связи радионуклидов с ППК ($F_3+F_4+F_5$), коэффициент распределения между твердой и жидкой фазами (K_D) (раздел 3).

6.1. Ионный состав жидкой фазы

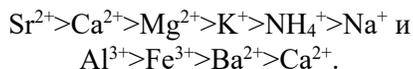
Согласно формуле (5) (раздел 5.1) содержание радионуклида в обменной форме составляет:

$$[R]_{\text{обм}} = \frac{K_{C(R/M)\text{обм}} \times [R]_{\text{в}} \times [M]_{\text{обм}}}{[M]_{\text{в}}} \quad (6)$$

Поэтому содержание радионуклида в обменной форме увеличивается:

- при уменьшении концентрации конкурирующего иона в почвенном растворе $[M]_{\text{в}}$;
- при увеличении концентрации конкурирующего иона в ППК $[M]_{\text{обм}}$ и при увеличении коэффициента селективного обмена $K_{C(R/M)\text{обм}}$.

Установлен следующий ряд влияния конкурирующих катионов на сорбцию радиостронция твердой фазой почвы [Павлоцкая, 1974; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2005]:

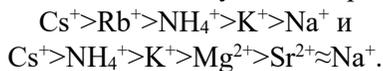


Наибольшее влияние на сорбцию ^{90}Sr ППК оказывают его изотопный носитель (стабильный стронций) и щелочноземельные элементы (химические аналоги), а также типоморфные элементы ландшафта (ионы железа и алюминия). Например, при увеличении

концентрации конкурирующих ионов от 0,005 до 0,1 моль(+)/л K_D ^{90}Sr снижается в:

- 6–16 раз для чернозема выщелоченного;
- 5–15 раз для дерново-подзолистой почвы.

На сорбцию ^{137}Cs наибольшее влияние оказывают ионы его изотопного носителя (стабильный цезий), щелочных элементов (химические аналоги) и аммония в следующем порядке:



Основную конкуренцию ^{137}Cs в сорбции почвой составляют присутствующие в почвенном растворе ионы калия или ионы аммония. Последние преобладают в восстановительных условиях, наблюдаемых в донных отложениях и торфяно-болотных почвах, а также могут поступать в почву в форме азотных удобрений [Санжарова и др., 2005].

Увеличение концентрации конкурирующих ионов в растворе от 0,01 до 0,1 моль(+)/л приводит к снижению K_D ^{137}Cs в:

- 2–15 раз на выщелоченном черноземе;
- 1,5–22 на дерново-подзолистой почве.

Последовательность катионов в рядах их влияния на сорбцию радионуклидов почвой зависит от заряда и радиуса конкурирующего иона [Орлов, 1985]. При ионном обмене (характерно для ^{90}Sr) наибольшее влияние (по закону Кулона) будут оказывать ионы:

- с большим зарядом;
- с меньшим радиусом гидратации.

^{137}Cs склонен к сорбции на селективных местах FES с последующим внедрением в межпакетное пространство глинистых минералов. Конкуренцию ему составляют катионы щелочных металлов (в первую очередь Rb^+ и K^+) и аммония, так как радиусы и энергия гидратации их ионов позволяют им подобно цезию сорбироваться минералами в данных позициях (табл. 10). На рисунке 3 показано снижение сорбции радионуклидов почвой с ростом концентрации изотопных носителей в жидкой фазе, а на рисунках 4 и 5 – неизотопных носителей.

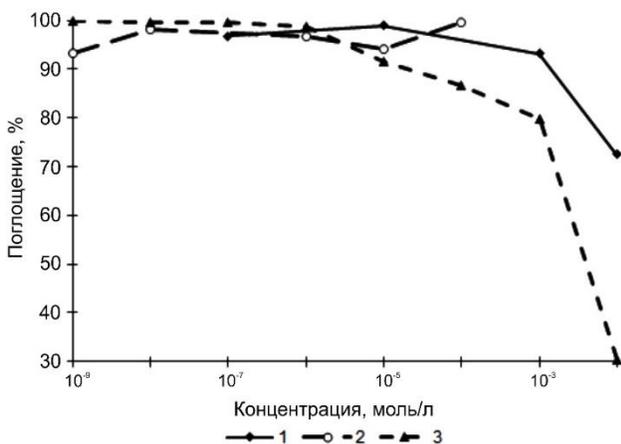


Рис. 3. Зависимость сорбции ^{90}Sr (1), ^{91}Y (2), ^{137}Cs (3) дерново-луговой почвой от концентрации изотопных носителей в растворе ($\text{pH}=6$) [Павлоцкая, 1974]

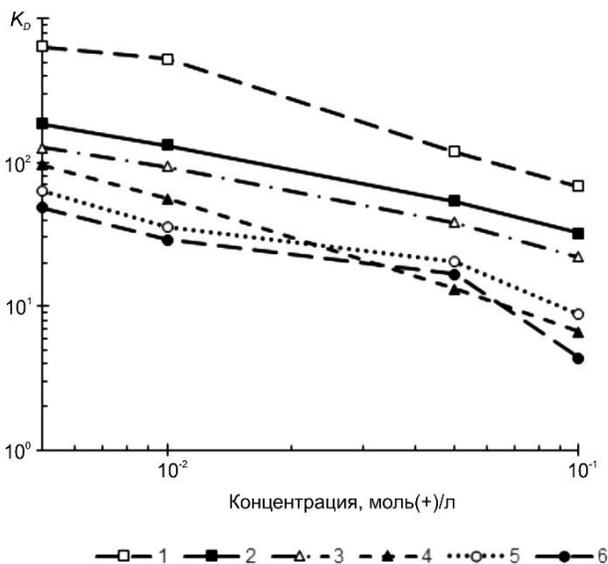


Рис. 4. Зависимость $K_d(^{90}\text{Sr})$ от содержания макрокомпонентов в растворе (почва – чернозем выщелоченный; 1 – Na^+ ; 2 – NH_4^+ ; 3 – K^+ ; 4 – Ca^{2+} ; 5 – Mg^{2+} ; 6 – Sr^{2+}) [Павлоцкая, 1974]

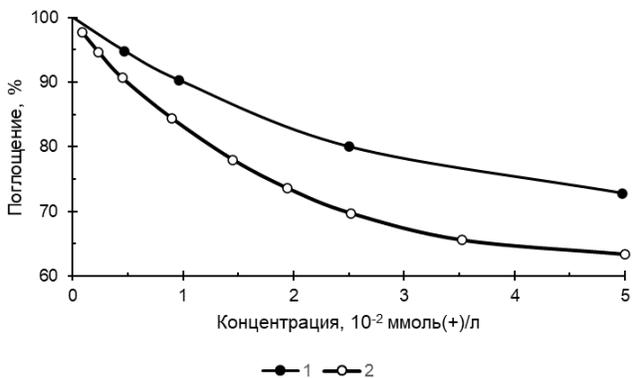


Рис. 5. Зависимость сорбции ^{137}Cs почвой от концентрации К в растворе (1 – дерново-луговая почва; 2 – чернозем [Павлоцкая, 1974])

На сорбцию радионуклидов и прочность связи с ППК также влияет присутствие анионов, образующих труднорастворимые соединения или радиоколлоиды. Например, сорбция ^{90}Sr возрастает с увеличением концентрации PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и CO_3^{2-} , в первую очередь за счет соосаждения радионуклида с труднорастворимыми соединениями, которые образуют Ca, Sr и Fe с этими анионами. По степени влияния природы аниона на величину K_D ^{90}Sr анионы можно расположить в следующем порядке: $\text{PO}_4^{3-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$ [Павлоцкая, 1974]. Поэтому внесение фосфорных удобрений повышает прочность закрепления ^{90}Sr почвой, так как способствует переводу радионуклида из водорастворимой и обменной форм в необменную форму, которая может увеличиваться в 1,5–4 раза (табл. 19). Данный прием используют на загрязненных радиостроением территориях в качестве защитного агрохимического приема [Санжарова и др., 2005].

Таблица 19. Влияние однозамещенного фосфата кальция на формы нахождения ^{90}Sr в дерново-подзолистой почве [Сельскохозяйственная радиэкология, 1992]

Содержание радионуклида в составе формы, %	Водорастворимая	Обменная	Необменная
До внесения удобрения	–	85	–
После внесения удобрения	2,7	44	41

6.2. Емкость поглощения и содержание обменных оснований

Как правило, сорбция радионуклидов и прочность связи с ППК увеличиваются с ростом емкости поглощения (емкости катионного обмена) и содержания обменных оснований в ППК. Согласно формуле (5) (раздел 5.1), присутствие обменных катионов в ППК создает условия для замещения их на радионуклиды. Например, K_D для ^{90}Sr и ^{137}Cs увеличивается с ростом емкости поглощения и содержания обменных оснований (Ca и Mg) в ряду почв: серозем среднесуглинистый < каштановая тяжелосуглинистая < чернозем выщелоченный (^{90}Sr) или чернозем южный тяжелосуглинистый (^{137}Cs) (табл. 20).

Таблица 20. Сорбция радионуклидов разными почвами и минералами [Павлоцкая, 1974, с. 73]

Почва / Минерал	Характеристика почвы							
	Содержание частиц <0,01 мм	Гумус, %	Емкость поглощения, ммоль(+)/100 г	pH _{H2O}	Обменные катионы, ммоль(+)/100 г		K_D	
					Ca ²⁺	Mg ²⁺	^{90}Sr	^{137}Cs
Дерново-подзолистая (горизонт A2)	–	–	–	5,4	–	–	40	200
Дерново-слабоподзолистая среднесуглинистая	31,6	2,9	10,7	6,6	7,6	3,0	300	–
Серозем среднесуглинистый	41,6	1,3	8,4	8,4	8,7	3,5	170	1500
Каштановая тяжелосуглинистая	53,4	2,0	26,2	6,6	18,3	7,8	570	2500
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый	46,6	–	33,1	6,7	25,6	4,8	1150	–
Чернозем южный тяжелосуглинистый	67,0	4,9	36,3	8,0	29,8	10,1	430	≈10000
Чернозем мощный глинистый	60,7	6,9	37,7	6,8	28,2	4,0	490	–
Бентонит	–	–	–	8,2	–	–	≈700	≈1600
Вермикулит	–	–	–	8,3	–	–	≈500	≈800

Внесение кальция в форме карбоната (известкование) в кислые почвы с низкой емкостью поглощения является широко распространенным методом снижения содержания растворимой формы радионуклидов, а значит их доступности для растений. В случае нейтральных и щелочных почв известкование для этой цели не эффективно. Известкование приводит к снижению кислотности почвенного раствора, вытеснению ионов водорода из ППК и замещение их на ионы кальция, что увеличивает степень сорбции радионуклидов, а также способствует увеличению прочности закрепления их почвой (переходу в необменные формы) [Сельскохозяйственная радиозэкология, 1992; Санжарова и др., 2005]. Например, извлечение ^{90}Sr из дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы кислотами (содержание в водорастворимой, обменной и подвижной формах) составляло до известкования 79%, а после известкования снизилось до 39% [Титаева, 2000]. Таблица 21 также демонстрирует роль известкования в увеличении прочности связи ^{90}Sr и ^{144}Ce с ППК в дерново-подзолистой почве. Доля десорбированных растворами солей из почвы радионуклидов, то есть присутствующих в обменной и водорастворимой форме, резко снижается при добавлении в почву извести.

Таблица 21. Десорбция радионуклидов 1 М CaCl_2 и 1 М KCl из дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы при добавлении извести и перегноя, % [Павлоцкая, 1974]

Условия опыта	^{90}Sr		^{144}Ce	
	CaCl_2	KCl	CaCl_2	KCl
Контроль	75,0	56,4	62,8	17,4
Почва+известь	29,5	54,3	0,3	0
Почва+перегной	37,5	34,0	10,5	0
Почва+известь+перегной	19,5	20,2	0	0

Также причиной повышения сорбции и прочности связи радионуклидов с ППК при известковании может быть взаимодействие кальция с почвенным гумусом. Это приводит к коагуляции органических и минеральных коллоидов с образованием прочных агрегатов или гуматов кальция, которые необменно сорбируют радионуклиды [Титаева, 2000]. Кроме того, в торфяных почвах из-

весткование может усиливать разложение органического вещества, которое экранирует поверхность глинистых минералов и препятствует фиксации ими ^{137}Cs .

При сорбции ^{137}Cs преобладает изоморфное замещение калия на радиоцезий в кристаллической решетке глинистых минералов. Поэтому на сорбцию радиоцезия почвами существенное влияние оказывает присутствие К в ППК: замещение всех обменных катионов почвы на К заметно увеличивает сорбцию радионуклида лабильными глинистыми минералами между слоями кристаллической решетки в области их расширенных краев с последующим переходом обменных форм в необменные.

Вместе с тем на сорбционную способность почвы, кроме емкости поглощения, могут влиять и другие свойства почвы. В результате их корректирующего действия указанная связь между высокой емкостью поглощения и величиной K_D может не проследиваться. Данное замечание относится к любому из факторов влияния на сорбцию радионуклидов почвой и на прочность их связи с ППК. Например, емкость поглощения чернозема выщелоченного тяжелосуглинистого немного ниже, чем чернозема южного тяжелосуглинистого, однако поглощение радиостронция первой почвой ($K_D=1150$) намного выше, чем второй почвой ($K_D=430$) (табл. 20).

6.3. Кислотность жидкой фазы

Кислотность влияет на величину емкости поглощения и состав ППК: при увеличении рН от 4,4–4,5 до 8,0–8,3 емкость поглощения возрастает (табл. 22).

Таблица 22. Влияние рН на емкость поглощения почв, ммоль(+)/100 г [Павлоцкая, 1974].

Почва	рН		
	4,4	6,0	8,3
Подзол	7,5	12,0	16,1
Чернозем	41,6	57,5	–
Каштановая	10,5	12,4	14,5
Краснозем	10,9	17,1	28,7

В минеральной части ППК с ростом рН увеличивается емкость поглощения:

- отрицательно заряженных коллоидных частиц в результате замещения во внешнем слое ионов H^+ на ионы щелочных и щелочноземельных элементов (эти ионы могут потом замещаться на ионы радионуклидов);
- положительно заряженных коллоидов (полуторные окислы и, возможно, некоторые глинистые минералы) из-за повышения отрицательного заряда (с увеличением концентрации отрицательных ионов гидроксила).

В органической части ППК с увеличением рН более 8 обменными для катионов помимо карбоксильных групп становятся фенольные группы. Наиболее полное замещение их на катионы достигается при рН=10–12.

Поэтому с увеличением рН до 7, а в некоторых почвах до 10–11 (в зависимости от содержания Са в ППК для почв разных типов) сорбция ^{90}Sr и ^{137}Cs почвой растет [Павлоцкая, 1974]. Для ^{90}Sr значение рН, при котором наблюдается максимальная величина K_D , смещается в сторону увеличения при переходе от подзолистой почвы к выщелоченному чернозему, а затем к чернозему типичному, каштановой почве и серозему. Это соответствует росту насыщенности почв основаниями. Для сорбции стронция особенно важно насыщение ППК его аналогом Са. В случае ^{137}Cs максимум поглощения в исследованных почвах наблюдался при рН=6–8. Влияние типа почвы (степень насыщенности ППК основаниями и др.) проявляется в меньшей степени.

Факт высокой сорбции ^{90}Sr и ^{137}Cs почвами с нейтральной и щелочной реакцией подтверждают данные таблицы 20:

- наиболее высокая сорбция радионуклидов имеет место в черноземах (рН=6,7–8,0);
- наиболее низкая – в дерново-подзолистой почве (горизонт Е) (рН=5,4).

Кислотность почв влияет на сорбцию радионуклидов не только через изменение емкости поглощения, но и через изменение состояния радионуклидов, склонных к гидролизу, образованию радиоколлоидов или комплексных соединений. Например, рН влияет на растворимость гидратов оксидов и других соединений радионуклидов и их носителей, а также на растворимость и устойчи-

вость органо-минеральных комплексов гумусовых кислот или неспецифических органических веществ. Это отражается на сорбции ППК ^{144}Ce , ^{106}Ru , Pu , ^{238}U , ^{232}Th по обменному и необменному механизмам (раздел 5). Таким образом, с увеличением рН в зависимости от свойств радионуклида содержание миграционно-способных и биологически доступных форм может:

- увеличиваться;
- уменьшаться (наиболее часто);
- изменяться сложным образом, проходя через максимум или минимум.

Так как для большинства радионуклидов основной механизм поглощения ППК – необменная сорбция, то рН сильно влияет на прочность их закрепления в ППК (содержание необменных форм).

6.4. Минералогический состав

Минералогический состав почв относится к наиболее важным характеристикам с точки зрения влияния на полноту сорбции и особенно прочность связи радионуклидов с ППК [Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014; Санжарова и др., 2019]. Почвы имеют разный минералогический состав неорганической части, особенно ее высокодисперсной (илистой) фракции, представленной в основном глинистыми минералами [Трофимов и др., 2007].

Почвенные минералы различаются емкостью поглощения (табл. 23). Наиболее высокую емкость поглощения имеют вторичные глинистые минералы групп монтмориллонита, вермикулита и гидрослюд, наименьшую – группа полевых шпатов (первичные минералы) и кальцита (вторичные минералы). Минералы групп серпентина-каолинита (вторичные минералы) и слюд (наиболее часто первичные минералы) занимают промежуточное положение.

Таблица 23. Емкость поглощения минеральных сорбентов и поглощение ^{90}Sr [Павлоцкая, 1974]

Группа	Минерал	Емкость поглощения, ммоль(+)/100 г	Поглощение ^{90}Sr , %
Полевых шпатов	Микроклин	1	26
Кальцита	Доломит	2	29
Слюд	Биотит	33	–
	Мусковит	14	86
Серпентин-каолинита	Коалинит	22	68
Апатита	Фосфорит	27	95
Монтмориллонита	Монтмориллонит	98–102	94–100
Вермикулита	Вермикулит	104	90

Так как сорбция радионуклидов растет с увеличением емкости поглощения, радионуклиды в большинстве случаев наиболее полно сорбируются глинистыми минералами групп монтмориллонита, вермикулита и гидрослюд типа иллита. Это также подтверждают наиболее высокие значения K_D для минералов этих групп (табл. 24). Например, среди различных групп глинистых минералов ^{90}Sr сорбируется:

- в большей степени – асканитом, бентонитом, гумбрином (группа монтмориллонита), вермикулитом (группа вермикулита), гидрофлогопитом (группа гидрослюд), флогопитом (группа слюд);
- в меньшей степени – гидромусковитом (группа гидрослюд) и гидрогетитом (полуторные оксиды).

Поглощают ^{90}Sr минералы групп [Титаева, 2000; Санжарова и др., 2005]:

- монтмориллонита и вермикулита на 92,0–99,9%;
- гидрослюд на 86–88%;
- слюд на 71–87%;
- серпентина-каолинита на 40–68%;
- кальцита, полевых шпатов, кварца и гипса на 10–56%.

Таблица 24. Поглощение ^{90}Sr и ^{137}Cs почвенными минералами [Павлоцкая, 1974]

Минерал	^{90}Sr			^{137}Cs			
	K_D	Поглощено, %	Десорбировано 0,1 М CaCl_2 , %	K_D	Поглощено, %	Десорбировано, %	
						0,5 М KNO_3	0,5 М NH_4NO_3
Асканит	525,0	99,05	13,9	1577	99,37	3,28	4,94
Бентонит	351,8	98,59	28,69	—	—	—	—
Вермикулит	215,1	97,73	63,79	2554	99,61	12,60	12,62
Флогопит	195,7	97,51	69,71	2212	99,55	7,16	9,40
Гумбрин	130,1	96,29	34,19	1483	99,33	7,34	7,85
Гидрофлогопит	103,5	95,39	52,90	2030	99,51	6,99	10,03
Каолин	101,8	95,31	73,58	759	98,70	19,50	56,40
Биотит	77,2	93,91	70,57	395	97,53	46,60	49,40
Мусковит	50,6	91,00	—	194	95,10	54,10	58,50
Гидромусковит	21,9	81,47	88,95	53	84,20	62,00	71,20
Гидрогетит	3,4	40,26	100,00	23	69,39	44,20	39,10

В случае ^{137}Cs сорбция полно (98–99%) протекает на большом числе минералов групп (табл. 24):

- монтмориллонита (асканит, гумбрин, бентонит);
- вермикулита(вермикулит);
- гидрослюд (гидрофлогопит);
- каолинита (каолинит);
- слюдах (флогопит, биотит, мусковит, вивианит).

При этом наиболее высокие значения K_D радиоцезия отмечены для минералов группы монтмориллонита, вермикулита и гидрослюды.

Минералогический состав почвы также влияет на прочность закрепления радионуклидов почвой (содержание необменных форм радионуклидов) и является в большинстве случаев главным фактором, обеспечивающим образование фиксированных форм радионуклидов в почве (F5). Наиболее сильно это проявляется в случае радиоцезия. Прочность связи радионуклидов с ППК может быть охарактеризована величиной их обменной формы, вытесняемой из ППК раствором соли. Наибольшая прочность закрепления (слабая десорбция солями) характерна:

- в случае ^{90}Sr для минералов группы монтмориллонита (асканит, бентонит, гумбрин) (табл. 23);
- в случае ^{137}Cs для минералов групп монтмориллонита (асканит, гумбрин), вермикулита (вермикулит) и гидрослюд (гидрофлогопит) (табл. 24),
- в случае ^{144}Ce гидрослюдами типа иллита (рис. 6).

Радиоцезий сорбируется глинистыми минералами полнее и более прочно, чем радиостронций. Об этом свидетельствуют более высокое значение K_D и более слабая десорбция первого радионуклида из почв по сравнению со вторым (табл. 24).

Причина высокой поглотительной способности и прочности связи (необменной сорбции) радионуклидов с глинистыми минералами групп монтмориллонита, вермикулита и гидрослюд связана с особенностями строения трехслойной структуры их лабильных кристаллических решеток (2:1) [Трофимов и др., 2007; Санжарова и др., 2014; Коноплева, 2016; Коноплева и др., 2021]. Их пакет включает два тетраэдрических слоя и один октаэдрический слой между ними. Тетраэдрический слой состоит из тетраэдров с ионами кислорода в вершинах и ионом кремния в центре. Октаэдрический слой состоит из октаэдров с ионами гидроксильных групп в вершинах и ионом алюминия в центре. Пространство между двумя соседними пакетами представляют гексагональные пустоты. Кристаллическая решетка многих глинистых минералов несет заряд, что связано с гетеровалентным изоморфным замещением в октаэдрах или тетраэдрах одних катионов на другие с меньшим зарядом. Отрицательный заряд решетки компенсируются ионами K^+ (частично NH_4^+), расположенными в гексагональных пустотах между тетраэдрическими слоями двух смежных пакетов. В результате между пакетами возникает достаточно прочная связь через катионы в межпакетном пространстве. Однако из-за процессов выветривания (вымывания) решетка глинистого минерала теряет межслоевой K^+ на концах слоев. Выход K^+ из межпакетного пространства приводит к появлению отрицательного поверхностного заряда, взаимному отталкиванию и расширению двух соседних слоев на их концах. Расширенные концевые области межпакетных пространств имеют клиновидный вид и характеризуются

высокой селективностью по отношению к K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и особенно Cs^+ . Эти ионы имеют низкие энергии гидратации и маленький гидратированный радиус, близкий к размерам гексагональных пустот между соседними пакетами (раздел 5.1, табл. 10). Согласно современным исследованиям, эти ионы легко проникают в расширенные концы слоев минералов, теряют гидратационную воду и сорбируются на расположенных там селективных сорбционных местах (FES) [Трофимов и др., 2007; Санжарова и др., 2014; Коноплева, 2016]. Если достаточное количество ионов сорбируется на селективных местах клиновидной зоны, заряд внутренних поверхностей нейтрализуется, поэтому снижаются силы отталкивания между расширенными слоями минерала. Такая селективная сорбция дегидратированного катиона вызывает схлопывание соседних слоев (межслойный коллапс), и катион фиксируется внутри близкой ему по размеру гексагональной полости в межпакетном пространстве кристаллической решетки. Слои тетраэдров двух соседних пакетов притягиваются к одному и тому же иону в межпакетном пространстве между ними. Ион цезия имеет меньшую энергию гидратации по сравнению с ионами K^+ и NH_4^+ , что определяет его высокую селективность сорбции в межпакетном пространстве (раздел 5.1, табл. 9). Селективные места FES заполняются Cs^+ в первую очередь.

На степень «схлопывания» соседних слоев тетраэдров смежных пакетов и, следовательно, на прочность катионной фиксации влияет заряд слоя минерала [Трофимов и др., 2007; Санжарова и др., 2014; Коноплева и др., 2021]. Он в свою очередь зависит от изоморфного замещения в кристаллической решетке. Заряды тетраэдрического слоя сильнее взаимодействуют с катионом, так как находятся ближе к катиону в межпакетном пространстве. В гидрослюдах замещение идет преимущественно в тетраэдрах. Поэтому самый высокий заряд наблюдается у гидрослюд, до 0,7–0,9 единиц на элементарную ячейку. В соответствии с этим считается, что наибольшая фиксация катионов наблюдается у иллита (группа гидрослюд), имеющего наибольшую степень замещения в тетраэдрическом слое. Меньшая степень фиксации катионов наблюдается в случае монтмориллонита, у которого изоморфное замеще-

ние в большей степени происходит в октаэдрическом слое. Величина заряда в минералах группы монтмориллонита составляет 0,2–0,6 единиц на элементарную ячейку, что делает более слабой фиксацию катионов в межпакетном пространстве по сравнению с гидрослюдами. В группе монтмориллонита наибольшей способностью к фиксации катионов обладают высокозарядные минералы с зарядом 0,4–0,6 единиц на элементарную ячейку. Вместе с тем, чем ниже заряд слоя минерала, тем выше лабильность кристаллической решетки, то есть ее способность набухать, увеличивать пространство между пакетами и пропускать в него воду, катионы и другие низкомолекулярные вещества. Поэтому лабильность решетки у монтмориллонитов выше, чем у гидрослюдов (иллитов). Вермикулиты занимают промежуточное положение между монтмориллонитами и гидрослюдами в величине заряда, а поэтому в прочности фиксации радиоцезия и лабильности кристаллической решетки.

Например, роль вермикулита в необменной сорбции почвой Cs^+ и его химических аналогов подтверждают модельные эксперименты, выявившие тесную степень корреляции между содержанием вермикулита и фиксацией катионов в почве ($r=0,851$, $p<0,01$) (рис. 6).

Жесткие структуры кристаллических решеток минералов групп каолинита (1:1) и слюд (2:1) в меньшей степени способствуют внедрению радионуклидов в межпакетное пространство с образованием необменной формы F5 по сравнению с минералами групп монтмориллонита, вермикулита и гидрослюдов. Например, у слюды происходит самое высокое замещение в кристаллической решетке среди трехслойных глинистых минералов. У этих минералов величина заряда на элементарную ячейку близка к единице [Трофимов и др., 2007]. Из-за этого слюды имеют очень жесткую структуру, препятствующую проникновению катионов в их межпакетное пространство. Однако, вероятно, есть исключения среди слюд по жесткости структур, а следовательно, по поглощению и прочности связи ^{137}Cs с ними. Например, флогопит (слюда) обладает высоким поглощением и прочностью связи с радиоцезием (табл. 24).

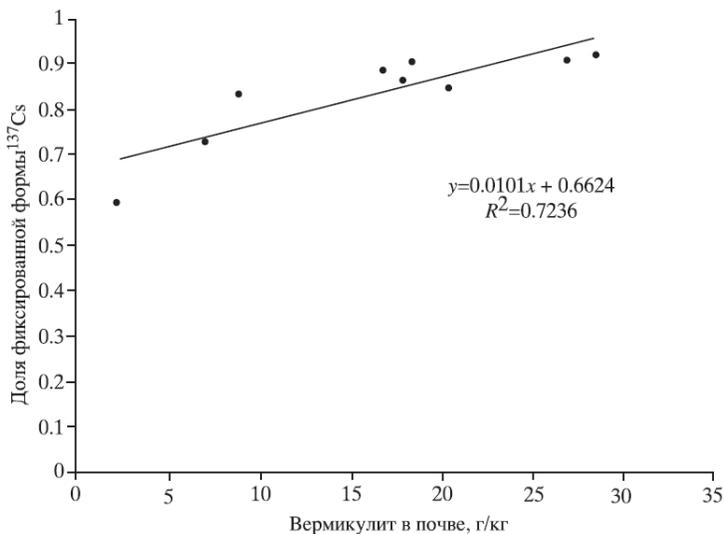


Рис. 6. Зависимость доли фиксированной формы ¹³⁷Cs от содержания вермикулита в почве [Санжарова и др., 2014]

Различия между группами глинистых минералов в прочности закрепления радионуклидов демонстрирует таблица 24. В случае ¹³⁷Cs доля обменной формы (вытесняется 0,5 М раствором нитратов калия и аммония):

- в монтмориллонитах составляет 3–8%;
- в каолинитах достигает 20–56%.

В случае ⁹⁰Sr доля обменной формы также разная в минералах с разной структурой кристаллической решетки (табл. 24):

- в монтмориллонитах составляет 14%;
- в каолинитах составляет 74%.

На рисунке 7 показано, что почвы с преобладанием в составе минерала иллита (гидрослюда) намного прочнее сорбируют ¹⁴⁴Ce, чем почвы с преобладанием каолинита. Следовательно, для почв близкого гранулометрического состава различия в минералогическом составе глинистых минералов могут привести к значительным различиям (до 14 раз) в прочности связи с ППК.

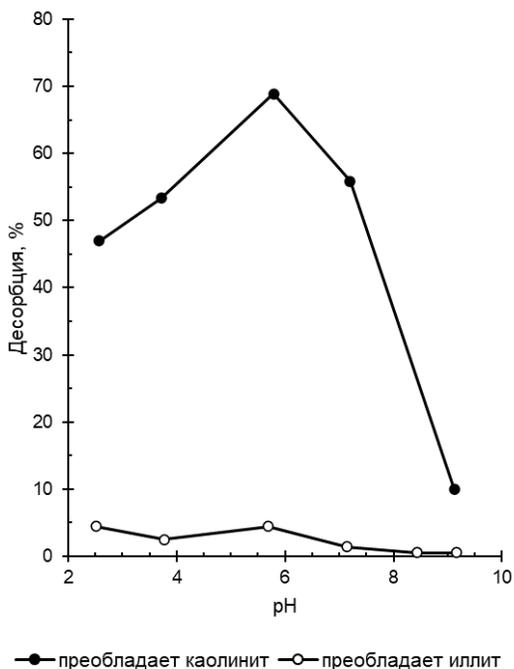


Рис. 7. Зависимость десорбции ^{144}Cs ацетатом аммония из опесчанного суглинка (с разным минералогическим составом) от pH [Павлоцкая, 1974]

Таким образом, в зависимости от преобладания в почве того или иного минерала возможны различия в полноте сорбции радионуклидов и прочности связи с ППК. Высокая сорбционная способность почв и возможность фиксировать радионуклиды (особенно ^{137}Cs) в значительной степени определяется содержанием в почве глинистых минералов группы гидрослюды типа иллитов, вермикулита и монтмориллонита из-за особенностей строения их кристаллической решетки.

Применение слоистых силикатов природного происхождения и в составе промышленных отходов для реабилитации загрязненных радионуклидами почв

Углубленное изучение механизмов взаимодействия радионуклидов с почвенными компонентами и влияния последних на

прочность связи радионуклидов с ППК служит обоснованием стратегии ведения хозяйства на загрязненных территориях с внесением сорбентов и комплексонов. Например, уточнение роли различных по селективности сорбционных центров глинистых минералов в связывании ^{137}Cs является теоретической основой для разработки методов повышения путем химической и термической модификации сорбционных свойств природных глин по отношению к радионуклиду за счет увеличения высокоселективных мест в сорбенте [Коноплева, 2016]. Монтмориллонит, являющийся основным компонентом (60–70%) природного минерала бентонита, обладает более низкими селективными свойствами по отношению к ^{137}Cs , чем иллит. Однако его сорбционная способность может быть повышена путем «иллитизации», то есть трансформации этого минерала в иллит-подобные структуры с генерацией новых высокоселективных мест для радиоцезия за счет встраивания K^+ в кристаллическую решетку минерала. Показано, что насыщение калием природного бентонита с последующими периодическими циклами «увлажнения – высушивания» приводит к увеличению на порядок и более сорбции радиоцезия. Это объясняется тем, что при насыщении глины калием в межпакетном пространстве катионы K^+ лишаются гидратной оболочки и благодаря электростатическому взаимодействию с тетраэдрами двух смежных пакетов стягивают пакеты. Это приводит к коллапсу и построению иллит-подобной структуры. Природные глины (например, природный бентонит) после процесса «иллитизации» могут быть использованы для снижения подвижности ^{137}Cs в почве на территории объектов ядерной энергетики. В настоящее время все шире используются технологии и материалы на основе бентонитовой глины для консервации и захоронения радиоактивных отходов [Ильина, 2020]. Данные материалы применяют в инженерных барьерах в виде экранов, что позволяет увеличить изолирующую способность грунтов и предотвратить миграцию радионуклидов.

Особое значение имеет реабилитация загрязненных радионуклидами песчаных и супесчаных дерново-подзолистых почв, обладающих кислой реакцией среды, легким гранулометрическим составом и низким содержанием глинистых минералов. Такие

почвы характеризуются высокой биологической доступностью радионуклидов и поэтому являются критическими звеньями экосистем по риску производства продукции, не соответствующей санитарно-гигиеническим нормам. Для иммобилизации радионуклидов в этих почвах предложены отходы горно-перерабатывающей промышленности в виде глинисто-слоистых шламов, содержащих в своем составе минералы группы иллитов, обладающие высокой сорбционной способностью и участвующие в образовании фиксированных форм радионуклидов [Москальчук, 2015].

6.5. Гранулометрический состав

На полноту поглощения и прочность связи радионуклида с ППК влияет гранулометрический состав почвы. Классификация гранулометрических элементов приведена в таблице 25.

Таблица 25. Классификация гранулометрических элементов Н.А. Качинского [Почвоведение. Ч. 1, 1988]

	Фракция	Размер, мм	Фракция	Размер, мм
Физическая глина	Ил	<0,001	Коллоиды	<0,0001
			Коллоидный (тонкий)	0,0001–0,0005
			Глинистый (грубый)	0,0005–0,001
Физический песок	Пыль	0,001–0,05	Мелкая пыль	0,001–0,005
			Средняя пыль	0,005–0,01
			Крупная пыль	0,01–0,05
Физический песок	Песок	0,05–1	Мелкий песок	0,05–0,25
			Средний песок	0,25–0,5
			Крупный песок	0,5–1

Как правило, с уменьшением размеров частиц почвы увеличивается поглощение радионуклида на 100 г гранулометрической фракции. Экспериментально показано, что основное количество поглощенных почвами радионуклидов сосредоточено в илистой фракции (<0,001 мм) или фракции физической глины (<0,01 мм). Например, наибольшее количество ⁹⁰Sr распределяется в илстую фракцию (<0,001 мм) (значения в знаменателе 46,3–71,0% для разных почв на 100 г фракции) (табл. 26).

Таблица 26. Распределение ^{90}Sr по гранулометрическим фракциям почв, % (в числителе – в расчете на 100 г почвы; в знаменателе – в расчете на 100 г фракции) [Павлоцкая, 1974]

Почва	Фракция гранулометрического состава, мм				Фракция <0,01 мм
	1–0,25	0,25–0,01	0,01–0,001	<0,001	
Чернозем	4,3	18,5	40,1	36,7	76,8
	3,9	14,4	33,2	48,5	40,9
Древняя аллювиальная «лами»	5,1	9,7	41,7	43,3	85,0
	6,0	5,2	17,8	71,0	44,4
Серо-коричневая	20,4	16,3	31,5	31,7	63,2
	7,9	13,3	25,6	53,2	39,4
Краснозем	8,5	37,1	39,1	15,4	54,5
	7,5	17,3	28,9	46,3	37,6
Желтозем	1,7	40,6	31,8	20,8	52,6
	1,5	13,7	23,2	61,6	42,4
Подзолистая	15,3	23,2	33,6	27,5	61,1
	9,8	9,8	16,3	64,1	40,2

^{137}Cs также предпочтительнее связывается с илистой фракцией. Несмотря на существенное доминирование в общей массе почвы крупных частиц, илстая фракция аллювиальной почвы содержит наибольшее количество радионуклида как в расчете на 1 г фракции (является фракцией-концентратором) (табл. 27), так и в расчете 1 г почвы (является фракцией-носителем) (табл. 28).

Таблица 27. Содержание ^{137}Cs в гранулометрических фракциях аллювиальной песчаной почвы пойменной экосистемы Брянской области [Коробова и др., 2007]

Статистические параметры	Удельная активность ^{137}Cs фракции, Бк/г			
	>0,01 мм	0,005–0,01 мм	0,001–0,005 мм	<0,001 мм
n	20	20	20	20
$X_{\min} - X_{\max}$	0,3–13,9	3,7–84,5	5,7–151	6,68–192
$x \pm m$	2,4 \pm 0,6	20,9 \pm 4,8	33,3 \pm 7,6	41,8 \pm 9,0
V, %	133	9,8	9,6	9,8

Таблица 28. Распределение ^{137}Cs по гранулометрическим фракциям аллювиальной песчаной почвы пойменной экосистемы Брянской области [Коробова и др., 2007]

Фракция, мм	% от общего запаса ^{137}Cs в почве	
	Среднее значение	Интервал варьирования
<0,001 (ил)	38 \pm 3	16–71
0,001–0,005 (мелкая пыль)	21 \pm 2	9–46
0,005–0,01 (средняя пыль)	6,3 \pm 1,5	0,2–29
>0,01 (крупная пыль и песок)	34 \pm 2	19–60

С уменьшением размера частиц почвы также увеличивается прочность связи радионуклида с ППК. Например, при переходе от тонкого песка к илу десорбция ^{90}Sr и ^{137}Cs уменьшается (растет доля радионуклида, связанного с ППК по необменному механизму) (табл. 29). При этом десорбция ^{90}Sr (из почвы и любой гранулометрической фракции) раствором соли больше, чем десорбция ^{137}Cs , а десорбция обоих радионуклидов из дерново-подзолистой почвы выше, чем из чернозема. Это показывает, что ^{137}Cs прочнее связывается с ППК, чем ^{90}Sr , а чернозем прочнее связывает радионуклиды, чем дерново-подзолистая почва.

Таблица 29. Десорбция радионуклидов из почв и их гранулометрических фракций, % [Павлоцкая, 1974]

Почва и ее гранулометрические фракции, мм	^{90}Sr		^{137}Cs	
	Чернозем	Дерново-подзолистая почва	Чернозем	Дерново-подзолистая почва
Почва	68,29	82,33	12,00	20,90
0,05–0,25 (тонкий песок)	98,61	97,11	38,07	34,95
0,01–0,05 (крупная пыль)	80,34	97,70	12,28	20,78
0,005–0,01 (средняя пыль)	65,72	91,84	6,61	20,98
0,001–0,005 (мелкая пыль)	49,77	79,89	3,99	6,65
<0,001 (ил)	43,06	63,93	3,12	2,81

Таким образом, с уменьшением размера частиц почвы растет степень поглощения радионуклидов почвой и прочность их связи с ППК. Причины этого следующие.

Во-первых, при переходе от грубых фракций к тонким фракциям увеличивается сорбционная поверхность почвы [Павлоцкая, 1974]:

- мелкий песок (0,25–0,05 мм) – 226 см²/г;
- средняя пыль (0,01–0,005 мм) – 2260 см²/г;
- ил (<0,001 мм) – 22600 см²/г.

Во-вторых, гранулометрические фракции различаются по химическому и минералогическому составу. С уменьшением размера частиц почвы возрастает:

- емкость поглощения;

- содержание обменных катионов (Ca^{2+} , K^+ и Mg^{2+});
- содержание гумуса;
- количество полуторных оксидов (Fe, Al, Mn) (табл. 30).

Все это способствует поглощению радионуклидов. Например, наиболее высокое содержание органического вещества характерно для мелкой пыли (0,001–0,005 мм) и ила (<0,001 мм). Полуторные оксиды, гумусовые кислоты, органо-минеральные соединения (железо- и алюмогумусовые соединения) в виде аморфных пленок-гелей покрывают поверхность частиц почвы. Удельная поверхность этих пленок гелей растет с увеличением дисперсности частиц. Данные аморфные пленки-гели играют большую роль в образовании в почве необменных форм ряда радионуклидов (плутония и других ТУЭ, ^{90}Sr , ^{144}Ce и ^{106}Ru). Например, основная часть Pu находится в необменной форме в составе этих пленок-гелей (раздел 5, табл. 8). ^{90}Sr и редкоземельные элементы (например, ^{144}Ce) в почве осаждаются с $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ вначале по механизму ионного обмена. С течением времени радионуклиды переходят в необменное состояние и более прочно связываются с ППК.

Таблица 30. Свойства почв и их гранулометрических фракций [Павлоцкая, 1974]

Почва и фракции гранулометрического состава, мм	Содержание гранулометрической фракции, %	Гумус (по Тюрину), %	Обменный Са, ммоль(+)/100 г	Подвижный К, ммоль(+)/100 г
Чернозем				
Почва	–	5,04	23,00	5,0
0,05–0,25	12,79	0,32	1,91	0,9
0,01–0,05	22,37	4,26	9,75	9,5
0,005–0,01	8,04	7,31	18,65	16,5
0,001–0,005	10,83	11,71	39,20	33,5
<0,001	27,19	8,61	58,80	97,0
Дерново-подзолистая				
Почва	–	1,60	4,9	12,5
0,05–0,25	6,41	Нет	1,4	0,9
0,01–0,05	52,16	0,60	1,51	1,5
0,005–0,01	12,04	1,26	2,25	2,0
0,001–0,005	12,00	4,30	7,8	12,0
<0,001	11,01	5,50	26,3	61,0

Также по мере уменьшения размера частиц фракций почвы в них:

- увеличивается количество вторичных почвенных минералов, представленных тонкодисперсными алюмосиликатами, среди которых минералы групп гидрослюды, вермикулита и монтмориллонита играют важную роль в сорбции радионуклидов (особенно ^{137}Cs по необменному механизму);
- уменьшается количество первичных минералов (кварца, полевого шпата и др.) [Трофимов и др., 2007; Почвоведение. Ч. 1, 1988].

Так, минералы группы монтмориллонита тонкодисперсны с преобладанием частиц коллоидных размеров. В минерале монтмориллоните коллоидные частицы ($<0,0001$ мм) составляют 40–50% и частицы ила ($<0,001$ мм) – 60–50%. Поэтому в минералогическом составе песчаных и супесчаных почв присутствуют кварц и полевые шпаты, в суглинистых – смесь первичных и вторичных минералов, а в глинистых – преимущественно вторичные глинистые минералы с примесью кварца.

Важно отметить, что почвы разного типа различаются по содержанию илистой фракции. Наиболее высокое содержание фракции ила (и физической глины) характерно для чернозема и темно-серой лесной почвы, более низкое – для дерново-подзолистой и подзолистой почв (табл. 30 и 31). Почвы разного типа также различаются по групповому составу глинистых минералов в илистой фракции [Горбунов, 1974; Почвоведение. Ч. 1, 1988; Соколова и др., 2005; Трофимов и др., 2007; Скрыбина, 2010; Минеев и др., 2017; Коноплева и др., 2021]. Минералогический состав илистой фракции почв с нейтральной и щелочной реакцией среды (чернозем, каштановая и темно-серая лесная почвы) представлен в основном трехслойными глинистыми минералами с лабильной структурой групп монтмориллонита. Гидрослюды преобладают в сероземах и подзолистых почвах. Почвы субтропической и тропической зон, в том числе красноземы и желтоземы, в большей степени богаты каолинитом и слюдами. Поэтому величина поглощения (содержание в обменной и необменных формах) и прочность связи с ППК (содержание в необменных формах) ^{137}Cs в черноземе и темно-серой лесной почве, как правило, выше, чем в красноземе,

желтоземе, дерново-подзолистой и подзолистой почвах в связи с более высоким содержанием илистой фракции и/или преобладанием в ней трехслойных алюмосиликатов с лабильной структурой.

Таблица 31. Минералогический состав и емкость поглощения фракции <0,001 мм (в числителе содержание во фракции, в знаменателе содержание в почве) [Павлоцкая, 1974]

Почва	Содержание фракции, %	Минералогический состав, %				Емкость поглощения, ммоль(+)/100 г	
		Группа монтмориллонита	Слюда	Каолинит	Кварц	Почва	Фракция <0,001 мм
Подзолистая	15,90	$\frac{\approx 30}{4,7}$	$\frac{\approx 20}{3,8}$	$\frac{\approx 15}{2,3}$	$\frac{\approx 10}{1,6}$	12,24	45,26
Темно-серая лесная	25,61	$\frac{50}{\approx 12}$	$\frac{15-20}{\approx 4,5}$	Следы	$\frac{3-5}{\approx 1}$	39,43	52,0
Чернозем	30,54	$\frac{65-75}{\approx 20}$	$\frac{15-20}{\approx 5}$	Следы	$\frac{\approx 5}{\approx 1,5}$	50,40	72,5

6.6. Органическое вещество

Гумус является важным фактором, влияющим на образование форм соединений радионуклида в почве. В составе формы, представленной органическим веществом ППК, содержание большинства радионуклидов невелико: 5,5% для ^{137}Cs ; 19,0% для ^{90}Sr , 8,5% для ^{232}Th , 2,5% для ^{238}U и 6,9% для ^{226}Ra (табл. 4). Содержание ТУЭ в составе органического вещества ППК выше. Например, преобладающая часть плутония в почве связана с аморфными и слабокристаллизованными соединениями (85–99%) (табл. 11 и 12), в которой со свободными гумусовыми кислотами и их соединениями с Ca, Fe, Al ассоциировано 32–55% радионуклида; с органическими веществами, связанными с полуторными окислами, – 0,8–1,5%; с органическими веществами, связанными с глинистыми минералами, – 0,5–1,6% (табл. 8).

Влияние органического вещества на формы соединений радионуклидов обусловлено тем, что емкость поглощения ППК обеспечивается не только минеральной, но и органической составляющей. В зависимости от типа почв изменяется соотношение между

вкладом в общую емкость поглощения минеральной и органической частями почвы. Например, вклад органической части в дерново-подзолистой почве в общую емкость поглощения:

- для горизонтов А целинной почвы составляет 46–69%;
- для пахотных горизонтов почвы составляет 28–70%;
- с глубиной уменьшается [Павлоцкая, 1974].

Поэтому в большинстве случаев с увеличением содержания органического вещества сорбция и прочность связи радионуклидов с ППК увеличиваются, а доля радионуклида в составе биологически доступных и миграционно-способных форм снижается. Однако эта связь не всегда однозначна [Санжарова и др., 2014]. Органическое вещество может оказывать модифицирующее действие на другие компоненты ППК и тем самым изменять их способность связывать радионуклиды. Кроме этого, органические вещества присутствуют в почвенном растворе, где находится основная часть мобильных соединений. В связи с этим можно выделить три основных направления влияния органического вещества на формы соединений радионуклидов.

- 1) Радионуклиды включаются в состав малорастворимых гумусовых кислот и продуктов их взаимодействия с устойчивыми минеральными компонентами (F3, F4, F5), что увеличивает поглощение и прочность связи радионуклидов с ППК и способствует снижению их подвижности и вторичному накоплению в местных геохимических барьерах – гумусовом и иллювиальном горизонтах [Павлоцкая, 1974]. Это наиболее частое явление характерно для изотопов плутония и других ТУЭ, а также ^{90}Sr . Например, при внесении органического вещества или органического вещества вместе с известью наблюдается эффект увеличения необменной сорбции ^{90}Sr и ^{144}Ce (табл. 21). Основная часть ^{90}Sr в негидролизуемом остатке сосредоточена в более легкой фракции, в которой содержится и большее количество Fe, Al и органического углерода. Это указывает на то, что ^{90}Sr , подобно другим элементам, входит в состав сложных соединений гумусовых кислот с высокодисперсными минералами [Санжарова и др., 2019]. Наоборот, разрушение органического вещества способствует увеличению подвижности ^{90}Sr в результате перехода в обменное состояние [Павлоцкая, 1974]. Также имеется прямая корреляционная связь между

удельной активностью плутония в органическом веществе и содержанием последнего в почве [Павлоцкая и др., 1987].

- 2) Радионуклиды связываются с растворимыми отрицательно заряженными и нейтральными соединениями железа и алюминия с фульвокислотами, а также с низкомолекулярными карбоновыми, оксикарбоновыми и фенольными кислотами (F1), что увеличивает подвижность радионуклидов в почве. Это характерно для радиоизотопов Zn, Cd и Co, а также плутония и урана (раздел 5). При этом биологическая доступность некоторых радиоактивных изотопов (стронций, цезий и др.) в составе органических ассоциатов почвенных растворов выше, чем в неорганической форме [Агапкина и др., 1991; Agapkina et al., 1995]. Данные ассоциаты различаются по молекулярным массам, что отражается на подвижности радионуклидов.
- 3) Органическое вещество способно взаимодействовать с минеральными компонентами ППК и экранировать поверхность минеральных частиц почвы. Пленки органических и органо-минеральных соединений на поверхности частиц почвы препятствуют сорбции некоторых радионуклидов почвенными минералами. Это может снижать прочность связи радионуклидов с ППК и увеличивать подвижность радионуклидов в почве. В случае ^{137}Cs органическое вещество может блокировать вход катиона в межпакетное пространство глинистых минералов. Например, при разрушении с помощью перекиси водорода органического вещества аллювиальной песчаной почвы пойменного ландшафта Брянской области доля ^{137}Cs в илистой фракции (а следовательно, прочность закрепления в ППК) повысилась. Авторы объясняют это повторной сорбцией (ресорбцией) цезия глинистыми минералами [Коробова и др., 2007].

В то же время в других экспериментах разрушение органического вещества не влияло на поглощение радиоцезия почвой и ее гранулометрическими фракциями [Павлоцкая, 1974].

На формы соединений радионуклидов в почве влияет не только количество гумуса, но и его фракционно-групповой состав, характеризующийся разной природой и прочностью связи органических веществ с минеральными компонентами ППК [Вирченко и др., 1993; Павлоцкая, 1974; Павлоцкая и др., 1987; Павлоцкая и др.,

1992; Павлоцкая, 1997; Павлоцкая и др., 1997; Горяченкова и др., 2005; Горяченкова и др., 2013].

6.7. Тип почвы

Обобщая данные о влиянии свойств почвы на формы соединений радионуклида, можно сделать следующие выводы. Доля водорастворимой и обменной форм, соответственно биологическая доступность и геохимическая подвижность, уменьшаются, а доля необменных форм радионуклидов, соответственно прочность связи с ППК, увеличиваются с ростом:

- а) рН (в большинстве случаев для ^{90}Sr и ^{137}Cs);
- б) содержания гумуса, илистой фракции (и фракции физической глины), емкости катионного обмена, суммы обменных оснований;
- в) вклада глинистых минералов (особенно групп монтмориллонита, вермикулита и гидрослюд) в минералогический состав.

Это подтверждают данные таблицы 32. В условиях контролируемого лабораторного эксперимента была выявлена достоверная обратная корреляция между долей обменной формы ^{137}Cs и содержанием илистой фракции, вермикулита и обменного Ca^{2+} , а также прямая корреляция с концентрацией K^+ в почвенном растворе.

Таблица 32. Зависимость доли обменной формы ^{137}Cs от агрохимических характеристик почв [Санжарова и др., 2014]

Характеристика	Коэффициент корреляции (r)
Содержание илистой фракции (<0,001 мм), %	-0,684
Содержание вермикулита, г/кг	-0,877
Содержание обменного Ca^{2+} , ммоль(+)/100 г	-0,688
Концентрация K^+ в почвенном растворе, ммоль/дм ³	0,701

Формы соединений ^{90}Sr в почвах разных типов.

Доля водорастворимой формы уменьшается, а доля необменной формы растет в ряду (табл. 33):

подзолистая почва (или подзол) <
< дерново-подзолистая почва < чернозем.

Таблица 33. Влияние физико-химических свойств почв на формы нахождения в них ^{90}Sr (искусственно-загрязненная почва через 3 месяца после внесения радионуклида) [Павлоцкая, 1974]

Почва	Содержание гранулометрической фракции, %		Гумус, %	pH вод.	Поглощенные основания, ммоль(+)/100 г				Форма, %		
	<0,001 мм	<0,01 мм			Ca	Mg	H	Σ	Водорастворимая	Обменная	Необменная
Подзолистая	18	58	3,61	5,5	3,7	2,3	1,4	7,4	11,3	80,0	8,7
Желтозем	26	51	2,33	4,3	10,6	8,1	3,7	22,4	4,7	75,8	19,5
Краснозем	29	63	6,71	6,5	10,4	4,0	5,2	19,6	4,9	69,0	26,1
Аллювиальная сильно карбонатная	35	56	2,27	8,1	28,1	7,6	–	35,7	2,1	78,7	19,2
Серо-коричневая	33	49	2,59	8,3	23,8	5,5	–	29,3	1,9	85,9	12,2
Чернозем	47	65	4,43	7,8	42,6	4,3	–	46,9	2,3	84,0	13,7

Это однозначно связано с:

- увеличением содержания гумуса, pH, емкости катионного обмена, суммы обменных оснований;
- образованием малорастворимых соединений радионуклида с гумусовыми кислотами;
- ростом содержания илистой фракции и содержания в ней вторичных глинистых минералов.

Как правило, данный ряд характерен и для других радионуклидов. Например, в иллювиально-железистые подзолах с сильно кислой реакцией, бедных по содержанию органического вещества и илистой фракции, суммарное содержание в водорастворимой и обменной формах достигает 33% для ^{137}Cs и 82% для ^{90}Sr [Попова и др., 2021]. Это указывает на более высокую подвижность радионуклидов в подзолах по сравнению с почвами других типов, а поэтому на повышенный риск их миграции в экосистемах тундры и северной тайги, для которых данные почвы характерны.

Однако отмеченная выше связь между формами радионуклидов и свойствами почв не всегда однозначна в связи с одновременным влиянием всех перечисленных факторов (табл. 33). Например, в желтоземе с самой кислой реакцией среди исследованных почв и небольшим содержанием гумуса доля ^{90}Sr в водорастворимой и обменной форме ниже (а в необменной выше), чем в подзолистой

почве с более высоким содержанием гумуса и значением рН. В данном случае определяющим фактором является количество илистой фракции в почве. По сравнению с дерново-подзолистой почвой в желтоземе выше содержание илистой фракции и поглощенных оснований. Эти факторы обеспечивают более прочную связь ^{90}Sr с ППК в желтоземе и красноземе, чем в дерново-подзолистой почве. Одновременно с уменьшением доли радиостронция в водорастворимой и обменной формах в желтоземе и красноземе по сравнению с дерново-подзолистой почвой возрастает доля в необменной форме:

подзолистая почва (8,7%) < желтозем (19,5%) < краснозем (26,1%).

Кроме того, краснозем отличается наибольшим содержанием органического вещества, играющего значительную роль в образовании необменных форм радиостронция. Это объясняет самое высокое содержание необменных форм ^{90}Sr в этой почве по сравнению с другими почвенными разностями.

Формы соединений ^{137}Cs в почвах разных типов.

В почвах тяжелых по гранулометрическому составу, с высоким содержанием гумуса (каштановая почва, серозем, чернозем) обменная и кислоторастворимая формы составляют 15–20%, остальная часть (до 87%) радиоцезия фиксирована в ППК (раздел 5, табл. 9). В почвах легких по гранулометрическому составу, с высокой кислотностью и малой степенью насыщенности основаниями (дерново-подзолистая почва) содержание обменного и кислоторастворимого радиоцезия выше и достигает 30–35%, а фиксированного — ниже (не более 73%).

Таблица 34 демонстрирует, что независимо от влажности почвы содержание водорастворимого и обменного ^{137}Cs выше в почвах более легких по гранулометрическому составу, с меньшим содержанием органического вещества, с более кислой реакцией и поэтому растет в ряду почв:

- подзолистая пылевато-суглинистая < подзолистая опесчаненная суглинистая;
- опесчаненный суглинок < супесь;
- бурая лесная иловато-суглинистая < бурая горная кислая суглинистая.

Таблица 34. Формы нахождения ^{137}Cs во влажной и сухой почвах, % от содержания в почве [Павлоцкая, 1974]

Почва	Форма					
	Водорастворимая		Обменная		Необменная	
	Влажная	Сухая	Влажная	Сухая	Влажная	Сухая
Подзолистая опесчаненная суглинистая, хорошо дренированная	0,24	0,14	27,8	21,4	71,9	78,5
Подзолистая пылевато-суглинистая, хорошо дренированная	0,11	0,11	25,7	18,6	74,2	81,8
Опесчаненный суглинок	0,17	0,004	3,15	2,19	96,7	97,2
Опесчаненный суглинок	0,08	0,08	0,49	0,88	99,4	99,1
Перегноино-глеевая пылевато-иловато-суглинистая	0,004	0,005	0,53	0,70	99,5	99,3
Горная суглинистая кислая бурая, ранее дренированная	0,22	0,13	16,3	18,2	83,5	86,7
Бурая лесная иловато-суглинистая, хорошо дренированная	0,02	0,02	4,36	9,25	95,6	96,1
Супесь, хорошо дренированная	0,27	0,27	32,3	26,0	67,4	73,3
Коричневая черноземная	0,06	0,06	26,2	21,7	73,7	78,3

Доля необменной формы радионуклида (прочность связи с ППК) в этом же порядке уменьшается. Таким образом, для одного типа почвы геохимическая подвижность и биологическая доступность радионуклида снижается с «утяжелением» по гранулометрическому составу.

Очень большое влияние на формы соединений радиоцезия оказывает как содержание, так и минералогический состав илистой фракции (разделы 5.1 и 6.4). Например, в супесчаной и среднесуглинистой дерново-подзолистой почве и красноземе содержание обменного радиоцезия превышает 20%, а в почвах других типов в 1,5–3 раза ниже (табл. 9). Содержание фиксированного цезия, наоборот, в дерново-подзолистой почве и красноземе ниже, чем в почвах других типов. Причину следует искать в различии как количественного, так и качественного составе илистой фракции почв [Почвоведение. Ч. 2, 1988]. В подзолистых и дерново-подзолистых почвах содержание илистой фракции, включающей тонкодисперсные лабильные глинистые минералы групп монтмориллонита, гидрослюды и вермикулита с высокой способностью к фиксации радиоцезия, ниже, чем в других почвах (чернозем, серая лесная

почва, каштановая, аллювиальная) (табл. 30, 31 и 33). В минералогическом составе краснозема преобладают кварц, каолинит и минералы группы оксидов железа и алюминия, для которых не характерна фиксация Cs.

Прогноз содержания доступного для растений радионуклида на основе зависимости его форм соединений от свойств почвы.

Особое значение имеет изучение форм соединений радионуклидов в загрязненных почвах пойменных ландшафтов. Эти почвы находятся на водосборной территории и могут быть использованы как пастбища для скота, поэтому информация о формах нахождения радионуклидов в этих почвах позволяет оценить возможности поступления радионуклидов в трофические цепи.

Исследование форм соединений радиоцезия в поймах рек Брянской области показало, что основная часть ^{137}Cs в почве находится в фиксированной форме (не менее 68%). Однако доступный для растений ^{137}Cs (сумма водорастворимой и обменной форм) может составлять до 32% от его валового содержания, особенно в почвах центральной поймы и притеррасья, что представляет опасность (табл. 35).

Так как на содержание форм радионуклида в почве большое влияние оказывают почвенные характеристики, то для почв разных территорий поймы был проведен корреляционный анализ между содержанием доступного ^{137}Cs и некоторыми физико-химическими и химическими свойствами почв. Установлено, что в почвах приустьевья и притеррасья величина доступной формы ^{137}Cs находится:

- в положительной корреляционной связи с содержанием подвижного калия;
- в отрицательной связи с $\text{pH}_{\text{КСI}}$ и ЕКО (табл. 36).

В случае почв центральной поймы наблюдалась аналогичная зависимость, но степень связи доступных форм ^{137}Cs с почвенными характеристиками была ниже.

Таблица 35. Доступный ^{137}Cs в пойменных почвах Брянской области на разных ключевых экосистемных участках, % от валового содержания [Просьянников, 1995]

Участок поймы	Слой почвы, см	Доступный ^{137}Cs
Суражский КЭУ		
Прирусьевье	0–5	13,3
	5–10	7,1
Центральная пойма с канереечниковым травостоем	0–5	2,4
	5–10	6,7
Центральная пойма с манниковым травостоем	0–5	4,8
	5–10	23,7
Притеррасье	0–5	7,5
	5–10	6,0
Жуковский КЭУ		
Прирусьевье	0–5	6,3
	5–10	9,6
Центральная пойма с канереечниковым травостоем	0–5	28,2
	5–10	12,4
Центральная пойма с манниковым травостоем	0–5	7,5
	5–10	12,8
Притеррасье	0–5	5,5
	5–10	3,1
Лопатнинский КЭУ		
Прирусьевье	0–5	0,9
	5–10	3,0
Центральная пойма с канереечниковым травостоем	0–5	0,9
	5–10	2,0
Центральная пойма с манниковым травостоем	0–5	10,3
	5–10	11,0
Притеррасье	0–5	4,6
	5–10	27,9
Перевозский КЭУ		
Прирусьевье	0–5	15,8
	5–10	1,5
Центральная пойма с канереечниковым травостоем	0–5	28,1
	5–10	10,3
Центральная пойма с манниковым травостоем)	0–5	0,6
	5–10	29,5
Притеррасье	0–5	0,7
	5–10	25,5
Батуровский КЭУ		
Прирусьевье	0–5	0,4
	5–10	1,0
Центральная пойма с манниковым травостоем	0–5	32,1
	5–10	18,2
Прирусьевье	0–5	25,5
	5–10	19,9

Таблица 36. Коэффициенты парной корреляции между доступным ^{137}Cs и основными физико-химическими и агрохимическими показателями пойменных почв Брянской области [Просьянников, 1995].

Участок поймы	pH_{KCl}	ЕКО	Гумус	P_2O_5	K_2O
Приустье	-0,79	-0,63	-0,05	-0,25	0,75
Центральная пойма (канареечниковый травостой)	-0,46	-0,35	-0,47	-0,21	0,58
Центральная пойма (манниковый травостой)	-0,52	-0,41	0,18	-0,72	0,41
Притеррасье	-0,71	-0,75	-0,46	-0,31	0,67

Значимая корреляционная связь между pH_{KCl} , ЕКО, K_2O и доступным ^{137}Cs позволила рассчитать уравнения множественной регрессии для почвы каждой части поймы:

$$Y = 17,98 - 3,19 \cdot X_1 - 0,15 \cdot X_2 + 2,22 \cdot X_3$$

$$Y = -349,88 - 13,39 \cdot X_1 + 3,86 \cdot X_2 + 47,42 \cdot X_3$$

(Приустье)
(Центральная пойма с канареечниковым травостоем)

$$Y = 30,74 - 4,03 \cdot X_1 - 0,17 \cdot X_2 + 2,85 \cdot X_3$$

(Центральная пойма с манниковым травостоем)

$$Y = 39,24 - 4,89 \cdot X_1 - 0,23 \cdot X_2 + 1,41 \cdot X_3$$

(Притеррасье),

где

Y – относительное содержание доступной формы ^{137}Cs , %;

X_1 – pH_{KCl} ;

X_2 – ЕКО, ммоль(+)/100 г почвы;

X_3 – K_2O , мг/100 г почвы.

Эти уравнения позволяют по имеющимся параметрам pH_{KCl} , ЕКО, K_2O определить долю доступного радиоцезия и тем самым дать прогноз его поступления в растения.

6.8. Строение почвенного профиля

Распределение форм соединений радионуклидов в почвенном профиле, как правило, обусловлено присутствием компонентов почвы, с которыми связаны радионуклиды. В таблицах 37–39 приведены данные о распределении ^{137}Cs в профиле дерново-подзолистых почв естественных экосистем Брянской области спустя длительный период времени после чернобыльской аварии. В почвах преобладают фиксированные формы радиоцезия, доля водорастворимой формы наименьшая, а доли обменной, подвижной и кислоторастворимой форм занимают промежуточное положение. При этом почвы имеют разное строение профиля и поэтому характеризуются разным распределением форм радионуклида.

Исследование распределения содержания форм ^{137}Cs в профиле почв естественных ландшафтов выявило существование в почве геохимических барьеров. Накопление ^{137}Cs на барьерах обусловлено увеличением его присутствия в составе необменных форм – фиксированной (F5) и кислоторастворимой (F4).

В случае дерново-подзолистых почв, сформированных на флювиогляциальных отложениях, с выраженным органомным слоем в верхней части профиля содержание водорастворимых, обменных и подвижных форм ^{137}Cs было максимально в листовом слое (O1) и минимально в слое гумификации (O3) и подподстилочном слое минеральной толщи (табл. 37 и 38). Напротив, доля фиксированной формы (F5) была минимальна в листовом слое и максимальна в слое гумификации и подподстилочном слое минеральной толщи, что позволяет рассматривать последние как геохимический барьер на пути вертикальной миграции радиоцезия, связанный с влиянием почвенного органического вещества. Фиксация радиоцезия также может быть обусловлена присутствием лабильных трехслойных глинистых минералов в тонких гранулометрических фракциях данных почвенных горизонтов. Вниз по профилю почвы в гумусово-элювиальном горизонте доля фиксированного радиоцезия снижается (F5), а водорастворимого (F1) и обменного (F2) – возрастает, что связано с миграцией растворимых форм вниз по профилю почвы.

В случае дерново-подзолистых почв, сформированных на двучленных отложениях с мореной снизу, максимум необменных кислоторастворимой и фиксированной форм ^{137}Cs (F4 и F5) отмечен в иллювиальном горизонте (B), что может быть связано с сорбцией радионуклида глинистыми минералами, которые в составе илистых частиц вымываются из вышележащих почвенных горизонтов и накапливаются в этой части почвенного профиля (табл. 39). Поэтому иллювиальный горизонт выступает в качестве педохимического барьера, активно связывающего радиоцезий. При этом миграционно-способные формы радионуклида (F1, F2 и F3) в данном горизонте могут вообще отсутствовать.

Таблица 37. Формы соединений ^{137}Cs в слабоподзолистых иллювиально-железистых песчаных почвах на флювиогляциальных отложениях в лесных экосистемах в отдаленный период после чернобыльских выпадений в Красногорском районе Брянская области, % от суммы [Щеглов и др., 2021]

Форма	Горизонт (слои, см)	Березняк	Сосняк
F1	O1	0,6±0,1	4,7±0,3
	O2	0,3±0,1	0,5±0,1
	O3	0,1±0,1	0,1±0,1
	AE (0–5)	0,1±0,1	0,2±0,1
	AE (5–10)		0,1±0,1
	EB (10–15)	0,4±0,1	0,2±0,1
B (15–20)	1,3±0,2	0,1±0,1	
F2	O1	7,1±0,5	23,9±1,4
	O2	3,2±0,2	9,6±0,6
	O3	1,1±0,1	3,9±0,3
	AE (0–5)	0,5±0,1	3,2±0,3
	AE (5–10)		1,6±0,2
	EB (10–15)	0,9±0,1	2,9±0,3
B (15–20)	16,7±1,6	4,6±0,6	
F3	O1	7,7±0,6	16,0±1,0
	O2	5,6±0,3	5,5±0,3
	O3	2,4±1,3	2,0±0,1
	AE (0–5)	1,3±0,1	1,4±0,2
	AE (5–10)		0,9±0,1
	EB (10–15)	1,6±0,2	1,4±0,2
B (15–20)	11,9±1,4	2,9±0,5	
F4	O1	11,6±0,8	13,5±1,0
	O2	11,8±0,8	16,1±1,0
	O3	7,6±0,4	8,6±0,6
	AE (0–5)	6,8±0,5	18,7±1,3
	AE (5–10)		22,1±1,8
	EB (10–15)	10,8±0,8	25,1±2,4
B (15–20)	23,6±2,5	25,3±3,4	
F5	O1	73,0±5,4	42,0±2,7
	O2	79,1±5,5	68,3±3,9
	O3	88,8±1,4	85,4±5,2
	AE (0–5)	91,4±5,8	76,5±5,1
	AE (5–10)		75,3±5,3
	EB (10–15)	86,4±5,6	70,4±5,6
B (15–20)	46,5±3,6	67,1±6,0	

Таблица 38. Формы ^{137}Cs в дерново-подзолистых почвах на глубоких флювиогляциальных отложениях в Клиновском районе Брянская области, % от суммы [Просьянников, 1995]

Генетический горизонт	Глубина, см	Экстракт (фракция)				
		H ₂ O (F1)	NH ₄ COOH ₃ (F2)	1M HCl (F3)	6M HCl (F4)	Остаток (F5)
Естественная экосистема						
О	0–1,5	0,1	5,7	1,1	17,1	76,1
АО	1,5–3,0	0,2	6,3	1,6	16,3	75,7
А	3,0–4,5	0,6	9,3	1,4	18,8	70,0
	4,5–6,0	0,9	7,5	6,4	20,0	65,3
	6–15	0,6	12,4	5,6	20,9	60,5
АЕ	15–34	0,7	13,3	7,9	20,8	57,3
Е	34–65	Содержание радионуклида ниже предела определения				
В	65–115					
С	115–162					
Обычная агроэкосистема						
Ап	0–29	0,8	10,3	2,5	17,6	68,8
АЕ	29–35	0,6	11,7	4,8	17,9	65,0
Е	35–73	–	–	–	25,8	74,2
В	73–100	Содержание радионуклида ниже предела определения				
Интенсивная агроэкосистема						
Ап	0–30	0,5	23,3	9,2	27,3	39,7
Е	30–54	0,7	20,0	11,5	24,1	43,7
В	54–95	Содержание радионуклида ниже предела определения				

На распределение форм радионуклидов в почвенном профиле также может активно влиять присутствие конкреционных новообразований. Например, распределение форм соединений ТЕРН в дерново-подзолисто-глеевой конкреционной почве показывает, что в горизонте Еп конкреции накапливают в 1,1 раза больше ^{226}Ra и в 1,5 раза больше ^{232}Th , чем вмещающая почвенная масса (табл. 40). При этом по сравнению с вмещающей почвенной массой здесь наблюдается увеличение доли водорастворимых, обменных, подвижных и кислоторастворимых соединений ^{226}Ra в 1,8; 1,2; 3,8 и 2,3 раза соответственно на фоне уменьшения доли в остатке в 1,4 раза. Различия в содержании ^{226}Ra , связанного с аморфными соединениями железа, в конкрециях и вмещающей почвенной массе практически не выражены. Следовательно, сегрегационные конкреции накапливают дополнительное количество

^{226}Ra по сравнению с вмещающей почвенной массой, но преимущественно в подвижном и доступном растениям состоянии.

Таблица 39. Формы соединений ^{137}Cs в дерново-подзолистых почвах на двучленных отложениях с мореной снизу в Новозыбковском районе Брянская области, % от суммы [Просянкин, 1995]

Генетический горизонт	Глубина, см	Экстрагент (фракция)				
		H ₂ O (F1)	1 M NH ₄ COOH ₃ (F2)	1 M HCl (F3)	6 M HCl (F4)	Остаток (F5)
Естественная экосистема						
АО	0–1,5	0,4	20,0	3,9	17,9	58,1
	1,5–3,0	0,4	22,9	5,9	26,6	44,3
	3,0–4,5	0,2	20,4	3,9	18,9	56,7
	4,5–6,0	0,1	27,5	4,1	18,5	49,9
	6,0–7,5	0,7	22,1	5,6	19,1	52,6
	7,5–9,0	1,4	23,3	4,8	22,6	47,9
9,0–15	0,4	16,3	7,9	26,8	48,6	
АЕ	15–23	0,5	17,6	8,4	25,9	47,6
В	23–57	–	–	–	28,6	71,4
С	57–91	0,6	15,8	10,1	29,1	43,4
Интенсивная агроэкосистема						
Ап	0–5	0,7	25,4	8,9	22,2	42,8
	5–10	0,7	28,3	5,6	25,2	39,2
	10–15	0,6	24,9	7,8	26,1	40,6
	15–20	0,6	25,7	9,7	23,0	40,9
	20–25	0,7	25,4	3,5	19,7	50,8
25–30	0,8	23,7	5,1	22,8	47,6	
В	34–56	0,7	20,7	6,9	25,7	46,0

Для ^{232}Th наблюдается другое распределение. В конкрециях по сравнению с вмещающей почвенной массой увеличивается доля подвижных, кислоторастворимых и фиксированных форм в 3,5, 5,5 и 1,4 раз соответственно на фоне уменьшения доли водорастворимых и обменных соединений радионуклида в 1,8 раза (табл. 40). При этом наблюдается вынос подвижных соединений ^{232}Th из вышележащих горизонтов АЕ и А. В отличие от ^{226}Ra , в конкрециях по сравнению с вмещающей почвенной массой накапливается в 5,1 раза больше ^{232}Th , связанного с аморфными соединениями железа. Это показывает, что по отношению ^{232}Th сегрегационные конкреции элювиальных горизонтов болотно-подзолистой почвы выступают в качестве геохимического барьера, снижая его подвижность в почвенном профиле, но мало влияют на подвижность ^{226}Ra .

Таблица 40. Формы соединений ТЕРН в дерново-подзолисто-глеевой конкреционной сильно гумусированной легкосуглинистой почве на покровных суглинках под елово-березовым лесом, % от суммы [Манахов и др., 2019а]

Горизонт, глубина, см	Активность, Бк/кг	Форма					
		F1	F2	F3	F4	F5	Ff
^{226}Ra							
А 1–10	24,6	1,7	20,4	6,8	5,8	65,3	5,0
АЕ 10–22	27,3	1,7	11,9	6,8	4,2	75,4	6,0
Еп 22–36	18,1	1,4	9,0	13,5	7,2	68,9	10,7
ЕВ 36–46	21,7	1,4	10,8	8,4	6,2	73,2	8,8
Вtg 46–60	27,2	1,5	14,8	14,2	8,3	61,2	8,1
Сg 60–100	28,9	1,7	14,3	11,6	5,4	67,0	5,0
Еп							
Вмещающая почвенная масса	17,6	1,1	8,7	7,5	5,3	77,4	10,7
Конкреции сегрегационные железистые	19,4	1,8	9,7	26,1	11,2	51,2	10,7
^{232}Th							
А 1–10	27,8	1,0	1,5	0,2	2,4	94,9	7,4
АЕ 10–22	28,0	0,9	0,5	0,6	0,4	97,6	7,3
Еп 22–36	24,7	1,7	2,7	3,2	6,0	86,4	12,7
ЕВ 36–46	28,9	1,6	2,4	4,3	4,1	87,6	13,4
Вtg 46–60	38,8	0,6	1,7	2,4	2,7	92,6	6,6
Сg 60–100	40,7	0,7	1,3	4,3	1,3	92,4	6,6
Еп							
Вмещающая почвенная масса	21,7	1,9	3,5	2,1	3,0	89,5	4,9
Конкреции сегрегационные железистые	32,0	0,7	1,3	5,0	10,9	82,1	25,1

Для ^{90}Sr , подобно ^{232}Th , в элювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв отмечается накопление в ортштейнах, что связано с сорбцией радионуклида оксидами и органоминеральными соединениями железа в аморфной форме (раздел 2, табл. 2 и раздел 5, табл. 7) [Павлоцкая, 1974].

7. Влияние типа экосистемы на формы соединений радионуклидов в почве

Данные о влиянии типа экосистемы на формы соединений радионуклидов в почве немногочисленны. Общей закономерностью является более высокое содержание миграционно-способных и биологически доступных форм радионуклидов в почвах агроценозов по сравнению с их природными аналогами. Так, содержание водорастворимой, обменной и подвижной форм ^{90}Sr в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве агроэкосистемы выше по сравнению с природной экосистемой (табл. 41) [Павлоцкая, 1974]. В случае ^{137}Cs также наблюдаются более высокие значения данных показателей в почвах, длительно используемых в полевых и овощных агроэкосистемах, чем в почвах природных систем (раздел 6, табл. 38 и 39) [Просьянников, 1995]. Поэтому глубина проникновения радионуклида в почвенном профиле первых выше по сравнению с последними. Например, в интенсивных агроэкосистемах в нижней части почвенного профиля наблюдается присутствие ^{137}Cs , а в естественных экосистемах радионуклид не определяется.

Таблица 41. Формы нахождения ^{90}Sr в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве агроэкосистем и луговых экосистем, % от содержания в почве [Павлоцкая, 1974]

Время отбора образцов	Горизонт (глубина, см)	Форма		
		Водорастворимая	Обменная	Кислоторастворимая
Август 1961 г.	Апах (0–20)	39	61	–*
	Апах/А2 (20–30)	26	57	17
Август 1963 г.	Апах (0–20)	10	74	16
	Апах/А2 (20–30)	21	57	22
Август 1961 г.	Ad (0–5)	8	73	19
	A (5–15)	16	58	26
	AE (15–20)	–	100	–

* – Не обнаружено.

В почвах лесных экосистем на формы соединений радионуклидов оказывает влияние тип фитоценоза. Содержание водорастворимых, обменных и подвижных форм ^{137}Cs в почвах сосняка выше, а фиксированных ниже, чем в почвах березняка (раздел 6, табл. 37), что обусловлено более высокими сорбционными свойствами почв березняка по отношению к радионуклиду. Так, почвы сосняка относятся к сильнокислым или очень сильнокислым, ненасыщенным основаниями и очень низкогумусным. Почвы березняка характеризуются среднекислой реакцией среды и более насыщены основаниями [Щеглов и др., 2021].

8. Влияние общих природных условий на формы соединений радионуклидов в почве

8.1. Агрометеорологические условия

Как правило, с увеличением влажности почвы увеличивается доля радионуклида в водорастворимой и обменной формах, то есть прочность закрепления радионуклида в ППК снижается. Влажность почвы сильно влияет на физико-химические формы в почве ^{90}Sr (раздел 7, табл. 41). Например, 1961 год характеризовался аномальным выпадением осадков в весенне-летний период [Павлоцкая, 1974]. Поэтому значительный запас влаги в дерново-подзолистой почве пашни обеспечил высокое содержание радиостронция в водорастворимом состоянии летом 1961 года по сравнению с засушливым 1963 годом. Наоборот, в условиях жаркой и сухой погоды возможна миграция химических элементов с восходящим током капиллярной влаги и их закрепление в ортштейнах в дерново-подзолистых почвах. Это объясняет увеличение доли кислоторастворимых форм ^{90}Sr в почве в засушливые годы, так как для радиостронция характерна сорбция и соосаждение с оксидами железа.

В модельных экспериментах было показано, что количество водорастворимого и обменного ^{137}Cs в большинстве случаев выше во влажной почве, а необменного – в воздушно-сухой (раздел 6, табл. 34). Однако влияние влажности на физико-химические формы ^{137}Cs проявляется в меньшей степени, чем на формы ^{90}Sr .

Вместе с тем количество осадков и влажность почвы могут играть двоякую роль в трансформации форм соединений радионуклидов.

- С одной стороны, их увеличение способствует переходу катионов из почвенного поглощающего комплекса в почвенный раствор, то есть в водорастворимую форму.
- С другой стороны, в результате набухания кристаллической решетки глинистых минералов с трехслойной лабильной структурой радионуклиды проникают в их межпакетное пространство и необменно закрепляются (фиксируются) там.

В процессе многократного высушивания и увлажнения почвы, а также изменения температуры может происходить [Павлоцкая, 1974; Коноплева, 2016]:

- увеличение фиксации радиоцезия и других радионуклидов в кристаллической решетке трехслойных глинистых минералов за счет процесса «иллитизации» (трансформация структуры глинистых минералов в структуру гидрослюд типа иллита) и увеличение содержания в необменной форме;
- уменьшение доли водорастворимых и обменных форм и увеличение доли необменных форм радионуклидов в результате старения и/или кристаллизации почвенных коллоидов (полуторные оксиды железа и алюминия, гумусовые вещества), с которыми, например, ассоциирован ^{90}Sr .

8.2. Природно-климатическая зональность почв

Природно-климатическая зональность определяет типовую принадлежность почв, поэтому отражается на физико-химических формах радионуклидов в почве (раздел 6.7) [Титаева, 2000].

- В целом в почвах гумидной зоны (подзолистые и дерново-подзолистые почвы) содержание водорастворимой и обменной форм радионуклидов значительно выше по сравнению с почвами аридной зоны (каштановые и серо-коричневые почвы, сероземы и красноземы).
- Наоборот, в почвах аридной зоны содержание необменных форм радионуклидов (прочность закрепления в ППК) выше, чем в почвах гумидной зоны.

Это объясняется кислой реакцией почв гумидной зоны, низким содержанием гумуса, обменных оснований, илистой фракции, обедненной вторичными глинистыми минералами по сравнению с почвами аридной зоны. Поэтому большинство радионуклидов малоподвижны в слабощелочных почвах аридной зоны и более подвижны в кислых почвах гумидной зоны [Попова и др., 2021]. Например, ^{90}Sr легко мигрирует в почвах гумидного климатического пояса в составе водорастворимых органических соединений. В почвах аридного пояса он малоподвижен и накапливается на испарительных барьерах в составе слаборастворимых карбонатов.

В то же время в аридной зоне содержание водорастворимых окисленных форм Pu (VI) и U (VI) и некоторых других радионуклидов может возрастать за счет образования ими комплексов с растворимым органическим веществом и карбонат-ионом (раздел 5.2). Образование данных форм препятствует сорбции радионуклидов в ППК и увеличивает их подвижность в почве.

Контрольные вопросы к разделам 6-8.

- 1) Какие почвенные характеристики могут влиять на сорбцию и прочность связи радионуклидов с ППК?
- 2) Как влияют на сорбцию и прочность связи радионуклидов с твердой фазой почвы катионы, присутствующие в почвенном растворе и в ППК?
- 3) Присутствие каких катионов в почве оказывает влияние на сорбцию и прочность связи радиостронция с ППК?
- 4) Присутствие каких катионов в почве оказывает влияние на сорбцию и прочность связи радиоцезия с ППК?
- 5) Какие анионы и почему могут влиять на сорбцию и прочность связи радионуклидов с ППК?
- 6) Как и почему изменение pH почвы может влиять на сорбцию и прочность связи радионуклидов с ППК?
- 7) В каких почвах внесение извести увеличивает сорбцию и прочность связи радионуклидов с ППК?
- 8) Каковы основные направления влияния органического вещества на сорбцию и прочности связи радиоцезия с ППК?
- 9) Каковы основные направления влияния органического вещества на сорбцию и прочности связи изотопов стронция и плутония с ППК?
- 10) Как и почему минералогический и гранулометрический состав почв влияет на сорбцию и прочности связи радиоцезия и радиостронция с ППК?
- 11) Какие почвенные характеристики влияют на образование подвижных форм соединений радионуклидов в почве?
- 12) Для каких типов почв и почему характерна повышенная подвижность радиостронция в почве, а для каких – радиоцезия?
- 13) С чем связано и для каких типов почв актуально применение слоистых силикатов природного происхождения или в составе

промышленных отходов для снижения подвижности радионуклидов?

- 14) Какой характер распределения форм соединений радионуклидов может наблюдаться в почвенном профиле дерново-подзолистых почв?
- 15) Приведите пример влияния почвенных конкреций на формы соединений радионуклидов.
- 16) Приведите примеры влияния типа экосистемы на формы соединений радионуклидов.
- 17) Какое влияние и почему могут оказывать влажность и температурный режим почвы на формы соединений радионуклидов?
- 18) Каковы основные черты распределения радионуклидов по формам соединений в почвах зон гумидного и аридного климата и почему?

9. Влияние временного фактора и типа радиоактивных выпадений на формы соединений радионуклидов в почве

На формы соединений искусственных радионуклидов в почве значимое влияние оказывает временной фактор. В отличие от макро- и микрокомпонентов, имеющих литогенное происхождение, радионуклиды поступают на уже сформировавшийся почвенный покров. Поэтому для достижения квазиравновесия в их распределении между формами соединений требуется определенный период времени, в течение которого радионуклиды начинают взаимодействовать с различными компонентами в верхних слоях почв и включаются в состав характерных для них форм. Распределение по формам соединений, количество сорбированного почвой радионуклида, природа и прочность его связи с ППК зависят от свойств самого радионуклида и почвенных характеристик.

С другой стороны, поступление радионуклидов на земную поверхность может происходить в различной физико-химической форме.

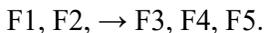
- Водорастворимые формы радионуклидов быстрее взаимодействуют с компонентами ППК, чем малорастворимые формы. Это наблюдается в модельных экспериментах с внесением в почву радионуклидов в форме растворимых солей.
- Малорастворимые формы радионуклидов будут медленнее включаться в почвенные процессы, так как они должны перейти в растворимое состояние, чтобы начать взаимодействовать с компонентами твердой и жидкой фаз почвы. Оба процесса идут одновременно.

Таким образом, для разных по растворимости соединений радионуклидов, поступающих в почву, влияние временного фактора на их формы будет неодинаковым.

Временной фактор влияет также на динамику форм естественных радионуклидов (например, ТЕРН), если они поступают в почву из антропогенных источников (например, при внесении фосфорных удобрений, добыче полезных ископаемых и др.).

9.1. Процесс «старения» радионуклидов в почве

При поступлении радионуклидов в почву с течением времени чаще всего происходит снижение их содержания в обменных формах за счет перехода в необменные формы в результате различных физико-химических реакций:



Данный процесс трансформации форм называют «старением» радионуклидов [Павлоцкая, 1974; Сельскохозяйственная радиоэкология, 1992; Санжарова и др., 2019]. Он ведет к снижению подвижности радионуклидов в почве и поступления в растения. Процесс «старения» наиболее ярко проявляется в случае радионуклидов, для которых характерно образование необменных форм. Например, при поступлении радиоцезия в почву его ионы вначале обменно сорбируются (форма F2) на селективных местах кристаллической решетки глинистых минералов в местах расширения у краев (FES) (раздел 5.1). Далее с течением времени идет их перемещение в глубину кристаллической решетки, что приводит к фиксации радионуклида (переход в форму F5) [Санжарова и др., 2014]. Существуют как минимум 2 фазы фиксации ^{137}Cs в почвах – быстрая и медленная. Быстрая фаза протекает при схлопывании краев расширенных слоев слоистых глинистых минералов в течение несколько суток после поступления ^{137}Cs в подвижной форме в почву. Медленная фиксация представляет процесс диффузии Cs^+ в межпакетное пространство решетки глинистых минералов после селективной обменной сорбции в быстрой фазе. Этот процесс длится месяцы и годы в зависимости от почвенных условий.

Процессы фиксации ^{137}Cs протекают медленнее в органогенных почвах (торфяные, перегнойно-торфяные и др.) по сравнению с минеральными (дерново-подзолистые, серые лесные, черноземы и др.). Молекулы органических веществ могут сорбироваться на поверхности глинистых частиц и закрывать доступ цезия к ней (раздел 6.6) [Санжарова и др., 2005; Санжарова и др., 2014]. Тем самым они препятствуют обменной сорбции радиоцезия (F2) на селективных местах между слоями решетки в местах расширения у краев (FES) и последующей миграции внутрь кристаллической решетки с фиксацией в межпакетном пространстве (переход в F5). Предпо-

лагается, что органические молекулы могут мигрировать в межпакетное пространство глинистых минералов, удерживая их в расширенном состоянии и сдвигая область FES в глубину решетки.

9.2. Динамика форм радионуклидов в составе глобальных выпадений

До чернобыльской аварии среди источников загрязнения биосферы искусственными радионуклидами основная роль принадлежала радиоактивным продуктам глобальных выпадений. Исследование их форм в почвах велось с 1950-х годов. Глобальные радиоактивные выпадения поступали на поверхность земли в результате взрывов при испытании ядерного оружия [Павлоцкая, 1974; Павлоцкая, 1981]. Выпадения представляли собой распыленные в атмосфере жидкие и твердые аэрозоли:

- капли воды;
- тонкодисперсные частицы.

Радионуклиды присутствовали в них:

- в растворимом состоянии в каплях;
- в виде различных по растворимости соединений, сконденсировавшихся на поверхности частиц носителей.

В составе выпадений, образовавшихся при ядерных взрывах, а затем поступивших на поверхность земли, в растворимой форме находилась:

- большая часть ^{90}Sr ;
- от 1/3 до 2/3 ^{137}Cs (табл. 42).

При этом содержание радионуклидов в жидкой фазе (% от его общего содержания в выпадении) изменялось в ряду:

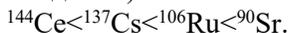


Таблица 42. Относительное содержание радионуклидов в жидкой фазе глобальных выпадений, % [Павлоцкая, 1981]

Место и период наблюдений	^{90}Sr	^{137}Cs	^{144}Ce
г. Москва, 1959–1961 гг.	91 (88–94)*	35 (12–58)	17 (5–27)
г. Москва, 1963–1968 гг.	76 (35–98)	33	12 (4–22)
Подмосковье, 1965–1967 гг.	–	57 (21–78)	2 (0–10)
Подмосковье, 1965–1973 гг.	–	48 (32–66)	8 (4–12)
г. Ленинград, 1961–1973 гг.	83 (37–96)	73 (54–94)	24 (0–39)
г. Электрэнрай, Литовская ССР, 1967–1968 гг.	85 (82–92)	63 (52–78)	17 (15–20)
Территория Урала, 1963–1964 гг.	64 (3–97)	– (36–64)	5 (0–16)

*среднее значение (диапазон колебаний).

Основу частиц носителей радионуклидов составляли:

- конструкционные материалы (железо, алюминий, легирующие добавки);
- остатки не прореагировавшего урана и плутония (табл. 43).

Таблица 43. Состав частиц-носителей и механизмы включения в них радионуклидов [Павлоцкая, 1981]

Форма	Изотоп	Доля от формы, % от содержания		Состав частиц-носителей	Механизмы включения
		в твердой фазе	В почве в целом		
Обменная	⁹⁰ Sr	85 (57–99)*	17 (9–51)	Квасцы типа K ₂ SO ₄ ·Al ₂ (SO ₄) ₃ ; шенит K ₂ SO ₄ ·MgSO ₄ ; неорганические и органические вещества естественного и техногенного происхождения	Сорбционные процессы в области взрыва, атмосфере и выпадениях; ионный обмен, дислокация, изо- и гетеро-валентное замещение
	¹³⁷ Cs	21 (16–26)	10 (8–13)		
	¹⁴⁴ Ce	10 (2–30)	10 (1–29)		
Подвижная и кислото-растворимая	⁹⁰ Sr	14 (3–43)	5 (0,7–23)	Магнетит FeO·Fe ₂ O ₃ и гематит Fe ₂ O ₃ ; возможно вольфрамит FeWO ₄ и шеселит CaWO ₄	
	¹³⁷ Cs	50 (42–55)	30 (20–46)		
	¹⁴⁴ Ce	68 (40–95)	59 (34–75)		
Трудно-растворимая	⁹⁰ Sr	<1 (0–2)	<0,1 (0–2)	Корунд; шпинели типа Me(AlO ₂) ₂ , где Me – Fe, Mn, Ni, Cu, Co; титаномагнетит Fe ₂ TiO ₄ ; ильменит FeTiO ₃ ; твердые замещения оксидов урана и плутония	
	¹³⁷ Cs	29 (28–33)	17 (2–52)		
	¹⁴⁴ Ce	22 (2–52)	18 (2–45)		

*среднее значение (диапазон колебаний).

Так как в огненный шар ядерного взрыва вовлекался и атмосферный воздух, то на состав частиц оказывали влияние пары воды, минеральные и органические вещества воздуха [Павлоцкая, 1981]. Из-за низких концентраций по сравнению с химическими элементами конструкционных материалов и атмосферного воздуха радионуклиды включались в состав соединений изотопных и неизотопных носителей (табл. 43). После ядерного взрыва происходила конденсация соединений в процессе охлаждения парогазовой фазы и формирование радиоактивных частиц. Поэтому радиоактивные частицы включали различные соединения, содержащие радионуклиды:

- кислотно- и труднорастворимые формы радионуклидов – включение радионуклидов в состав минералов и твердых растворов замещения оксидов урана и плутония;
- обменная и подвижная формы радионуклидов – ионный обмен и сорбция радионуклидов на частицах носителя во время их пребывания в атмосфере.

В твердой фазе глобальных выпадений радионуклиды были обнаружены в нескольких формах (табл. 43):

- большая часть ^{90}Sr присутствовала в обменной форме (57–99% от содержания в твердой фазе);
- ^{144}Ce – в подвижной форме (40–95%);
- ^{137}Cs занимал промежуточное положение: 16–26% в обменной форме и 42–55% в подвижной форме.

Приведенные данные показывают, что в составе глобальных выпадений радионуклиды поступали в почву в подвижных формах, готовых к участию в почвенных процессах:

- большая часть ^{90}Sr и значительная часть ^{137}Cs присутствовали в жидкой фазе;
- в твердой фазе глобальных выпадений ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{144}Ce присутствовали преимущественно в обменном и подвижном состоянии.

Для радиостронция характерна обменная сорбция, а для радиоцезия – необменная сорбция в почве. Поэтому после глобальных выпадений значительная часть первого радионуклида оставалась в почве в обменной форме, а большая часть второго радионуклида постепенно переходила в необменную форму в результате процесса «старения». В последующий период имело место динамическое равновесие между обменной и необменной формами (квазиравновесное состояние). Оно характеризуется тем, что соотношение между обменной и необменной формами колеблется в определенном интервале (в связи с изменением гидрометеорологической обстановки, интенсивности микробиологических процессов, окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий) и не выявляется статистически значимая тенденция к увеличению необменной формы. В целом динамика форм радионуклидов глобальных выпадений была подобна динамике радионуклидов при

внесении их в почву в модельных экспериментах в виде растворимых солей.

9.3. Динамика форм радионуклидов в составе черновыльских выпадений

Динамика физико-химических форм радионуклидов в почве после черновыльской аварии характеризовалась специфическими особенностями [Круглов и др., 1990; Дубасов и др., 1992; Иванов и др., 1992; Павлоцкая и др., 1997]. Из аварийного реактора ЧАЭС радионуклиды выносились:

- в газообразном состоянии;
- в виде первичных аэрозолей в составе частиц облученного реакторного топлива («топливные» частицы, «горячие» частицы), представленных твердофазными выпадениями различного дисперсного состава размером от долей микрометра до 1 мм (2–10 мкм – наиболее часто встречающиеся размеры);
- в виде вторичных аэрозолей, образовавшихся при конденсации радионуклидов в газообразном состоянии на матрице различного химического состава (аэрозольные частицы конденсационного типа); конденсация могла идти на частицах мелкодисперсного топлива, графита, конструкционных материалов, инертных материалах, сброшенных на реактор; по составу близки к частицам глобальных выпадений.

Наличие частиц облученного реакторного топлива в выпадениях на почву – отличительная черта черновыльского выброса. «Топливные» частицы обладали исключительно высокой механической и химической устойчивостью. Матрица частиц состояла преимущественно из оксидов урана с разной степенью окисления, могла включать цирконий и другие конструкционные материалы активной зоны реактора, а также материалы, используемые при засыпке шахты аварийного реактора. В частицах были найдены Al, Fe, Si, Ca, Mg, Zn, Cu, Cr и другие элементы. Частицы («топливные» и «конденсационного» типа) включали большой спектр продуктов деления: $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{144}Ce , ^{106}Ru , изотопы плутония и др. с различным их соотношением на разных участках следов выпадений.

Таким образом, радиоактивные выпадения после аварийного выброса ЧАЭС были представлены двумя компонентами – «топливной» и «конденсационной», а загрязнение почв представляло суперпозицию этих двух следов, соотношение между компонентами зависело от расстояния и направления от точки выброса.

Основная часть «топливных» частиц выпала в ближней зоне аварии («30-километровая зона» ЧАЭС), на севере Украины и в южных районах Гомельской области Беларуси. В почве этих территорий также присутствовали аэрозольные частицы «конденсационного» типа.

В естественных почвенно-климатических условиях высвобождение радионуклидов из устойчивых «топливных» частиц чернобыльских выпадений могло происходить за счет медленного протекания нескольких физико-химических процессов:

- механического разрушения или растворения этих частиц;
- «выщелачивания», при котором урановая матрица «топливных» частиц не разрушалась и не растворялась, а радионуклиды медленно диффундировали из объема частицы к ее поверхности, после этого переходили в почвенный раствор и далее вступали в почвенные процессы.

Присутствие в почве «топливных» частиц, включающих радионуклиды, сильно повлияло на динамику образования форм радионуклидов в почве. В ближней зоне чернобыльских выпадений (зона выпадения «топливных» частиц) содержание различных по подвижности форм радионуклидов в почве менялось под влиянием двух процессов:

- механическая деструкция/растворение/выщелачивание радионуклидов из «топливных» частиц под влиянием почвенно-климатических факторов;
- закрепление высвободившихся радионуклидов в ППК в результате взаимодействия их с почвенными компонентами.

В дальней зоне чернобыльских выпадений (зона «конденсационных» выпадений – Брянская, Тульская, Калужская и другие области РФ):

- радионуклиды присутствовали, главным образом, в составе аэрозольных частиц «конденсационного» типа;

- радионуклиды были представлены достаточно растворимыми соединениями, близкими по растворимости к соединениям радионуклидов в составе глобальных выпадений;
- основную роль в изменении содержания различных форм радионуклидов во времени играл второй процесс – взаимодействие радионуклидов с ППК.

После чернобыльских выпадений в динамике форм нахождения радионуклидов в почве можно выделить 2 периода.

- 1) Начальный период – первые несколько лет (3–4 года) после выпадений.
- 2) Последующий период (1990-е годы).

В начальный период после выпадений распределение радионуклидов по формам соединений в почве имело следующие особенности (табл. 44).

- В большой степени оно зависело от расстояния места отбора почвы от источника выбросов, то есть от типа выпадений.
- Влияние свойств радионуклида и типа почвы почти не проявлялось или проявлялось в меньшей степени по сравнению с влиянием типа выпадений.
- Имелись сильные различия между почвами разных типов выпадений: содержание водорастворимых и обменных форм радионуклидов в почвах ближней зоны (выпадения «топливной» компоненты) было ниже, чем в аналогичных почвах дальней зоны (выпадения «конденсационной» компоненты).
- Различия между ^{90}Sr и ^{137}Cs в содержании водорастворимой и обменной форм незначительны.
- Различия между почвами двух типов (дерново-подзолистая и торфяно-болотная) в формах радионуклидов статистически не достоверны.
- В почвах конденсационных выпадений содержание радионуклидов в водорастворимой и обменной формах выше по сравнению с почвами выпадений топливных частиц:
 - а) для водорастворимой формы – в 1,5–2 раза;
 - б) для ионообменной формы – в 3–4 раза.

Таблица 44. Распределение ^{137}Cs и ^{90}Sr по почвенным вытяжкам из дерново-подзолистых и торфяно-болотных почв различных зон выпадений, % от общего содержания [Архипов и др., 1996]

Экстрагент	1987		1988		1989	
	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs
Зона топливных выпадений						
H ₂ O	1,5	1,1	1,8	1,2	2,4	2,9
1M CH ₃ COONH ₄	6,7	5,4	23,4	18,4	38,4	23,4
6M HCl	27,7	15,0	22,1	13,6	27,9	17,5
8 M HNO ₃	14,6	33,4	12,2	29,5	7,1	22,7
*Остаток в почве	49,5	45,1	40,5	37,3	24,2	33,5
Зона конденсационных выпадений						
H ₂ O	2,2	1,8	2,9	2,6	3,4	1,7
1M CH ₃ COONH ₄	24,7	17,3	42,1	12,4	48,8	9,8
6M HCl	41,3	11,6	36,1	19,6	28,0	21,9
8 M HNO ₃	12,4	41,6	12,3	39,4	9,7	33,2
*Остаток в почве	19,4	27,7	6,6	26,0	10,1	33,4

* «топливные» частицы слабо растворялись в разбавленной и концентрированной HCl и HNO₃, поэтому в начальный период наблюдения «остаток в почве» (форма F5) содержал не только радионуклиды, захваченные кристаллической решеткой почвенных минералов, но и, в основном, радионуклиды, еще не выщелоченные из топливных частиц.

Аналогичная закономерность наблюдалась в случае плутония (табл. 45). Его содержание в водорастворимой, подвижной и кислоторастворимой формах в почве увеличивалось с ростом расстояния от ЧАЭС, что связано с изменением типа радиоактивных выпадений.

После чернобыльских выпадений шел процесс трансформации форм нахождения радионуклидов: одни формы соединений радионуклидов переходили в другие. При этом трансформация форм соединений шла в соответствии со спецификой химических свойств радионуклидов.

В почвах зоны «конденсационных» выпадений (дальняя зона) процесс закрепления радионуклидов в результате взаимодействия их с почвенными компонентами протекал так же, как в случае глобальных выпадений или в случае модельных экспериментов при внесении растворимых солей радионуклидов в почву, так как «конденсационные» выпадения были близки к ним по растворимости.

Таблица 45. Влияние типа загрязнения на формы нахождения плутония в почвах разных типов зоны влияния ЧАЭС, 1987–1988 гг. [Павлоцкая и др., 1997]

Тип загрязнения (расстояние от ЧАЭС, км)	Содержание во фракции, %				
	Водорастворимая (F1)	Обменная (F2)	Подвижная (F3)	Кислоторастворимая (F4) (7,5M HNO ₃)	Аморфные и слабоокристаллизованные соединения
Топливные частицы (30)	–	–	0,2–0,4	4–7	9–21
Топливные и конденсационные частицы (30–60)	–	–	2,1	15–20	63
Конденсационные частицы (160–700)	0,2–2,7	–	4–11	60–88	69–87

В почвах зоны «топливных» выпадений (ближняя зона) с течением времени (1987–1994 гг.) наблюдались следующие изменения в соотношении форм соединений радионуклидов [Бобовникова и др., 1990; Круглов и др., 1994; Архипов и др., 1996; Санжарова и др., 2018а].

Динамика форм ¹⁴⁴Ce. В 1987 году лишь незначительная часть радионуклида (до 1% от общего количества в почве) находилась в водорастворимой и в обменной форме, основная часть присутствовала во фракции, остающейся после всех обработок почвы экстрагентами (F5). В этой фракции присутствовал церий в составе «топливных» частиц. С течением времени доля церия:

- уменьшалась во фракции F5;
- увеличивалась в составе фракций, извлекаемых HCl (F3 и F4).

Таким образом, в результате процессов выщелачивания и перераспределения в почве значительная часть ¹⁴⁴Ce со временем переходила из состава «топливных» частиц в более растворимые формы. Для ¹⁴⁴Ce ионный обмен имеет второстепенное значение, этот радионуклид обычно соосаждается или адсорбируется на коллоидах гидроксидов железа и алюминия (раздел 5.1).

Динамика форм ⁹⁰Sr (табл. 44 и 46, рис. 8). Вследствие выщелачивания топливных частиц возрастало содержание в почве обменной формы радиостронция, легко доступной для корневого питания растений, которое:

- быстро увеличивалось в 1987–1990 годах;

- после 1990 года слабо изменялось или сохранялось примерно на одном уровне, составляя 50–60% от суммарной активности радионуклида. Для стронция характерно преимущественное присутствие в обменной форме.

При этом для разных почв максимальное содержание радиостронция в обменной форме достигалось за разное время с момента его поступления в почву:

- через 6–8 лет для дерново-подзолистых почв;
- несколько раньше для торфяно-болотных почв.

Следовательно, интенсивность трансформации форм радионуклида зависела от типа почвы.

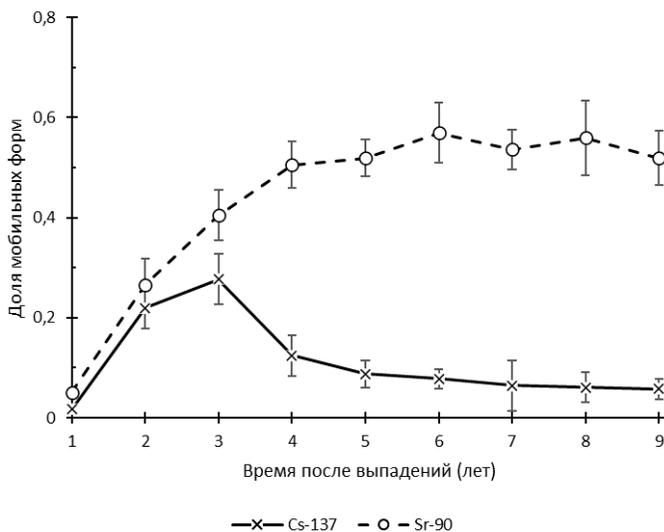


Рис. 8. Динамика суммы водорастворимых и обменных форм радионуклидов в дерново-подзолистых почвах («30-километровая зона» ЧАЭС) [Архипов и др., 1996].

Таблица 46. Динамика перехода ^{137}Cs в почвенные вытяжки из дерново-подзолистой супесчаной почвы, % от общего содержания (центральная часть 30-километровой зоны ЧАЭС, Припятское Полесье, Киевская обл., Украина) [Архипов и др., 1996]

Экстрагент	1992	1993	1994
H_2O	$1,9 \pm 0,5$	$1,7 \pm 0,8$	$2,1 \pm 0,7$
$1\text{M CH}_3\text{COONH}_4$	$8,5 \pm 2,4$	$7,4 \pm 2,9$	$5,9 \pm 2,1$
6M HCl	$28,7 \pm 6,9$	$24,7 \pm 7,7$	$20,4 \pm 6,3$
8M HNO_3	$32,5 \pm 12,4$	$34,4 \pm 11,6$	$37,5 \pm 12,2$
Остаток в почве	$28,4 \pm 7,2$	$31,8 \pm 12,1$	$31,4 \pm 9,9$

Динамика форм ^{137}Cs в почве (табл. 44 и 46, рис. 8).

- В начальный период (1987–1989 гг.) отмечался рост содержания водорастворимой и обменной формы радиоцезия (F1 и F2). Этому периоду соответствовал минимум содержания радиоцезия во фракции, остающейся в почве после всех обработок экстрагентами (F5). Пик содержания суммы водорастворимых и обменных форм радиоцезия был достигнут через 3 года после выпадений (в 1989 г.).
- В последующие годы (после 1990 г.) наблюдалось снижение содержания водорастворимого и обменного радиоцезия.
- К середине 90-х годов содержание суммы водорастворимого и обменного радиоцезия мало менялось во времени.

Значит, в рассмотренный период:

- происходило высвобождение радиоцезия из частиц фрагментированного топлива в почвенный раствор, поэтому его содержание в форме F5 уменьшалась, а в формах F1 и F2 росло;
- далее высвободившийся радиоцезий вступал во взаимодействие с почвенными компонентами. Для цезия характерно присутствие в необменной форме, в отличие от стронция. Поэтому большая часть ^{137}Cs переходила в необменную форму, с течением времени происходило прочное закрепление радиоцезия в почве – процесс старения (переход в форму F5), характерный для цезия;
- в последующий период наблюдалось приближение к квазиравновесию между формами радионуклида в почве.

Таким образом, наиболее существенные изменения в физико-химических формах радионуклидов в ближней зоне происходили в 1987–1990 годах: выщелачивание радионуклидов из «топливных» частиц и распределение радионуклидов в ППК в соответствии с особенностями их химических свойств. При этом на участках с высокой степенью загрязнения «топливные» частицы еще сохранились, поэтому к 1990 году процесс установления квазиравновесия между обменными и необменными формами радионуклидов еще не был завершен. В почвах центральной части 30-километровой зоны ЧАЭС распределение радиоцезия по формам стабилизировалось приблизительно на 6-й – 9-й год после аварии на ЧАЭС, то есть к середине 1990-х годов. Содержание радиоцезия в

различных формах к этому времени мало менялось во времени (табл. 46).

Из таблиц 44 и 46 следует, что характер распределения радиоцезия по формам в исследованных дерново-подзолистых почвах 30-километровой зоны ЧАЭС (выпадения «топливной» компоненты) к 1994 году практически аналогичен распределению форм радиоцезия в почвах зоны «конденсационных» выпадений в 1989 году, что указывает на более быстрое приближение к радионуклидному равновесию в зоне «конденсационных» выпадений по сравнению с зоной «топливных» выпадений.

Таким образом, с течением времени происходил динамический процесс «сближения» почв в распределении по формам нахождения радионуклидов для зон разных типов выпадений. Если в начальный период после аварии содержание разных форм радионуклидов в почве преимущественно зависело от типа выпадений и мало зависело от свойств радионуклида и почвенных условий, то в последующий период проявилось влияние свойств радионуклида и почвенных характеристик. Эти различия становились все более значимыми по мере приближения системы к равновесию. Как следует из таблицы 44, в 1987 году (начальный период после аварии) различия между радиоцезием и радиостронцием в содержании в водорастворимой и обменной формах не превышали 1,5 раз. Далее эти различия увеличивались, особенно быстро – в зоне выпадения «конденсационной» компоненты, где радионуклиды быстрее включались в почвенные процессы, а поэтому проявляли свои специфические свойства. Эту же закономерность иллюстрирует рис. 8: в течение первых двух лет содержание суммы водорастворимой и обменной форм для радиоцезия и радиостронция близко, а в последующий период проявились резкие различия.

Из таблицы 47 видно, что в 30-километровой зоне ЧАЭС в 1994 году отчетливо проявляется влияние специфических свойств почв на формы соединений радиоцезия. В торфяно-болотной почве меньше содержание радионуклида в водорастворимой и обменной формах, но выше в остатке почвы после всех экстрагентов (F5) по сравнению с дерново-подзолистой почвой.

Таблица 47. Распределение ^{137}Cs по почвенным вытяжкам дерново-подзолистых и торфяно-болотных почв на полигонах «Чистоголовка» и «Копачи», % от суммы (1,5 и 4 км от ЧАЭС соответственно, 1994 г.) [Архипов и др., 1996]

Место отбора пробы, тип почвы	Экстрагент				
	H_2O	$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 1 М	HCl 6 М	HNO_3 8 М	Остаток в почве
Чистоголовка, дерново-подзолистая	3,8±1,6	3,2±1,8	22±14	35±17	36±8
Чистоголовка, торфяно-болотная	1,9±1,2	2,1±1,0	16±10	24±13	56±12
Копачи, дерново-подзолистая	5,8±2,5	6,3±2,0	33±15	36±11	19±7
Копачи, торфяно-болотная	1,8±0,7	2,6±1,2	12±8	27±10	57±15

Различия между почвами двух типов объясняются высокой не-обменной сорбцией ^{137}Cs почвенными минералами, основная масса которых присутствует в илистой фракции. В торфяно-болотной почве содержание илистой фракции (<0,001 мм) почти в 2 раза больше, чем в дерново-подзолистой почве (табл. 48).

Исследование динамики форм радионуклидов позволило дать ответ на вопрос, достигнуто ли к середине 1990-х годов динамическое равновесие между формами нахождения радионуклидов в почве после чернобыльской аварии. Особо актуален был этот вопрос для почв ближней зоны, где в выпадениях присутствовала «топливная» компонента. Установление равновесия означает, что соответствующая часть радионуклидов закрепились в ППК и в дальнейшем не произойдут непредсказуемые изменения в содержании водорастворимых и обменных форм радионуклидов, а значит, не произойдет неожиданный рост их поступления в растительность и грунтовые воды с последующей миграцией по трофической цепи.

Таблица 48. Свойства почв участков многолетних наблюдений в 30-километровой зоне ЧАЭС [Архипов и др., 1996]

Характеристика	Значение	
	Дерново-подзоли- стая почва	Торфяно-болотная почва
Содержание гранулометриче- ской фракции, %:		
1–0,25 мм	61,99	57,78
0,25–0,05 мм	25,76	13,81
0,05–0,01 мм	4,23	11,67
0,01–0,005 мм	2,24	3,04
0,005–0,001 мм	3,01	4,44
< 0,001 мм	2,77	5,10
pH _{KCl}	5,51±0,20	4,54±0,45
Гумус, %	1,80±0,25	2,97±2,47
Гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г	0,36±0,08	2,05±0,29
Обменный Ca ²⁺ , мг-экв/100 г	3,98±0,35	6,53±2,43
Обменный Mg ²⁺ , мг-экв/100 г	0,24±0,12	0,65±0,46
Ёмкость катионного обмена, мг-экв/100 г	4,29±0,36	7,34±2,85

Радионуклиды являются изотопами химических элементов и поэтому характеризуются теми же химическими свойствами, что и стабильные изотопы этих элементов. Распределение стабильных изотопов по формам соответствует условиям равновесия, так как стабильный изотоп присутствует в почве с момента ее формирования. Тождественность поведения радионуклидов и их стабильных изотопных аналогов может наблюдаться только в случае равновесного распределения физико-химических форм привнесенных радионуклидов и природных форм нахождения их стабильных аналогов. Это имеет место при достижении полноты изотопного обмена в фазах и в компонентах почвы. Время достижения равновесия зависит от почвенных характеристик и от типа радиоактивных выпадений. Поэтому для окончательного решения указанного вопроса в 30-километровой зоне ЧАЭС было проведено сравнение распределения по физико-химическим формам радиоактивных и стабильных изотопов цезия и стронция [Круглов и др., 1994].

Было установлено следующее.

- Между стабильными и радиоактивными изотопами одного и того же элемента имелось хорошее соответствие в распределении по формам. Это исключало возможность резкого непредсказуемого изменения их форм в дальнейшем.

- Однако содержание ^{137}Cs в почвах в обменной форме было выше, чем содержание в этой форме стабильного цезия. Это указывало на все еще сохранившуюся в почве повышенную мобильность и биологическую доступность ^{137}Cs по сравнению со стабильным цезием. Радиоцезий перешел из топливных частиц в обменные формы, но дальнейший процесс перехода в необменные формы и перераспределения внутри необменных форм не завершен и будет продолжаться в долгосрочной перспективе с потенциальной возможностью фиксации радиоизотопов цезия почвой (переход в фиксированную форму F5 – процесс «старения»).
- Содержание ^{90}Sr в обменной форме было в 1,5 раз ниже, чем для его стабильного изотопа, что свидетельствовало о возможности дополнительного перехода его в обменные формы, участвующие в миграции и доступные для растений. Значит, его миграционная способность и биологическая доступность будут расти. Вероятно, к 1993 году еще не весь стронций перешел из топливных частиц в обменную форму.

Причина различий в поведении форм радионуклидов в 30-километровой зоне ЧАЭС заключалась в том, что ^{90}Sr поступал на земную поверхность преимущественно в составе «топливных» частиц, а радиоцезий поступал и из «топливных» частиц, и из аэрозолей «конденсационного» типа [Круглов и др., 1990]. Цезий-легкоплавкий элемент и образует летучие химические соединения, которые плохо растворимы в оксидах реакторного топлива. Поэтому в момент выброса реакторного топлива при аварии радионуклиды цезия могли освобождаться из топлива и конденсировать на поверхности частиц.

Так как основная часть ^{90}Sr и ^{144}Ce в 30-километровой зоне присутствовала в топливных частицах, то с определенными допущениями изменение их физико-химического форм в почве 30-километровой зоны ЧАЭС позволило оценить скорость выведения радионуклидов из частиц облученного реакторного топлива (табл. 49). Период полувыведения радионуклида из состава топливных частиц – это время, в течение которого половина радионуклида,

содержащегося в топливных частицах, переходит в почву. Диапазон колебаний периода полувыведения радионуклидов зависел от типа почвы и уровня загрязнения.

Таблица 49. Период полувыведения радионуклидов из топливных частиц в почвы в 30-километровой зоне ЧАЭС в 1987–1994 годах [Круглов и др., 1994]

Радионуклид	Диапазон, мес.	Среднее значение, мес.
^{90}Sr	25–45	36
^{144}Ce	25–60	45

Для ^{137}Cs основную роль в динамике его форм соединений в почве играл переход в фиксированную форму F5. Поэтому динамика форм радионуклида была использована для оценки скорости его полужакрепления в почве, то есть эффекта «старения» радионуклида (табл. 50). Период полужакрепления радионуклида в почве – это время, в течение которого половина радионуклида, присутствующего в почве, переходит в необменную форму.

Таблица 50. Период полужакрепления ^{137}Cs в почвах 30-километровой зоны ЧАЭС в 1987–1994 годах [Круглов и др., 1994]

Радионуклид	Диапазон, мес.	Среднее значение, мес.
^{137}Cs	35–55	45

Наиболее высокое значение периода полужакрепления ^{137}Cs наблюдалось в торфяно-глеевой почве. Это может объясняться тем, что в органогенных почвах (торфяные, перегнойно-торфяные и др.) процесс фиксации протекает медленнее, чем в минеральных (раздел 9.1) [Санжарова и др., 2014].

Исследования последних лет подтверждают, что переход ^{137}Cs в необменные формы имеет долговременный характер. Например, исследование динамики ^{137}Cs в почвах лесных экосистем загрязненных территорий Брянского Полесья в отдаленный период после чернобыльской аварии показывает, что процесс установления равновесия между физико-химическими формами радионуклида до сих пор не завершен [Щеглов и др., 2021].

Таким образом, оценка потенциала геохимически подвижных и биологически доступных форм экологически значимых радионуклидов в почвах, загрязненных в результате чернобыльской аварии, позволила дать ответ на вопрос об опасности загрязнения ими грунтовых вод и их поступления в растения как сразу после чернобыльской аварии, так и в долгосрочной перспективе.

Контрольные вопросы к разделу 9

- 1) Что представляет собой процесс «старения» радионуклидов в почве?
- 2) Какими физико-химическими формами представлены радионуклиды в составе глобальных выпадений?
- 3) Что представляет собой квазиравновесие между формами соединений радионуклидов в почве?
- 4) В каких физико-химических формах находились радионуклиды при авариях выбросах из реактора ЧАЭС?
- 5) Что представляли по составу частицы облученного ядерного топлива из аварийного реактора ЧАЭС и в результате каких физико-химических процессов происходило высвобождение радионуклидов из них в почве?
- 6) Какие периоды можно выделить в динамике форм нахождения радионуклидов в почве после чернобыльских выпадений и чем они характеризовались?
- 7) Каковы основные черты динамики форм соединений ^{90}Sr чернобыльских выпадений в почве?
- 8) Каковы основные черты динамики форм соединений ^{137}Cs чернобыльских выпадений в почве?
- 9) Что показала оценка степени приближения к равновесному состоянию распределения радионуклидов чернобыльских выпадений в середине 1990-х годов?
- 10) Для оценки каких показателей состояния ^{90}Sr и ^{137}Cs чернобыльских выпадений в почве была использована динамика форм их соединений?

10. Литература

1. *Агапкина Г. И., Тихомиров Ф. А.* Органические соединения радионуклидов в почвенных растворах и их роль в поступлении элементов в растения // *Экология*. – 1991. – № 6. – С. 24–29.
2. *Анисимова Л. Н.* Показатели сорбции почвами и накопление в ячмене радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs и металлов Co, Cu и Zn : автореф. дис. ...канд. биолог. наук. – Обнинск, 2008. – 28 с.
3. *Архипов Н. П., Озернов А. Г., Паскевич С. А.* Биологическая доступность ^{137}Cs и ^{90}Sr в почвах 30-км зоны ЧАЭС // *Международная научная конференция «Чернобыль-94»*. Сборник докладов. – Чернобыль, 1996. – С. 337–349.
4. *Бекман И. Н.* Радиоэкология и экологическая радиохимия: учебник для бакалавриата и магистратуры /2-е издание, исправленное и дополненное. – М.: Издательство Юрайт, 2016. – 409 с.
5. *Бобовникова Ц. И., Вирченко Е. П., Коноплев А. В., и др.* Химические формы нахождения долгоживущих радионуклидов и их трансформация в почвах зоны аварии ЧАЭС // *Почвоведение*. – 1990. – № 10. – С. 20–25.
6. *Богдевич И. М., Тарасюк С. В., Новикова И. И., и др.* Вертикальная миграция радионуклидов Cs-137 и Sr-90 в почвах земель запаса и доступность их растениям // *Известия Национальной Академии Наук Беларуси. Серия Аграрных Наук*. – 2013. – № 3. – С. 58–70.
7. *Борзилов В. А., Бобовникова Ц. И., Коноплев А. В.* Формы нахождения радионуклидов в природных средах и их роль в процессах миграции // *Радиационные аспекты Чернобыльской аварии*. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1993. – С. 168–172.
8. *Булгаков А. А.* Моделирование фиксации ^{137}Cs в почвах // *Почвоведение*. – 2009. – № 6. – С. 726–732.
9. *Булгаков А. А., Коноплев А. В., Попов В. Е., и др.* Механизмы вертикальной миграции долгоживущих радионуклидов в почвах 30-километровой зоны ЧАЭС // *Почвоведение*. – 1990. – № 10. – С. 14–19.

10. *Вирченко Е. П., Агапкина Г. И.* Радионуклид-органические соединения в почвах зоны влияния Чернобыльской АЭС // Почвоведение. – 1993. – № 1. – С. 13–18.
11. *Горбунов Н. И.* Минералогия и коллоидная химия почв. – М.: Наука, 1974. – 313 с.
12. *Горяченкова Т. А., Казинская И. Е., Кларк С. Б., и др.* Методы изучения форм нахождения плутония в объектах окружающей среды // Радиохимия. – 2005. – Т. 47. – № 6. – С. 550–555.
13. *Горяченкова Т. А., Казинская И. Е., Лавринович Е. А., и др.* Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах // Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека : Материалы IV Международной конференции (Томск, 4–8 июня). – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. – С. 151–154.
14. *Дубасов Ю. В., Кривохатский А. С., Савоненков В. Г., и др.* Разновидности топливных частиц в выпадениях ближней зоны Чернобыльской АЭС // Радиохимия. – 1992. – № 5. – С. 102–103.
15. *Иванов Ю. И., Кашипаров В. А.* Поведение в почве радионуклидов, представленных различными компонентами выпадение аварийного выброса ЧАЭС // Радиохимия. – 1992. – № 5. – С. 112–124.
16. *Ильина О.А.* Современные материалы на основе бентонитовой глины для создания и восстановления инженерных барьеров безопасности // Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров : Труды Второй научно-практической конференции. – М.: Изд-во «Полиграф», 2020. – С. 58–61.
17. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. – М. : Мир, 1989. – 439 с.
18. *Коноплев А. В., Коноплева И. В.* Параметризация перехода ^{137}Cs из почвы в растения на основе ключевых почвенных характеристик // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1999. – Т. 39. – № 4. – С. 455–461.
19. *Коноплева И. В.* Селективная сорбция радиоцезия сорбентами на основе природных глин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16. – № 4. – С. 280–289.

20. Коноплева И. В., Забейжайлова А. А. Применение ^{137}Cs при оценке содержания вермикулита в пахотных почвах европейской части РФ // Геохимия. – 2021. – Т. 66. – № 5. – С. 450–456.
21. Коробова Е. М., Чижикова Н. П., Линник В. Г. Распределение ^{137}Cs по гранулометрическим фракциям в профиле аллювиальных почв поймы р. Ипуть и ее притока р. Булдынка (Брянская область) // Почвоведение. – 2007. – № 4. – С. 404–417.
22. Круглов С. В., Алексахин Р. М., Васильева Н. А., и др. О формировании радионуклидного состава почв в зоне аварии Чернобыльской АЭС // Почвоведение. – 1990. – № 10. – С. 26–34.
23. Круглов С. В., Куринов А. Д., Архипов Н. П. Формы нахождения радионуклидов в почвах 30-км зоны ЧАЭС и их изменение со временем // IV Международная научно-техническая конференция «Итоги 8 лет работы по ликвидации последствий аварии на ЧАЭС». Сборник докладов. – Чернобыль, 1994. – С. 243–250.
24. Кундузбаева А. Е., Кабдыракова А. М., Ларионова Н. В., и др. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах объекта «Атомное озеро» Семипалатинского испытательного полигона // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2017. – Т. 57. – № 4. – С. 399–413.
25. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682–692.
26. Ладонин Д. В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2019. – 312 с.
27. Манахов Д. В., Алёхина Е. А., Липатов Д. Н., и др. Формы нахождения ^{226}Ra и ^{232}Th в дерново-подзолисто-глеевой конкреционной почве // Вестник Московского Университета. Серия 17. Почвоведение. – 2019а. – № 3. – С. 45–52.
28. Манахов Д. В., Егорова З. Н. Формы нахождения радия-226 в подзолах северо-востока острова Сахалин в зоне влияния нефтедобывающего предприятия // Почвоведение. – 2014. – № 6. – С. 744–749.

29. Манахов Д. В., Емельянов А. М., Карпунин М. М., и др. Методы изучения форм нахождения радионуклидов в почвах // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2019b. – Т. 59. – № 4. – С. 410–418. <https://doi.org/10.1134/S0869803119040088>.
30. Минеев В. Г., Сычев В. Г., Гамзиков Г. П., и др. Агрехимия : учебник / Под ред. В. Г. Минеева. – М.: Изд-во ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова, 2017. – 853 с.
31. Моисеев, Тихомиров Ф. А., Рерих Л. А., и др. Формы соединенных радионуклидов в почвах и их трансформация // Агрехимия. – 1981. – № 1. – С. 110–113.
32. Москальчук Л. Н. Научное обоснование использования твердых отходов горных предприятий путем разработки получения и применения органоминеральных сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами : дис. ... докт. техн. наук. – Минск, 2015. – 366 с.
33. Орлов Д. С. Химия почв : учебник. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 376 с.
34. Орлов Д. С., Садовникова Л. К., Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – 340 с.
35. Павлоцкая Ф. И. Поведение плутония в почвах уральского региона // Экология. – 1997. – № 4. – С. 267–272.
36. Павлоцкая Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. – М.: Атомиздат, 1974. – 216 с.
37. Павлоцкая Ф. И. Формы нахождения и миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах : автореф. дисс. ... докт. хим. наук. – М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, 1981. – 43 с.
38. Павлоцкая Ф. И., Горяченкова Т. А. Распределение плутония по компонентам природных органических веществ и их роль в его миграции в почвах // Радиохимия. – 1987. – Т. 29. – № 1. – С. 99–106.
39. Павлоцкая Ф. И., Горяченкова Т. А., Казинская И. Е., и др. Формы нахождения и миграционное поведение Pu и Am в пойменных почвах и донных отложениях реки Енисей // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 5. – С. 471–478.

40. Павлоцкая Ф. И., Горяченкова Т. А., Мясоедов Б. Ф. Формы нахождения техногенного плутония в аэрозолях, горячих частицах и почвах // Радиохимия. – 1997. – Т. 39. № 5. – С. 464–470.
41. Павлоцкая Ф. И., Мясоедов Б. Ф. Поведение плутония в наземных биогеоценозах // Радиохимия. – 1984. – № 4. – С. 555–567.
42. Павлоцкая Ф. И., Поликарпов Г. Г. Геохимия искусственных радионуклидов // Проблемы радиогеохимии и космохимии. – М.: Наука, 1992. – С. 161–179.
43. Подворко Г. А. Закономерности миграции Cs-137 на болотных лугах в отдаленный период после аварии на Чернобыльской АЭС : дис. ... канд. биол. наук. – Обнинск, 2004. – 132 с.
44. 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 // Агрехимия. – 2007. – № 2. – С. 72–82.
45. Попова М. Б., Горяченкова Т. А., Борисов А. П., и др. Формы нахождения искусственных радионуклидов в почвах района расположения Кольской АЭС // Геохимия. – 2021. – Т. 66. – № 10. – С. 952–960.
46. Почвоведение : учеб. для ун-тов. Ч. 1. Почва и почвообразование / Под ред. В. А. Ковды, Б. Г. Розанова. – М.: Высшая школа, 1988. – 400 с.
47. Почвоведение : учеб. для ун-тов. Ч. 2. Типы почв, их география и использование / Под ред. В. А. Ковды, Б. Г. Розанова. – М. : Высшая школа, 1988. – 367 с.
48. Просяников Е. В. Взаимовлияние почв и радиоактивности в экосистемах полесья и ополья Юго-Запада России : дис. ... докт. с.-х. наук. – М., 1995. – 464 с.
49. Рачкова Н. Г., Шапошникова Л. М. Моделирование подвижности радия-226 по данным его профильного распределения в загрязненной подзолистой почве // Успехи современного естествознания. – 2021. – № 10. – С. 69–74. <https://doi.org/10.17513/use.37700>
50. Рачкова Н. Г., Шуктомова И. И. Изменение подвижности соединений урана, радия и тория в пахотном слое подзолистой почвы // Почвоведение. – 2009. – № 2. – С. 211–217.

51. Рачкова Н. Г., Шуктомова И. И. Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве. – СПб.: Наука, 2006. – 152 с.
52. Рачкова Н. Г., Шуктомова И. И., Таскаев А.И. Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория (обзор) // Почвоведение. – 2010. – № 6. – С. 698–705.
53. Рудая М. С. Особенности сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr основными почвами Белорусского Полесья : автореф. дис. ... канд. с.-х. наук. – Минск, 2003. – 21 с.
54. Санжарова Н. И., Белова Н. В., Андреева Н. В. Эволюция представлений о подвижности ^{137}Cs в системе почва-растение и роли калия в этих процессах // Агрехимия. – 2014. – № 5. – С. 79–93.
55. Санжарова Н. И., Гешель И. В., Крыленкин Д. В., и др. Современное состояние исследований поведения ^{90}Sr в системе почва-сельскохозяйственные растения (обзор) // Радиационная биология. Радиозкология. – 2019. – Т. 59. – № 6. – С. 643–655. <https://doi.org/10.1134/S0869803119060109>.
56. Санжарова Н. И., Сысоева А. А., Исамов Н. Н., и др. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению // Российский Химический Журнал. – 2005. – Т. XLIX. – № 3. – С. 26–34.
57. Санжарова Н. И., Фесенко С. В., Анисимов В. С., и др. Динамика поведения радионуклидов в почвах и системе почва-растение на территориях с различными характеристиками радиоактивных выпадений // Радиозкологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС: биологические эффекты, миграция, реабилитация загрязненных территорий. – М.: РАН, 2018а. – С. 115–136.
58. Санжарова Н. И., Фесенко С. В., Анисимов В.С., и др. Экспериментальные исследования и моделирование поведения ^{137}Cs в луговых экосистемах // Радиозкологические последствия аварии на Чернобыльской АЭС: биологические эффекты, миграция, реабилитация загрязненных территорий. – М.: РАН, 2018б. – С. 168–187.
59. Сельскохозяйственная радиозкология / Под ред. Р. М. Алексина, Н.А. Корнеева – М. : Экология, 1992. – 400 с.

60. *Скрябина О. А.* Минералогический состав почв и почвообразующих пород : учебное пособие. – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2010. – 120 с.
61. *Соколова Т. А., Дронова Т. Я., Толпеишта И. И.* Глинистые минералы в почвах : учебное пособие. – Тула: Гриф и К., 2005. – 336 с.
62. *Тимофеев-Ресовский Н. В., Тутлянова А. А., Тимофеева Н. А., и др.* Поведение радиоактивных изотопов в системе почва-раствор // Радиоактивность почв и методы ее определения. – М., 1966. – С. 46–80.
63. *Тутаева Н. А.* Ядерная геохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.
64. *Трофимов С. Я., Соколова Т. А., Дронова Т. Я., и др.* Минеральные компоненты почв : учебное пособие по некоторым главам курса химии почв. – Тула: Гриф и К., 2007. – 104 с.
65. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Под ред. Р. М. Алексахина. – М.: Наука, 1990. – 368 с.
66. *Шуктомова И. И., Рачкова Н. Г.* Исследования миграции радионуклидов в компонентах экосистем (1975–2010 гг.) // Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН. – 2011. – № 4–5 (162–163). – С. 10–11.
67. *Щеглов А. И., Цветнова О. Б., Манахов Д. В., и др.* Формы соединений ^{137}Cs в почвах лесных экосистем загрязненных территорий брянского полесья в отдаленный период после чернобыльских выпадений // Проблемы агрохимии и экологии. – 2021. – № 3–4. – С. 61–68.
68. *Agapkina G. I., Tikhomirov F. A., Shcheglov A. I., et al.* Association of Chernobyl-derived $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr and ^{137}Cs with organic matter in the soil solution // J. Environ. Radioact. – 1995. – V. 29. – No 3. – P. 257–269.
69. *Filgueiras A. V., Lavilla I., Bendicho C.* Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples // J. Environ. Monit. – 2002. – V. 4. – No 6. – P. 823–857.
70. Live Chart of Nuclides // International Atomic Energy Agency - Nuclear Data Section. 2023 [Электронный ресурс]. URL:

<https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
(дата обращения: 12.09.2023).

71. *Shcheglov A. I., Tsvetnova O. B., Klyashtorin A. L.* Biogeochemical Migration of Technogenic Radionuclides in Forest Ecosystems. – Moscow: Nauka, 2001. – 235 pp.
72. *Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* – 1979. – V. 51. – No 7. – P. 844–851.

Reviewers:

D.V. Ladonin – Doctor of Biological Sciences, Professor of the Department of Soil Chemistry, Faculty of Soil Science, Lomonosov Moscow State University;

N.V. Kuzmenkova – Candidate of Geographical Sciences, Senior Researcher of the Department of Radiochemistry, Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University

G.I. Agapkina, D.V. Manakhov, A.I. Shcheglov

Radionuclide Speciation in Soil: A textbook for students of the Soil Science Faculty of Lomonosov Moscow State University / G.I. Agapkina, D.V. Manakhov, A.I. Shcheglov. – Moscow: MAKS Press, 2025. – 128 p.: ill.

ISBN 978-5-317-07415-9

<https://doi.org/10.29003/m4700.978-5-317-07415-9>

This textbook provides an overview of radionuclide speciation and sequential extraction methods for assessment of radionuclides fractionation bonded with different soil components. The data on the influence of environmental factors on radionuclide speciation in contaminated soils is presented. It has been demonstrated that experimental details of radionuclide speciation provide the basis for estimates and projections of their mobility in soils, availability for plants and grounds for recommendations on restoration of contaminated areas.

Key words: Radioecology, soil, artificial and natural radionuclides, sequential extraction, bioavailability, geochemical migration.

The publication is carried out in the author's edition

Учебное издание

АГАПКИНА Галина Ивановна
МАНАХОВ Дмитрий Валентинович
ЩЕГЛОВ Алексей Иванович

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВЕ

Учебное пособие
для студентов факультета почвоведения МГУ

Издательство «МАКС Пресс». Главный редактор: *Е.М. Бугачева*
Обложка: *А.В. Кононова*

Отпечатано с готового оригинал-макета

Подписано в печать 27.06.2025 г.
Формат 60x90 1/16. Усл. печ. л. 8,0. Тираж 50 экз. Заказ 083.

Издательство ООО «МАКС Пресс» Лицензия ИД N 00510 от 01.12.99 г.

119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы,
МГУ им. М.В. Ломоносова, 2-й учебный корпус, 527 к.
Тел. 8(495)939-3890/91. Тел./Факс 8(495)939-3891.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленных материалов в ООО «Фотоэксперт»
109316, г. Москва, Волгоградский проспект, д. 42,
корп. 5, эт. 1, пом. 1, ком. 6.3-23Н

В настоящем пособии рассмотрены физико-химические формы радионуклидов и методы последовательной экстракции для оценки их относительного содержания в компонентах почвы. Приводятся данные о влиянии экологических факторов на физико-химические формы радионуклидов в загрязненных почвах. Показано, что количественные показатели форм соединений радионуклидов служат для оценки и прогноза их подвижности в почве и доступности для растений, а также для обоснования рекомендаций по реабилитации загрязненных территорий.