

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am И ПРИРОДНОГО $^{230,232}\text{Th}$ ПО ФРАКЦИЯМ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВ ЗОНЫ ОТЧУЖДЕНИЯ ЧАЭС

А. А. Одинцов ¹, А. Д. Саженьюк ²

¹ Межотраслевой научно-технический центр «Укрытие» НАН Украины, Чернобыль

² Институт ядерных исследований НАН Украины, Киев

Представлены экспериментальные данные распределения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am «чернобыльских» выпадений и природного $^{230,232}\text{Th}$ по фракциям гуминовых и фульвокислот дерново-подзолистой песчаной, дерново-луговой и торфяной почв, отобранных в зоне отчуждения ЧАЭС. Фракционирование органического вещества производили по методу Тюрина. Показано, что в зависимости от типа почвы 15 – 45 % ^{241}Am переходит в растворимое состояние с фракциями фульвокислот. Во всех изученных типах почв 30 – 40 % $^{239+240}\text{Pu}$ приурочено к фракциям гуминовых кислот. Распределение по фракциям органического вещества природного $^{230,232}\text{Th}$ и техногенного $^{239+240}\text{Pu}$ с учетом ошибок определения идентично.

Введение

Почва является основным депо радионуклидов, выпавших на подстилающую поверхность в результате аварии на ЧАЭС. Органическое вещество почвы играет важную роль в иммобилизации радионуклидов. Взаимодействие радионуклидов с природным органическим веществом почвы является объектом ряда исследований [1 - 8]. В основном они посвящены изучению связи с органическим веществом почвы ^{137}Cs [1 - 4] и ^{90}Sr [1]. Распределение по фракциям органического вещества почвы плутония и америция глобальных выпадений и загрязнений, образовавшихся в результате переработки отработавшего ядерного топлива и модельных экспериментов, изучено ранее [6 - 8]. В настоящее время о взаимодействии плутония и америция «чернобыльских» выпадений с почвенным органическим веществом имеется очень мало информации. Исследование ассоциации ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am «чернобыльских» выпадений с органическим веществом почвенного раствора верхних горизонтов лесной почвы показало, что плутоний и америций в основном ассоциирован с высокомолекулярными фракциями (молекулярный вес > 2000), ^{90}Sr связан с низкомолекулярными фракциями и неорганическими соединениями почвенного раствора [5].

Фракционирование органического вещества почвы производят последовательной обработкой навесок почвы различными неорганическими и органическими реагентами. При непосредственной обработке почвы щелочью можно ожидать перехода в раствор различных веществ: свободных, не насыщенных основаниями гуминовых кислот, образующих с щелочью растворимые соли; растворимых солей гумусовых кислот; части фульвокислот, связанных с полуторными окислами; гумусовых кислот, получающихся в результате гидролиза (омыления) полимерных комплексов, образованных по типу сложных эфиров [1, 9, 10].

Задачей настоящей работы является изучение распределения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am «чернобыльских» выпадений и природного $^{230,232}\text{Th}$ по двум основным группам гумусовых кислот: гуминовых и фульвокислот.

Материалы и методы

Пробы различных типов почвы были отобраны на паспортизированных полигонах 30-километровой зоны ЧАЭС по северо-западному и северному следам радиоактивных выпадений на расстоянии 6 – 14 км от ЧАЭС.

Выделение гуминовых и фульвокислот из почвы проводили обработкой в течение 3 ч навесок воздушно-сухой почвы раствором свежеприготовленного 0,1 моль/л NaOH, не содержащим CO_2 при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 20 согласно методикам, описанным в [9, 10]. Для разделения гуминовых и фульвокислот жидкую фазу, после отделения от твердого остатка, подкисляли до pH 1,5 – 2,0 при температуре 60 °С и коагуляции в течение 20 ч, при этом гуминовые кислоты выпадали в осадок, а фульвокислоты оставались в растворе. Осадок гуминовых кислот отделяли от раствора центрифугированием. В выделенных фракциях органического вещества почвы и твердом остатке определяли содержание радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и природного $^{228,230,232}\text{Th}$.

Содержание ^{137}Cs в навесках почвы, растворах органических кислот и твердом остатке почв измеряли на гамма-спектрометрической установке на базе полупроводникового детектора серии GMX-30190 (эффективность 32,5 %, разрешение 1,89 кэВ на линии 1,33 МэВ) фирмы ORTEC.

Радиохимическое определение содержания радионуклидов «чернобыльских» выпадений ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в растворах и навесках почвы производили по методике [11]. Для определения изотопов природного тория радиохимическая методика определения стронция, плутония и америция была модифицирована с целью определения ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am и природного $^{228,230,232}\text{Th}$ из одной навески почвы или пробы органического вещества. Природный торий концентрировали совместно с плутонием и америцием и выделяли без носителя на анионообменной колонке с анионитом АВ-17. Источники для альфа-спектрометрических измерений активности природного тория готовили электроосаждением изотопов тория на диски полированной нержавеющей стали из раствора сульфата аммония с pH 2,2. На рис. 1 представлен фрагмент типичного альфа-спектра источника, содержащего изотопы природного тория, с альфа-излучающими продуктами распада, выделенного из фракции гуминовых кислот дерново-луговой почвы.

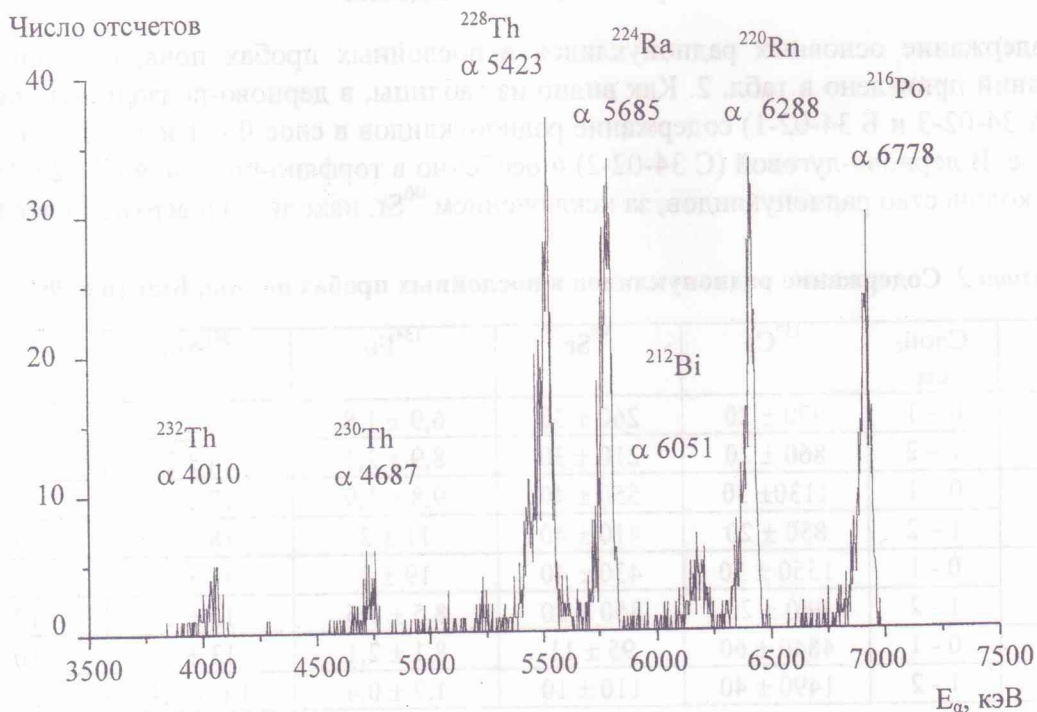


Рис. 1. Фрагмент типичного альфа-спектра природного тория, выделенного из фракции гуминовых кислот.

Активность альфа-излучающих радионуклидов плутония, америция и тория измеряли на восьмиканальном альфа-спектрометре ОСТЕТЕ РС фирмы ORTEC с полупроводниковым кремниевым детектором серии ULTRA с эффективностью регистрации >25 %. Собственный фон для области энергий выше 3 МэВ не более 1 имп./ч, энергетическое разрешение 19 кэВ на линии 5486 кэВ (²⁴¹Am). Радиометрическое определение ⁹⁰Sr, после радиохимического выделения, производили с помощью бета-радиометра ROBOTRON 20046.

Агрохимические свойства почв определяли по общеизвестным методикам [12], результаты определений представлены в табл. 1. Отобранные почвы относятся к подзолистым, дерново-луговым и торфяно-болотным типам почв. Как видно из таблицы, исследуемые почвы кислые, рН водной вытяжки находится в пределах 4,8 - 5,5. В зависимости от типа почвы содержание органического вещества изменяется от 1 - 5 % - песчаные почвы (А 34-02-3, Б 34-02-1) до 60 - 65 % - торфяно-болотная почва (Д 02-07).

Таблица 1. Некоторые агрохимические свойства почв

Почва (шифр пробы)	Слой, см	рН (H ₂ O)	С орг., %	Н гидр., мг-экв Н ⁺ /100 г почвы	Са ²⁺ обм., мг-экв./100 г почвы	Потери при прокаливании, %
Дерново-слабоподзолистая песчаная (А 34-02-3)	0 - 1	4,8	1,3	4,6	0,86	2,9
	1 - 2	4,9	0,8	4,1	0,56	1,7
Дерново-подзолистая песчаная (Б 34-02-1)	0 - 1	4,7	4,8	6,3	2,2	11
	1 - 2	5,1	2,7	4,9	1,8	6,8
Дерново-луговая супесчаная (С 34-02-2)	0 - 1	5,3	20	15	11	25
	1 - 2	4,8	15	13	8,8	21
Торфяник низинный среднемощный (Д 02-07)	0 - 1	5,5	64	н.о.	н.о.*	76
	1 - 2	5,4	63	н.о.	н.о.*	78

* н.о. – не определяли

Результаты и обсуждения

Содержание основных радионуклидов в послойных пробах почв, отобранных для исследований приведено в табл. 2. Как видно из таблицы, в дерново-подзолистых песчаных почвах (А 34-02-3 и Б 34-02-1) содержание радионуклидов в слое 0 - 1 и 1 - 2 см примерно одинаковое. В дерново-луговой (С 34-02-2) и особенно в торфяно-болотной (Д 02-07) почвах основное количество радионуклидов, за исключением ⁹⁰Sr, находится в верхнем слое 0 - 1 см.

Таблица 2. Содержание радионуклидов в послойных пробах почвы, Бк/г (на 1999 г.)

Шифр пробы	Слой, см	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu
А 34-02-3	0 - 1	970 ± 20	260 ± 30	6,9 ± 1,8	12 ± 1	9,9 ± 0,8
	1 - 2	860 ± 20	210 ± 30	8,9 ± 2,1	14 ± 2	12 ± 1
Б 34-02-1	0 - 1	1130 ± 30	550 ± 40	9,8 ± 1,9	17 ± 2	14 ± 2
	1 - 2	850 ± 20	410 ± 40	11 ± 2	18 ± 2	13 ± 1
С 34-02-2	0 - 1	1550 ± 30	430 ± 40	19 ± 2	31 ± 4	25 ± 2
	1 - 2	660 ± 20	350 ± 30	8,5 ± 1,5	15 ± 1	12 ± 1
Д 02-07	0 - 1	4840 ± 60	95 ± 11	8,1 ± 2,1	13 ± 2	10 ± 1
	1 - 2	1490 ± 40	110 ± 10	1,7 ± 0,4	1,6 ± 0,4	1,3 ± 0,2

В табл. 3 показана степень перехода в растворимое состояние радионуклидов при обработке навесок почвы раствором 0,1 моль/л NaOH. Независимо от типа почвы в щелочную вытяжку переходит не более 1 - 6 % ¹³⁷Cs. При растворении гуминовых кислот

дерново-подзолистых песчаных и торфяно-болотных почв в раствор переходит 17 – 20 и 30 % ^{90}Sr соответственно. Для исследованных проб почвы определено, что в условиях эксперимента в растворимое состояние переходит 30 – 50 % $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am . Растворение плутония в щелочных растворах возможно за счет образования карбонатных комплексов, однако, как отмечалось выше, исследуемые почвы кислые, т.е. содержание карбонатов в них незначительно, и в эксперименте использовался раствор свежеприготовленного 0,1 моль/л NaOH, не содержащего CO_2 . Можно сделать вывод, что в раствор переходят радионуклиды плутония и америция, связанные с растворимыми в щелочном растворе гуминовыми кислотами. Из проб дерново-подзолистой и дерново-луговой почв в раствор переходит 38 – 46 % природного $^{230,232}\text{Th}$. Следует отметить, что для пробы дерново-луговой почвы С 34-02-2 наблюдается наименьший переход $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в растворимое состояние, в то время как природный торий растворяется одинаково в пробах Б 34-02-1 и С 34-02-2. Это можно объяснить тем, что в пробе почвы С 34-02-2 большая часть радионуклидов находится в составе «горячих» топливных частиц.

Таблица 3. Содержание радионуклидов в вытяжке 0,1 моль/л NaOH, % от валового содержания в почве

Шифр пробы	Слой см	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{230,232}\text{Th}$
А 34-02-3	0 – 1	$2,9 \pm 0,5$	21 ± 3	47 ± 4	50 ± 3	н.о.
	1 – 2	$4,8 \pm 0,9$	18 ± 2	49 ± 3	46 ± 2	н.о.
Б 34-02-1	0 – 1	$4,7 \pm 0,6$	17 ± 2	41 ± 4	45 ± 3	38 ± 4
	1 – 2	$3,9 \pm 0,6$	19 ± 3	43 ± 4	47 ± 4	41 ± 6
С 34-02-2	0 – 1	$4,3 \pm 0,5$	20 ± 2	32 ± 2	36 ± 4	43 ± 7
	1 – 2	$5,5 \pm 0,6$	19 ± 2	27 ± 3	32 ± 3	46 ± 6
Д 02-07	0 – 1	$0,78 \pm 0,21$	31 ± 4	39 ± 4	49 ± 4	н.о.*
	1 – 2	$1,2 \pm 0,2$	30 ± 5	43 ± 5	43 ± 5	н.о.*

* н.о. – не определяли

Распределение радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am «чернобыльских» выпадений и природного $^{230,232}\text{Th}$ по фракциям гуминовых и фульвокислот показано на рис. 2. Как видно из рисунка, ^{90}Sr независимо от типа почвы связан с фульвокислотами; ^{241}Am в дерново-подзолистой и дерново-луговой почвах ассоциирован в основном с фульвокислотами, в то время как в торфяной почве 14 % связано с фульвокислотами и 27 % с гуминовыми кислотами. Для всех исследованных почв основное количество $^{239+240}\text{Pu}$ и $^{230,232}\text{Th}$ связано с гуминовыми кислотами, хотя в песчаных типах почв 7 – 8 % $^{239+240}\text{Pu}$ и 10 – 12 % $^{230,232}\text{Th}$ находятся в составе соединений, связанных с фульвокислотами. Хорошо известно, что химическое поведение четырехвалентного плутония и тория аналогично. Можно предположить, что природный торий является не изотопным носителем микроколичеств плутония глобальных и техногенных радиоактивных выпадений. Одинаковое распределение $^{239+240}\text{Pu}$ «чернобыльских» выпадений и природного $^{230,232}\text{Th}$ по фракциям гуминовых и фульвокислот говорит о том, что основную роль на поведение радионуклидов в почве играют их химические свойства, а не природа поступления в почву.

Ассоциация радионуклидов с разными группами органического вещества почвы может играть важную роль в их мобилизации и иммобилизации, вертикальной миграции и доступности для биологического поглощения растительностью. Полученные данные позволяют объяснить наблюдаемые вертикальные распределения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в почвах. Так, преобладающий медленный перенос представляет собой миграцию радионуклидов в виде тонкодисперсных частиц при промывании почв

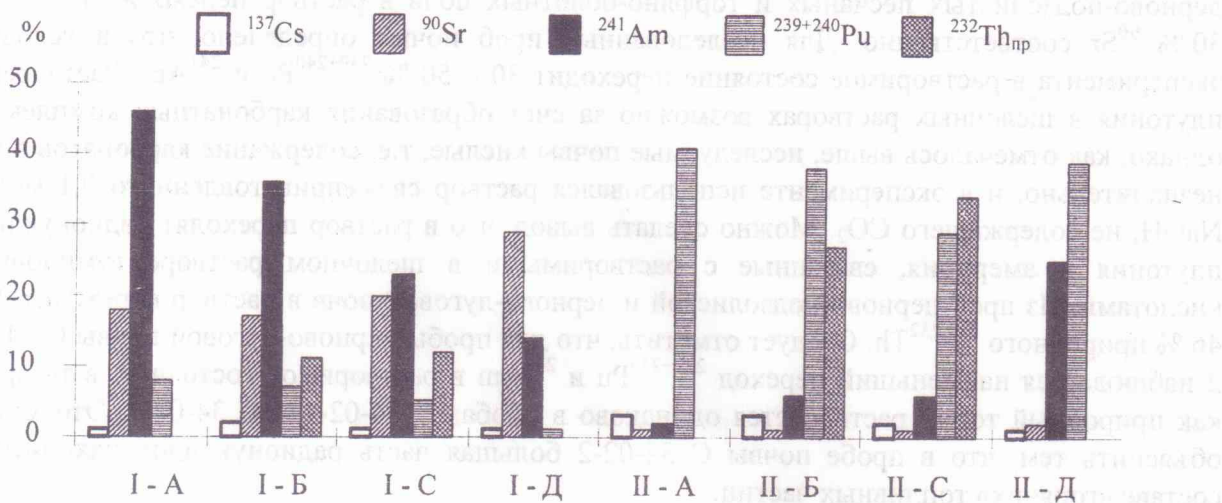


Рис. 2. Распределение радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am и природного тория по фракциям органического вещества почвы (А – дерново-слабоподзолистая песчаная, Б – дерново-подзолистая песчаная, С – дерново-луговая, Д – торфяная). I - фульвокислоты, II - гуминовые кислоты.

атмосферными осадками. В них радионуклиды преимущественно находятся в составе гуминовых кислот, гуматов и гидроксидов железа и алюминия. Быстрый перенос обусловлен миграцией растворимых комплексных соединений с низкомолекулярными и фульвокислотами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. - М.: Атомиздат, 1974. - 214 с.
2. Кривохатский А.С., Смирнова Е.А., Авдеев В.А., Трифонов В.А. Формы нахождения радионуклидов в пробах, отобранных в 30-километровой зоне ЧАЭС // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, № 1. – С. 71 – 75.
3. Поникарова Т.М., Ефимов В.Н., Дричко В.Ф., Рябцева М.Е. Роль органического вещества и минеральной части торфов в сорбции радиоцезия // Почвоведение. – 1995. - № 9. – С. 1096 – 1100.
4. Йохансон К. Й., Долгилевич М. И. Аккумуляция и распределение ¹³⁷Cs в органическом веществе почвы в процессе разложения лесного опада // Докл. НАН Украины. – 2000. - № 12. – С. 204 – 208.
5. Agarikina G.I., Tikhomirov F. A., Shcheglov A.I. et.al. Association of Chernobyl-derived ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs with organic matter in the soil solution // J. Environ. Radioactivity. – 1995. – Vol. 29, No 3. – P. 257 – 269.
6. Yamamoto M., Komura M., Sakanoue M. Distribution and characteristics of plutonium and americium in soil // Environmental migration of long-lived radionuclides. – Vienna: IAEA, 1982. – P. 481 – 488.
7. Livens F.R., Singleton D.L. Plutonium and americium in soil organic matter // J. Environ. Radioactivity. – 1991. – Vol. 13. – P. 323 – 339.
8. Goryachenkova T.A., Pavlotskaya F.I., Myasoedov B.F. Forms of occurrence of plutonium in soils // J. Radioanal. Nucl. Chem. Art. – 1991. – Vol. 147, No. 1. – P. 153 – 157.
9. Турин И.В. Вопросы генезиса и плодородия почв. – М.: Наука, 1966. - 287 с.
10. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование. – Л.: Наука, 1980. - 222 с.
11. Агеев В.А., Ключников А.А., Одинцов А.А. и др. Способ определения содержания плутония, продуктов деления урана и трансурановых элементов в окружающей среде. - А.с. SU № 1701047, МКИ G21G4/04. - 1991.
12. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. - М.: Изд-во МГУ, 1970. – 479 с.

РОЗПОДІЛ ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am І ПРИРОДНОГО $^{230,232}\text{Th}$ ПО ФРАКЦІЯХ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ ҐРУНТІВ ЗОНИ ВІДЧУЖЕННЯ ЧАЕС

О. О. Одінцов, А. Д. Сажениук

Наведено експериментальні дані розподілу радіонуклідів ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am "чорнобильських" випадів і природного $^{230,232}\text{Th}$ по фракціях гумінових та фульвокислот дерново-підзолистого піщаного, дерново-лугового та торф'яного ґрунтів, відібраних у зоні відчуження ЧАЕС. Поділ органічних сполук ґрунтів проводили за методом Тюріна. Показано, що залежно від типу ґрунту 15 – 45 % ^{241}Am переходить у розчин з фракціями фульвокислот. У всіх наведених типах ґрунтів 30 – 40 % $^{239+240}\text{Pu}$ виділяється з фракцією гумінових кислот. Розподіл по фракціях органічної речовини природного $^{230,232}\text{Th}$ і техногенного $^{239+240}\text{Pu}$ з урахуванням помилок визначення ідентичний.

DISTRIBUTION OF ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am AND $^{230,232}\text{Th}$ ON THE FRACTIONS OF NATURAL ORGANIC SPECIES SOILS OF ChNPP ALIENATION ZONE

A. A. Odintsov, A. D. Sajeniouk

The experimental data determination of distribution ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am "Chernobyl" releases and $^{230,232}\text{Th}$ on the fraction of humic and fulvic acids sandy-podsolic, meadow and peaty soils taken in the exclusive zone ChNPP are presents. Soils organic matter was isolated by conventional alkali extraction (Turin's method). It was shown that, with depending of soils types 15 – 45 % ^{241}Am associate with fulvic acids. In all investigated types of soils 30 – 40 % $^{239+240}\text{Pu}$ connects with humic acids, as strong complexes. The distribution of environmental $^{230,232}\text{Th}$ and artificial $^{239+240}\text{Pu}$ on the fraction natural organic species is the same.

Поступила в редакцию 07.02.03,
после доработки – 27.06.03.