АКАДЕМИЯ НАУК СССР

РАДИОАКТИВНОСТЬ ПОЧВ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО · НАУКА ·

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ВСЕСОЮЗНОЕ ОБЩЕСТВО ПОЧВОВЕДОВ

РАДИОАКТИВНОСТЬ ПОЧВ И МЕТОДЫ ЕЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»
Москва 1966

УДК 550.35+632.118.3

Редакционная коллегия:

И. Н. АНТИПОВ-КАРАТАЕВ (ответственный редактор)

В. И. БАРАНОВ и Ю. А. ПОЛЯКОВ

4-3-6
1129-66

ПРЕДИСЛОВИЕ

Проблема радиоактивности почв не только представляет научный интерес, но и имеет большое практическое значение. Важность этой проблемы неоднократно подчеркивали В. И. Вернадский, А. П. Виноградов и другие исследователи. Особенно возросло научное значение этой проблемы с того времени, когда были открыты явления искусственной радиоактивности и пути освобождения и использования атомной энергии в мирных и военных целях. Хорошо известно, что именно с этого времени были впервые обнаружены в почвах нашей планеты радиоактивные элементы Sr^{90}, Cs^{137}, $Ce^{144}+Pr^{144}$, Sb^{125}, $Ru^{106}+Rh^{106}$, $Zr^{95}+Nb^{95}$ и другие, изучением которых вплоть до недавнего времени почвенная химия не занималась. Эти элементы являются источниками искусственной радиоактивности почв.

Среди перечисленных элементов наиболее важную роль в биотическом цикле играют радиоактивные изотопы Sr^{90} и Cs^{137}. Поэтому во всех исследовательских центрах мира в самых разнообразных аспектах изучаются вопросы накопления и поведения Sr^{90} и Cs^{137} в почвах и их поступление в растительные и животные организмы.

За последние годы в почвоведении выполнены интересные исследования по вопросам определения возраста почв, изучения миграции химических элементов и некоторым другим вопросам, касающиеся проблемы формирования и генезиса почв. Эти исследования стали возможны лишь потому, что в качестве индикаторов были использованы радиоактивные элементы уранового и ториевого рядов и продукты их распада (Th^{230}, Ra^{226}, Ra^{228} Th^{228}, Rn^{220}, Rn^{222}).

В настоящее время при изучении любых процессов и явлений необходимо исходить из того положения, что в почвах могут существовать и действительно существуют не только стабильные, но и естественные радиоактивные элементы, а также продукты ядерного деления, которые поступают в почву в результате радиоактивных выпадений и образуют, как уже указывалось, источники искусственной радиоактивности почв.

Предлагаемый сборник имеет комплексный характер. В нем рассматриваются процессы кумулятивного накопления радионуклидов в почвах и подстилающих породах за счет радиоактивных выпадений; поведение радионуклидов в системе почва — раствор — растение; потенциальная опасность загрязнения сельскохозяйственных культур радионуклидами, а также влияние водного фактора и некоторых химических агентов на поведение радионуклидов в почвах. Существенное место отводится рассмотрению источников естественной радиоактивности почв и описанию закономерностей распределения радиоэлементов по профилю почв.

Кроме того, в сборнике рассматриваются γ-спектрометрические и радиометрические методы определения малых количеств радионуклидов в почвах.

Необходимо отметить, что систематизация материалов и их обобщение в таком плане оказались возможными лишь потому, что в составлении сборника участвовало несколько исследовательских центров Советского Союза, занимающихся радиационными исследованиями. Тем не менее, ввиду большой сложности рассматриваемых явлений и недостаточно еще установившейся терминологии, в сборнике, естественно, могут оказаться некоторые недостатки и упущения. Редакция просит сообщить о них по адресу: Москва, Пыжевский пер., 7. Почвенный институт им. В. В. Докучаева.

Глава I

РАДИОАКТИВНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ, ФОРМЫ Sr^{90}, НАКОПЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЧВАХ

РАДИОАКТИВНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ И ПОЧВЫ

Ю. А. Поляков

В настоящее время большое внимание уделяется изучению радиоактивности, образующейся в результате ядерных взрывов.

Из литературных источников (Radiation Safety and Major Activities in the Atomic Energy Programs, 1957) хорошо известно, что при ядерных взрывах образуется примерно 60 различных радиоактивных веществ (продуктов деления), включающих около 35 элементов таблицы Менделеева. Большинство этих веществ распадается, в результате чего образуются новые изотопы с периодом полураспада от нескольких долей секунды до многих лет.

Из огромного конгломерата радиоактивных продуктов, образующихся в результате ядерного взрыва, наиболее важную роль в биотическом цикле играют долгоживущие радиоактивные изотопы Sr^{90}, Cs^{137} и C^{14}. Для изучения продуктов деления во многих странах мира было проведено несколько сот тысяч измерений радиоактивности почв, воды, воздуха, а также большого количества различных объектов растительного и животного мира.

Особый интерес проявляется к проблеме образования, глобального распределения и выпадения радиоактивного изотопа Sr^{90}, что объясняется его сравнительно высоким выходом при ядерном взрыве, большим периодом полураспада (28 лет), значительной химической активностью и химическим сходством с биогенным элементом — кальцием (Гедройц, 1930).

На основании исследований, результаты которых были опубликованы в Советском Союзе, а также в других странах, можно считать установленным, что глобальные радиоактивные выпадения из верхних слоев атмосферы происходят главным образом с атмосферными осадками. Теоретические расчеты явлений диффузии, сделанные Либби (Libby, 1958), показывают, что сцепление радиоактивных частиц и дождевых капель обусловлено соударением этих частиц с молекулами воды и воздуха. Частицы

радиоактивных выпадений как бы «прилипают» к каплям воды и вместе с этими каплями выпадают на поверхность земли. Этот механизм захвата радиоактивных частиц в известной мере определяет и время их пребывания в тропосфере. Дело в том, что радиоактивные частицы имеют чрезвычайно малые размеры. Поэтому сила тяжести не может играть существенной роли при их выпадении. В этом случае радиоактивные вещества доставляются на поверхность земли лишь путем «вымывания» их из атомного облака дождевыми каплями. Таким образом, время, которое требуется для вымывания радиоактивных веществ дождевыми каплями, является временем пребывания их в атмосфере (Libby, 1958).

ВРЕМЯ ПРЕБЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В СТРАТОСФЕРЕ И МЕХАНИЗМ ИХ ПЕРЕНОСА

Самую надежную информацию о времени очистки стратосферного резервуара от осколков могут дать непосредственные заборы из стратосферы продуктов деления в течение длительного времени в большом интервале широт. Исходя из таких данных (ограниченных как по количеству, так и по высоте отбора проб), ученые США пришли к заключению, что время пребывания продуктов деления в стратосфере зависит от географической широты полигона, где проводятся испытания. Мартелл (Martell, 1959; Martell, Drevinsky, 1960) выдвинул теорию, согласно которой радиоактивные частицы, инжектированные в полярных широтах, находятся в стратосфере примерно 1 год, в то время как осколки, попавшие в стратосферу в экваториальных широтах, остаются там около 3 лет.

Либби (Libby, 1959) привел экспериментальные доказательства, подтверждающие эту теорию. В 1958 г. были проведены мощные серии испытаний в США (тропический район) и в СССР (высокие широты). Разница во времени испытаний позволила довольно надежно определить принадлежность продуктов деления к той или другой серии. Наблюдая за концентрацией осколков в стратосфере при помощи стратостатов, Либби пришел к заключению, что время нахождения в стратосфере осколков от полярных взрывов составляет меньше года, а от взрывов на экваторе — 4—5 лет.

Эти экспериментальные данные не охватывают верхних слоев стратосферы и мезосферу. Вполне очевидно, что время пребывания продуктов деления в стратосфере должно зависеть от высоты проводившихся взрывов. Видимо, верхним пределом продолжительности пребывания аэрозолей в стратосфере следует считать 10 лет.

Таким образом, радиоактивные выпадения по всему земному шару из стратосферы опускаются довольно медленно. На высоте

ниже 30 *км* гравитационное осаждение осколков может играть важную роль только в течение первых одного-двух месяцев после инжектирования. Для высот выше 30 *км* этот вид осаждения может происходить быстрее вследствие малой плотности воздуха. Что касается диффузии как механизма переноса радиоактивных продуктов деления в стратосфере, то ее скорость очень мала из-за тепловой стабильности стратосферы.

Единственным существенным механизмом, ответственным за перенос осколков в стратосфере, является адвекция — движение масс воздуха. Это движение достигает больших скоростей и имеет строго выраженное зональное направление. Продукты деления обходят вокруг земного шара в течение нескольких дней или недель.

В результате многолетних наблюдений за концентрацией и выпадением радиоактивных осколков были отмечены следующие закономерности:

1. В выпадениях наблюдается широтный эффект. Он сводится к тому, что максимальные выпадения приходятся на 40-е широты северного и южного полушария, а минимум лежит в районе экватора (Alexander, 1959; Hvinden, 1961; Лавренчик и др., 1962).

2. Выпадения имеют сезонный характер с ясно выраженным максимумом, приходящимся на конец весны — начало лета (Hvinden, 1961; Miyake a. o., 1961; Kuroda a. o., 1960; Шубко, 1959; Шубко, Курчатов, 1962; Шубко, Еремичева, 1963).

3. Основная масса продуктов деления находится в так называемом стратосферном резервуаре с максимумом на высоте около 23 *км*.

Чтобы объяснить указанные закономерности, по-видимому, следует прежде всего разобраться в механизме стратосферного переноса радиоактивных аэрозолей — главного источника, питающего тропосферу. Однако до настоящего времени остается недостаточно изученным вопрос относительно меридионального переноса воздушных масс в стратосфере. Имеется ряд моделей, в которых делается попытка объяснить такой перенос воздушных масс (а следовательно, и продуктов деления) в стратосфере.

Модель Брюэра. Махта и Лист (Machta, List, 1959), а также Стюарт (Stewart, 1960) сделали первую попытку объяснить механизм стратосферного переноса. Их объяснение основывается на модели, которую предложил Брюэр (Brewer, 1949) для объяснения распределения в стратосфере паров воды и озона. Получив из опытных данных результаты малой влажности нижней стратосферы над Англией, они высказали предположение о наличии меридионального переноса воздушных масс в нижней стратосфере от экваториальной зоны к околополярным районам. Основываясь на этой модели, они предполагают, что, кроме

быстрого зонального движения воздуха, существует медленная меридиональная циркуляция тропосферного воздуха. Этот воздух нагревается в тропических районах и переходит в стратосферу, где на высотах порядка 30 *км* он движется в направлении к полюсам, затем опускается и снова входит в тропосферу в начале весны в районах 30-х градусов широт. Эта модель согласуется с такими экспериментальными данными, как сезонный ход выпадений на поверхность земли, а также объясняет максимум выпадений в районах 35—40° северной и южной широт. Однако, когда были поставлены опыты по непосредственному забору аэрозолей из стратосферы вплоть до 30 *км*, т. е. были использованы радиоактивные индикаторы, то появился ряд изменений в модели Брюэра — Добсона.

Модель Спара — Фили. Когда продукты деления ядерных взрывов, проведенных в полярных широтах, были обнаружены в районе экватора, то было поставлено под сомнение постулированное в модели Брэюра — Добсона однонаправленное движение к полюсам. Для объяснения этих данных Спар и Фили (Spar, 1958; Feely, 1960) высказали предположение о существовании макродиффузионного обмена. Фактически эта модель может быть связана с двумя явлениями, одно из которых диффузия, а второе состоит в том, что зональные ветры не являются строго зональными, а имеют извилистое направление движения, причем этот эффект проявляется больше в умеренных и особенно в полярных широтах, чем в широтах, близких к экватору.

ПЕРЕНОС АЭРОЗОЛЕЙ ИЗ СТРАТОСФЕРЫ В ТРОПОСФЕРУ

До настоящего времени не установлен точный механизм перехода мельчайших частиц из стратосферы в тропосферу. Решающую роль в этом, по-видимому, играют характеристики тропопаузы, которую нельзя рассматривать как поверхность, предотвращающую обмен воздуха. Существует ряд факторов, благодаря которым становится возможным обмен воздушных масс между стратосферой и тропосферой.

1. Через тропопаузу может происходить массовое движение воздуха в местах пересечения из энтропных поверхностей (отсутствует граница раздела между тропосферой и стратосферой по измерениям температуры и давления). На возможность переноса аэрозолей в таких районах впервые указал Стейли (Staley, 1960).

2. Гравитационное осаждение продуктов деления.

Этот механизм может давать ощутимый вклад только в случае свежих осколков. С увеличением их возраста роль гравитации резко уменьшается.

3. Через тропопаузу может происходить диффузия, однако она не может иметь большого значения.

4. Крупные атмосферные возмущения (глубокие циклоны или антициклоны) приводят к значительным вертикальным переносам воздуха. При этом воздух из нижних слоев стратосферы может проникать в нижние слои тропосферы. Мияке с соавторами (Miyake a. o. 1959) обнаружили хорошую корреляцию между частотой глубоких возмущений и концентрацией Sr^{90} в тропосфере этих районов.

Результаты ряда морских экспедиций (Miyake, 1961; Лавренчик и др., 1962) показали, что в зонах действия устойчивых динамических антициклонов наблюдается постоянная повышенная радиоактивность, что можно объяснить вовлечением осколков нисходящими потоками воздуха из нижней стратосферы.

5. Возможен перенос радиоактивных осколков из стратосферы через разрывы в тропопаузе. Прямые наблюдения за радиоактивностью воздуха в районе взрыва свидетельствуют о возможности такого механизма (Hardy a. o. 1961).

6. Движения тропопаузы. Существует сезонное движение тропопаузы, которое может быть ответственно за основной перенос осколков в тропосферу. Это движение заметно в умеренных широтах и особое значение имеет в полярных районах, где тропопауза исчезает во время арктических и антарктических зим. Поэтому турбулентное перемешивание может захватывать большие высоты, и таким путем большие объемы нижних слоев стратосферы могут включаться каждой весной в тропосферу. Этот механизм объясняет природу весенних максимумов выпадений.

7. Д. Л. Симоненко (1960) предлагает модель переноса, основанную на поведении аэрозолей, освещаемых солнцем. Освещаемые солнцем аэрозоли выделяют тепло. Каждая пылинка оказывается окруженной пузырьком теплого воздуха, который поднимается вверх и увлекает пылинку. При отсутствии освещения происходит опускание радиоактивных аэрозолей. Особенно значительно они опускаются во время полярной зимы. Вместе с тем опускается и граница тропосферы. С началом весны тропопауза поднимается и нижний слой стратосферы с радиоактивными частицами оказывается включенным в тропосферу. По этой теории тропопауза понимается просто как температурная граница.

По-видимому, каждый из рассмотренных механизмов вносит свой вклад в общий обмен между стратосферой и тропосферой.

ПРЕБЫВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ В ТРОПОСФЕРЕ

В результате совокупности всех рассмотренных процессов радиоактивные аэрозоли попадают в тропосферу. Их миграция в тропосфере идет в соответствии с законами перемещения воздушных масс, а это означает, что скорость их переноса вдоль парал-

лели значительно больше, чем в меридиональном направлении. Прежде чем тропосфера очистится от продуктов деления, радиоактивные частички успевают обойти земной шар в зональном направлении. Распространение вдоль меридиана за это же время происходит лишь на 10—20°. Не исключена возможность и довольно быстрого переноса активности вдоль меридиана, когда складываются благоприятные метеорологические условия для такого переноса.

Из тропосферы радиоактивные частички сравнительно быстро удаляются. Среднее время их пребывания в тропосфере оказалось равным примерно 30—40 дням.

Рассмотрим, из чего складываются процессы очистки тропосферы. Установлено, что быстрая очистка тропосферы от основной части внесенных в нее радиоактивных продуктов ядерных взрывов происходит главным образом под действием атмосферных осадков. Этот факт хорошо известен, но механизм этого процесса изучен еще недостаточно.

Б. И. Стыро полагает (1959), что радиоактивность осадков слагается из двух членов:

$$A = A_{\text{о}} + A_{\text{п}},$$

где $A_{\text{о}}$ — активность, приобретенная в зоне облака; $A_{\text{п}}$ — активность, приобретенная во время падения на землю.

Автор делает вывод о том, что доля радиоактивности, приобретенная каплями в облаке, велика и во многих случаях определяет величину радиоактивности осадков. Отсюда следует вывод, что надо отдельно рассматривать процесс захвата радиоактивных частиц при образовании облачных элементов и захват их падающими каплями дождя или снежинками.

По мере поднятия воздуха происходит конденсация влаги. Радиоактивные частицы могут действовать при этом как ядра конденсации, вовлекаясь в капли дождя или снега. Однако опыты показали, что захват радиоактивных пылинок как центров образования облачных элементов не может привести к выпадению значительной части радиоактивного аэрозоля (Greenfield, 1956; Schaefar, 1954). Более серьезное значение имеет захват частиц, когда образовавшиеся капли начинают расти. Рост капли может проходить лишь в том случае, если у ее поверхности парциальное давление водяных паров ниже, чем на некотором отдалении от капли. Создается градиент давления пара вокруг растущей дождевой капли или снежного кристалла, в результате чего частицы аэрозоля внедряются в каплю. Но это явление может быть важным лишь для частиц $<0{,}1$ *мк*. Частицы размером $<0{,}01$ *мк* очень эффективно захватываются в результате броуновского движения. Для частиц $>0{,}1$ *мк* этот эффект незначителен.

Менее отчетливые представления имеются с процессе захвата частиц с размерами 0,1—1 *мк*, для которых существенную роль играет процесс турбулентной диффузии в пограничном слое капли, еще плохо изученный в настоящее время.

Частицы, размеры которых превышают 5 *мк*, удаляются из тропосферы главным образом путем гравитационного захвата, т. е. в результате их столкновения с падающими дождевыми каплями или снежинками.

Аэрозольные частицы размером 0,1—5 *мк*, по-видимому, не могут удаляться процессами очистки так же эффективно, как частицы других размеров.

Серьезное значение для процесса захвата пылинок каплями имеют электрические заряды, образующиеся на каплях и частицах пыли. В сильных полях грозовых облаков капли поляризуются и их электрическое поле становится существенным фактором захвата заряженных частиц.

Результаты исследования современных представлений о процессах захвата аэрозолей облаками и осадками с подробным математическим анализом рассмотрены в работе «Вопросы ядерной метеорологии» (1962). Чтобы оценить степень захвата радиоактивных аэрозолей падающими каплями дождя или снежинками, проще всего измерять концентрацию продуктов деления в приземном воздухе во время выпадения атмосферных осадков. Махта и Лист (Machta, 1960; Machta, List, 1959) указывают, что во время дождя концентрация радиоактивных продуктов у поверхности земли почти не уменьшается. Кроме того, обнаружено, что активность дождевых капель на высоте 2 *км* и на уровне земли одинакова. Это означает, что механизм захвата аэрозолей падающими каплями мало эффективен.

Из сравнения данных по радиоактивности воздуха за каждый день с данными по количеству атмосферных осадков видно, что прямой связи между ними нет. Изменение концентрации далеко не всегда связано с выпадением осадков. Выпадение же осадков в одних случаях совпадает с пониженными величинами среднесуточной концентрации, а в других — с повышенными. Радиоактивность приземного слоя воздуха в дни с осадками может уменьшаться под влиянием восходящих потоков воздуха, особенно в развивающихся циклонических областях, а также вследствие вымывания аэрозолей осадками. Наибольшее снижение среднесуточной концентрации продуктов деления в воздухе наблюдается в случае моросящих осадков и при образовании у поверхности земли туманов.

Повышение концентрации радиоактивных веществ в приземном слое атмосферы особенно заметно в дни с ливневыми дождями или при интенсивном обложном дожде. Этот процесс можно объяснить увлечением воздуха вниз вслед за падающими каплями. Другой причиной повышения концентрации продуктов

деления в приземном воздухе в период выпадения дождя является процесс испарения капель на пути падения. При этом радиоактивные вещества, собранные ранее облаком при его развитии из большого объема воздуха, вновь освобождаются и рассеиваются в нижнем слое тропосферы.

Таким образом, роль осадков не ограничивается только очищением нижнего приземного слоя атмосферы от радиоактивных примесей. Атмосферные осадки могут способствовать и загрязнению приземного воздуха радиоактивными примесями, переносящими их из верхних слоев в нижние.

Подробный анализ статистических данных о концентрации радиоактивных веществ в воздухе в дни с осадками и без осадков с привлечением результатов станций наблюдений, расположенных в различных странах мира, дается в работе Г. В. Дмитриевой, опубликованной в сборнике «Вопросы ядерной метеорологии» (1962). Автор приходит к выводу о том, что однозначной зависимости между выпадением атмосферных осадков и изменением среднесуточной концентрации продуктов деления в приземном воздухе нет. В дни с осадками на концентрацию влияет ряд факторов, действующих в противоположных направлениях. Однако статистические данные показывают все же наличие тенденции к уменьшению концентрации активности с увеличением количества дождевых осадков, причем этот эффект для северных стран заметнее, чем для южных.

ВЫПАДЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ПРОДУКТОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ ЗЕМЛИ

Находящиеся в атмосфере радиоактивные частицы постепенно отлагаются на земную поверхность. Это отложение называют радиоактивным выпадением. Как было отмечено выше, основную роль в очистке тропосферного воздуха играют атмосферные осадки. Кроме «мокрого» выпадения продуктов деления, существует «сухое» отложение, которое может происходить в результате гравитационного осаждения или инерционного отложения аэрозольных частиц на обтекаемые наземные предметы. Количественное соотношение между «сухим» и «мокрым» выпадением неодинаково для различных районов земного шара и зависит от климатических условий. В умеренных широтах в среднем за год за все дни с осадками выпало в 9 раз больше радиоактивных продуктов, чем за все дни без осадков. В связи с этим отмечена корреляция между выпадением продуктов деления и величиной атмосферных осадков. Но зависимость эта сложная, так как выпадение зависит скорее от числа дождливых дней, чем от величины осадков в миллиметрах.

Скорость отложения радиоактивных осадков принято выражать в милликюри на 1 $км^2$ площади за единицу времени (ча-

ще всего за месяц). Она изучается во многих странах мира в течение многих лет при помощи разнообразных методов.

При одновременных измерениях величины выпадения радиоактивных осадков и их концентрации в воздухе можно определить величину, условно именуемую скоростью или высотой очистки (Koike, Murayma, 1960), так как эта величина (отношение выпадения к концентрации) имеет размерность скорости. Физический смысл ее — высота столба воздуха, который очищается от радиоактивных аэрозолей за взятую единицу времени. Для дней с осадками эта величина порядка 2 *км/сутки*, а без осадков — 300 *м/сутки*. Скорость очистки, по-видимому, должна быть связана с такими метеорологическими явлениями, как циклоны и антициклоны. Она должна возрастать при опускании воздушных масс из верхних слоев тропосферы, т. е. в зоне действия антициклонов.

ОБРАЗОВАНИЕ Sr^{90} И ФОРМЫ ЕГО СОЕДИНЕНИЙ В ПОЧВЕ

Одним из наиболее важных и пока недостаточно еще выясненных вопросов является вопрос об образовании Sr^{90} и о формах его соединений в почвах. Sr^{90} образуется в результате деления ядер U^{235}. Выход Sr^{90}, по данным некоторых исследователей, составляет 5,4—5,8%. Известны расчеты (Martell, 1959), согласно которым при ядерных взрывах (которые происходили в результате деления U^{235}), эквивалентных по энергии взрыву 1 тыс. *т* тринитротолуола, образуется 1,14 *г* Sr^{90}. Это количество Sr^{90} соответствует активности 146 *кюри*. Таким образом, в качестве первого приближения можно принять, что энергия взрыва 1 *кт* тринитротолуола эквивалентна примерно 146 *кюри*. При взрыве делящегося вещества с массовым числом >235 выход Sr^{90} уменьшается. В большинстве случаев при расчетах, не требующих большой точности, выход Sr^{90} принимают округленно 100 *кюри* на 1 *кт* тринитротолуола. Схема образования Sr^{90} представляется обычно следующим образом:

$$Kr^{90} \xrightarrow[35\ сек]{} Rb^{90} \xrightarrow[27\ мин]{} Sr^{90} \xrightarrow[28\ лет]{} Y^{90} \xrightarrow[64{,}5\ час]{} Zr^{90}\,(стаб.)$$

Исследование скорости конденсации продуктов ядерного деления, выполненное Адамсом с соавторами (Adams a. o. 1958), показывает, что Sr^{90} и другие дочерние изотопы газообразных продуктов деления конденсируются несколько позже основной массы вещества, испаряющегося в огненном шаре. Процесс конденсации происходит на больших высотах в стратосфере, в результате чего (а также в соответствии с указанным выше механизмом образования Sr^{90}) размеры его частиц не превышают 1 *мк*. О субмикронных размерах частиц свидетельствует также

время пребывания частиц Sr^{90} в стратосфере, которое измеряется месяцами и годами. Этим, собственно, и объясняется распространение Sr^{90} по всему земному шару.

Более поздняя конденсация Sr^{90}, по предположению Мартелла (Martell, 1959), дает основание считать, что вначале Sr^{90} существует в виде окиси стронция. В дальнейшем эта окись под влиянием водяных паров атмосферы переходит в гидрат окиси стронция, который в свою очередь при воздействии углекислоты воздуха переходит в карбонат стронция. Было показано (Martell, 1960), что Sr^{90} выпадает с атмосферными осадками в виде водорастворимых соединений, поэтому он сразу же вовлекается в те физико-химические процессы, которые происходят в верхних слоях почвы (Чулков, 1960; Гедеонов, 1962; Шведов, 1962). Водорастворимую форму Sr^{90} мы условно назовем первой формой, а обменную форму Sr^{90} — второй. Атомы обменной формы, будучи адсорбированными поглощающим комплексом почв или каким-либо другим поверхностно активным веществом, могут обмениваться на атомы других элементов. Обменная форма в литературе часто называется растворимой в HCl (экстрагируемой HCl) формой. В описанной схеме есть некоторые элементы условности и неопределенности, однако других более совершенных схем в данное время не существует. В частных случаях, когда взрывы производятся на небольшой высоте или непосредственно на поверхности земли с выходом песчаных образований, значительная часть стронция будет связана силикатами. Эта часть будет нерастворимой формой стронция. В связи с этим было высказано предположение (Kulp a. o., 1962), что в радиоактивных выпадениях глобального происхождения будет больше растворимых фракций Sr^{90}, чем, например, в тех выпадениях, которые образуются из радиоактивного облака локального происхождения. В качестве примера рассматривался район штата Невада (США), где должно содержаться больше нерастворимых форм Sr^{90}, чем в почвах других стран (вследствие большего выхода на поверхность силикатных пород).

Для выделения и исследования нерастворимых форм Sr^{90} был проведен ряд опытов. В одном из этих опытов пробы осадков в виде дождя, выпавшие в 1957 г. (США), пропускали через фильтры, имеющие максимальный размер пор 0,45 *мк* в диаметре. После фильтрации фильтр промывали раствором соляной кислоты. Осадок озоляли, сплавляли с Na_2CO_3 и выщелачивали HCl. Продукт выщелачивания просчитывали, и по нему определяли величину нерастворимой фракции Sr^{90}. Она оказалась равной около 10%. В других опытах, проведенных в 1958 г., количество нерастворимого Sr^{90} было равно около 1%.

Помимо изучения атмосферных осадков, когда исследовались растворимые и нерастворимые формы Sr^{90}, изучались также и почвы. Несколько образцов почв, взятых из предместий Нью-

Йорка, анализировали на растворимый в HCl Sr^{90} и не растворимый в HCl Sr^{90}. Эти образцы почв после обычной обработки соляной кислотой сплавляли с Na_2CO_3 и определяли затем содержание Sr^{90}. Величина нерастворимой в HCl фракции оказалась равной около 12%. В образцах почв, взятых из Венесуэлы и Коста-Рика, растворимого в HCl Sr^{90} не удалось вообще обнаружить, но был обнаружен нерастворимый в HCl Sr^{90}.

Гарди (Hardy a. o., 1962) анализировал несколько почвенных проб, взятых из различных пунктов земного шара. Оказалось, что в этих почвах около 16% Sr^{90} не экстрагировалось при помощи HCl.

Исследования общих аспектов стронциевой проблемы, которые проводились в Советском Союзе и других странах, показали, что Sr^{90} во многих химических и биологических реакциях ведет себя аналогично кальцию. Впервые это было отмечено в опытах К. К. Гедройца (1930), который установил, что стронций может заменить кальций в процессе роста и развития растений. Вследствие химического сходства с кальцием стронций откладывается в костях животных и человека и может вызвать опасные заболевания (рак костей или белокровие). Радиоактивный изотоп стронция является, как известно, β-излучателем, и как все β-излучатели он обладает небольшим радиусом действия. Характерно, что Sr^{90} не откладывается в органах размножения, поэтому его генетическая опасность относительно небольшая (Libby, 1958).

Необходимо подчеркнуть, что хотя стронций и является химическим аналогом кальция, все же растительные и животные организмы из растворов, содержащих одинаковые количества этих элементов, предпочитают брать атомы кальция. Организмы обладают, таким образом, свойством избирательного поглощения. Вследствие этого на каждый грамм кальция в коровьем молоке содержится примерно в 7 раз меньше Sr^{90}, чем в корме коровы. С другой стороны, при употреблении молока, загрязненного Sr^{90}, в костях человека, грубо говоря, откладывается лишь половина того количества стронция, которое содержалось в молоке. Таким образом, соотношение Sr^{90}/Ca в костях человека примерно в 14 раз меньше того соотношения этих элементов, которое было в кормах (Libby, 1958).

О СОДЕРЖАНИИ РАДИОАКТИВНОГО УГЛЕРОДА C^{14}

В предыдущих разделах статьи мы рассматривали лишь те продукты радиоактивных выпадений, которые образуются в результате деления ядер U^{235}, вызванного медленными нейтронами. Большой интерес представляет также радиоактивный изотоп углерода C^{14}. Хорошо известно, что присутствие C^{14} в элементах биосферы представляет собой фактор огромного значения. Если

учесть, что атомы углерода практически входят в состав почти всех клеток (в том числе и соматических) всех растительных и животных организмов, и если принять во внимание энергию излучения и большой период полураспада C^{14}, то станет ясной та потенциальная опасность, которая возникает перед человечеством в результате загрязнения биосферы радиоактивным углеродом.

По данным Либби (Libby, 1958, 1960), при нормальных условиях в стратосфере находится примерно $9{,}4 \cdot 10^{27}$ атомов радиоактивного углерода C^{14}. Это количество углерода образовалось под воздействием космического излучения и представляет собой естественный уровень радиации по C^{14} (фон).

К этому природному количеству радиоактивного углерода по мере увеличения масштабов испытания ядерного оружия постепенно добавлялись новые количества C^{14}, которые возникали в результате взаимодействия потоков нейтронов, освобождающихся при ядерных взрывах, с молекулами азота.

Увеличение концентрации C^{14} в атмосферной двуокиси углерода определяли либо прямыми измерениями отношений C^{14}/C^{12}, либо измерением количества C^{14}, усвоенного растениями при синтезе углекислого газа. Согласно расчетам Либби (Libby, 1958), в начальный период испытаний (до 1956 г.) концентрация C^{14} возрастала примерно на 1,3% в год. В работах Рафтера и Фергюссона (Rafter a. Fergusson, 1957) отмечается, что концентрация C^{14} в CO_2 в тропосфере южного полушария возрастала на 2,1% в год. Согласно результатам Мюниха и Фогеля (Münnich a. Vogel, 1958), возрастание концентрации C^{14} в CO_2 (1954—1957 гг.) составляло в Центральной Европе около 3,2% в год. В период наиболее интенсивных испытаний ядерного оружия концентрация C^{14}, как показали расчеты Брокера и Уолтона (Broecker a. Walton, 1959), увеличилась более чем в 15 раз по сравнению с фоном. Было высказано предположение (Libby, 1958), что пока содержание C^{14} в атмосфере и глубинах океана не уравняется (а это случится примерно через 500 лет), концентрация C^{14} будет возрастать примерно на 3% в год.

Обычная доза облучения от C^{14}, как полагает Либби, не превышает 1,5 *мкр* в год. Дополнительная доза облучения за счет активности C^{14}, образовавшейся в результате ядерных взрывов, измеряется сотыми долями указанной величины. Таким образом, вклад радиоактивного углерода, образовавшегося в результате ядерных взрывов, в очень слабой степени изменяет тот уровень радиации, который создается природным C^{14}.

Большой интерес представляет проблема генетической опасности (Лейпунский и др., 1957), которая возникает в связи с увеличением концентрации C^{14} в атмосфере. Однако этот вопрос имеет совершенно самостоятельное значение, поэтому здесь он не рассматривается.

В настоящее время наибольший интерес представляют два вопроса:

а) какое общее количество атомов C^{14} введено в углеродный цикл в результате ядерных испытаний?

б) как будет меняться концентрация C^{14} в атмосфере, если испытания прекратятся?

Для решения этих вопросов необходимо знать не только количество атомов C^{14}, содержащегося в тропосфере, но и те количества, которые находятся в стратосфере. Кроме того, следует определить C^{14}, поглощенный водами океана, а также то количество, которое находится в биосфере.

Брокер и Уолтон на основании зависимости, которая существовала между концентрацией C^{14} в атмосфере (в южном и северном полушариях) и временем (1958—1959 гг.), определили расчетным путем общее количество атомов искусственного C^{14}, введенного в тропосферу до марта 1958 г. По их расчетам, содержание искусственного C^{14} в тропосфере южного полушария составляло к указанному времени $1{,}5 \cdot 10^{27}$ атомов и в тропосфере северного полушария $2{,}1 \cdot 10^{27}$ атомов.

Таким образом, общее количество атомов C^{14}, находящееся в тропосфере, равно, по данным этих авторов, $3{,}6 \cdot 10^{27}$.

Количество атомов C^{14}, поглощенное биосферой (N_b^*), было получено расчетным путем. Оно оказалось равным $N_b^* = 0{,}2 \cdot 10^{27}$ атомов. Таким же способом (т. е. расчетным путем) были получены данные о содержании C^{14} в водах океанов (N_0) и в стратосфере (N_s). Численные значения N_0 и N_s оказались равными соответственно: $N_0 = 1 \cdot 10^{27}$, $N_s = 7 \cdot 10^{27}$ атомов.

Таким образом, к моменту первого соглашения о прекращении ядерных испытаний (1958 г.) наиболее вероятное содержание C^{14} было:

В тропосфере	$3{,}6 \cdot 10^{27}$	атомов
В биосфере	$0{,}2 \cdot 10^{27}$	»
В водах океанов	$1{,}0 \cdot 10^{27}$	»
В стратосфере	$7{,}0 \cdot 10^{27}$	»
Общее количество	$11{,}8 \cdot 10^{27}$	атомов

Трудно сказать, какое абсолютное количество искусственного C^{14} введено в космос к моменту второго соглашения о запрещении испытаний ядерного оружия (относящиеся к этому вопросу литературные данные в настоящее время уточняются). Еще труднее представить себе, как будет распределяться в будущем это количество C^{14} между теми составляющими, о которых шла речь выше.

Тем не менее в литературе известны некоторые данные, которые позволяют в самых общих чертах ответить и на эти вопросы. Так, по расчетам Брокера и Олсона (Broecker a. Olson, 1960)

запасы C^{14} в стратосфере к 1 июля 1959 г. (т. е. через год после принятия моратория о запрещении ядерных испытаний) достигли $17 \cdot 10^{27}$ атомов. Эти же авторы произвели расчеты будущего распределения радиоактивного углерода, образовавшегося в результате ядерных взрывов. На основании этих расчетов они пришли к выводу о том, что в атмосфере в северном полушарии величина отношения C^{14}/C^{12} возрастет к 1963 г. до максимума, который в 1,3—1,4 раза будет превышать величину до испытаний ядерного оружия. Однако эта величина явно занижена, так как при ее расчете не учитывались французские испытания (1960 г.) и более поздние испытания (1961 г.).

В заключение автор считает необходимым выразить благодарность В. М. Шубко и П. М. Чулкову за прочтение статьи и ценные замечания по поводу ее содержания.

ЛИТЕРАТУРА

Вопросы ядерной метеорологии. Сб. статей. М., Госатомиздат, 1962.

Гедеонов Л. И. Распределение в атмосфере и глобальное выпадение радиоактивных продуктов деления. В кн.: «Радиоактивные загрязнения внешней среды». М., Госатомиздат, 1962.

Гедройц К. К. Доступность растению кальция, магния и калия, находящихся в почве в состоянии, к обмену не способном.— Удобрение и урожай, 1930, № 6.

Клечковский В. М. Изотопы и излучения в агрономии.— В кн.: «Физиология растений. Агрохимия. Почвоведение». М., Изд-во АН СССР, 1958.

Лавренчик В. Н., Самойлов, Чулков П. М., Горбунов В. Ф. Концентрация Be^7 в атмосферном воздухе над Атлантическим океаном.— Атомная энергия, 1962, т. 13, вып. 1.

Лавренчик В. Н., Софиев Г. Н., Шубко В. М. Состав и концентрация радиоактивных загрязнений воздуха в Индийском и Тихом океанах в 1959—1960 гг. по материалам экспедиции на э/с «Витязь». М., Изд-во АН СССР, 1960.

Лейпунский О. И., Сахаров В. Н., Терещенко В. И. Короткопериодное γ-излучение продуктов деления U^{235} и Pu^{239}.— Атомная энергия, 1957, т. 2, № 3.

Симоненко Д. Л. Влияние солнечного излучения на распространение радиоактивных аэрозолей в стратосфере.— Документ ООН 1960 A/C/82/R. 86/A dd 2.

Симоненко Д. Л. Влияние солнечного излучения на распространение радиоактивных продуктов ядерных взрывов в атмосфере.— Атомная энергия, 1964, т. 17, вып. 2.

Стыро Б. И. Вопросы ядерной метеорологии. Вильнюс. Изд-во АН Лит. ССР, 1959.

Чулков Л. М. Содержание Sr^{90} в почве и растительном покрове Московской области. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Шведов В. П. Метод радиохимического анализа продуктов деления. В кн.: «Радиоактивные загрязнения внешней среды» под редакцией В. П. Шведова и С. И. Широкова. М., Госатомиздат, 1962.

Шубко В. М. Выпадение стронция-90 на поверхность территории СССР. М., Изд-во АН СССР, 1959.

Шубко В. М., Еремичева А. М. Выпадение стронция-90 на поверхность территории СССР в четвертом квартале 1961 года и первой половине 1962 года. М., 1963.

Шубко В. М., Курчатов Б. В. Выпадение долгоживущих продуктов деления на территории СССР в 1961 году. М., Госатомиздат, 1962.
Adams C. E., Farlow N. H., Schell W. R. The compositions, structures and origins of radioactive fall-out particles.— U. S. Naval Radiol. Defense Lab. Publ., 1958, N TR-209.
Alexander L. T. Radioisotopes in soils, particularly with reference to strontium-90.— Sympos. Radioisotopes in the Biosphere. Univ. Minnesota, 1959.
Broecker W. S., Olson E. A. Radiocarbon from nuclear tests, II.— Science, 1960, **132**, N 3429.
Broecker W. S., Walton A. Radiocarbon from nuclear tests.— Science, 1959, **130**, N 3371.
Brewer A. W. Evidence for a world circulation provided by the measurements of helium and water vapour distribution in the stratosphere.— Quart. J. Roy. Meteorol. Soc., 1949, **75**, N 326.
Eisenbud M. Deposition of strontium-90 through October 1958.— Science, 1959, **130**, N 3367.
Feely H. W. Strontium-90 content of the stratosphere.— Science, 1960, **131**, N 3401.
Feely H. W., Spar I. Tungsten-185 from nuclear bombs tests as a tracer for stratospheric meteorology.— Nature, 1960, **188**, N 4756.
Greenfield S. M. Ionization of radioactive particles in the free air.— J. Geophys. Res., 1956, **61**, N 1.
Hardy E. P., Alexander L. T. Rainfall and deposition of strontium-90 in Clallam county: Washington.— Science, 1962, **136**, N 3519.
Hardy E. P., Rivera J. and Frankel. Fall-out program quarterly summary.— U. S. Atomic Energy Commiss., Health and Safety Lab. Rep for Oct. 1, 1961, N 115.
Havlovic V. Deposition of fission product nuclides after two Sahara nuclear test explosions.— Nature, 1961, **189**, N 4769.
Hvinden T. et al. Seasonal and latitudinal variations in radioactive fall-out.— Rep. NF-0412, 1961. publ. by Forsvarets Forskningsinst., Kjeller-Lillestrøm, Jan. 1961).
Koike R., Murayama N. Radioactivity of air-borne dusts and atmospheric pressure patterns.— Papers Meteorol. and Geophys; 1960, **11**, N 1.
Kulp L. I., Kaufman A. a. o. Strontium-90 in the soils of the New York city area.— Ann. N. Y. Acad. Sci., 1962, **93**, art. 18.
Kuroda P. K., Hodges H. L., Fry L. M. Spring peak of strontium-90 fall-out.— Science, 1960, **132**, N 3429.
Libby W. F. Radioactive fall-out.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1958. **44**, N 8.
Libby W. F. Radioactive fall-out particularly from the Russian October series.— Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1959, **45**, N 7.
Libby W. F., Palmer C. E. Stratospheric mixing from radioactive fall-out.— J. Geophys. Res., 1960, **5**, N 10.
Lindblom G. Advection over Sweden of radioactive dust from the first French nuclear test explosion.— Tellus, 1961, **13**, N 1.
Lockhart L. B., Baus R. A., Patterson R. L. Radiochemical analyses of fission debris in the air along the 80th meridian, west.— J. Geophys. Res., 1960, **65**, N 6.
Machta L. Meteorology and radiation fall-out.— World Meteorol. Organisation Bull., 1960, **9**, N 2.
Machta L., List R. J. Analysis of stratospheric strontium-90 measurements.— J. Geophys. Res., 1959, **64**, N 9.
Machta L., List R. J. Analysis of stratospheric strontium-90 measurements. Washington, Dep. of Commerce, Weather Bureau, 1959.
Martell E. A. Atmospheric aspects of strontium-90 fall-out.— Science, 1959, **129**, N 3357.
Martell E. A., Drevinsky P. I. Atmospheric transport of artificial radioactivity.— Science, 1960, **132**, N 3439.

Miyake I., Saruhashi et al. The peak in radioactive fall-out in the temperature zone of the northern hemisphere, 1961.— Tokyo, Meteorol. Res. Inst., 1961.
Miyake Y., Saruhashi K., Katzuragi L. The Sr-90 fall-out and the airmotions.— Papers Meteorol. and Geophys., 1959, 9, N 3/4.
Münnich K. O. und Vogel I. C. Durch Atomexplosionen erzeugter Radiokohlenstoff in der Atmosphäre.— Naturwissenschaften, 1958, 45, H. 14.
Radiation safety and major activities in the atomic energy programs. Washington, 1957.
Rafter T. A., Fergusson G. I. «Atom bomb effect» — recent increase of carbon-14 content of the atmosphere and biosphere.— Science, 1957, 126, N 3273.
Schaefer V. J. The measurement of high concentrations of ice nuclei in a small parcel of air.— Bull. Amer. Meteorol. Soc., 1954, 35, N 5.
Spar Y. Strontium-90 in the stratosphere.— Sympos. über Radiostrontium. Sonderausschuss. Radioaktivität der Bundesrepublik Deutschland. Bad-Kreuznach, 1958.
Staley D. O. Evaluation of potential-vorticity changes near the tropopause and the related vertical motions, vertical adjection of vorticity, and transfer of radioactive debris from stratosphere to troposphere.— J. Meteorol., 1960, 17, N 6.
Stewart N. G. et al. The deposition of long-lived fission products from nuclear test explosions. Results up to the middle of 1958.— Harwell U. K. A. E. A., Res. Group, Atomic Energy Res. Establishment, Jan. 1959.
Stewart N. G., Osmand R. D. et al. The deposition of long-lived fission products from nuclear test explosions. Lochart, 1960.

О ПОДВИЖНОСТИ И ФОРМАХ НАХОЖДЕНИЯ Sr^{90}, СТАБИЛЬНОГО СТРОНЦИЯ И КАЛЬЦИЯ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ И ЧЕРНОЗЕМНОЙ ПОЧВАХ

Ф. И. Павлоцкая, Л. Н. Зацепина,
Э. Б. Тюрюканова, В. И. Баранов

В результате экспериментальных исследований был установлен ионообменный характер поведения Sr^{90} в почве и получен большой материал о его подвижности и поступлении в растения (Гулякин, Юдинцева, 1962; Тимофеева, 1960; Титлянова, Тимофеева, 1959; Graham, 1958; Morgan, 1959; Nishita a. o., 1961; Nishita a. o., 1956; Romney a. o., 1957; Russel, Milbourn, 1957; Schultz, Riedel, 1961; Squire, 1960; Uhler, Hungate, 1960). Однако в природных условиях особенности поведения радиоизотопов, формы их нахождения и подвижность будут определяться не только физико-химическими свойствами изотопа и типом почв, но и совокупностью ряда факторов, которые невозможно учесть на модельных системах.

Целью настоящей работы является изучение степени подвижности Sr^{90}, выпавшего из атмосферы, стабильного стронция и кальция и определение форм их нахождения в различных гене-

тических горизонтах двух типов почв. Исследование проводилось на дерново-подзолистой почве лесной зоны и черноземных почвах степной зоны.

Почвенные разрезы заложены в августе 1961 и 1963 гг. на целинных и пахотных участках, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга (от 250 *м* до 3 *км*). Некоторые характеристики почв приведены в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые характеристики почв

Почва, разрез	Горизонт	Глубина, *см*	Гигроскопическая влажность, %	pH водной суспензии	Емкость поглощения, *мг·экв*/100 *г*	Содержание органического углерода по Тюрину, %	Обменный кальций, *мг·экв*/100 *г*
Дерново-подзолистая, разрез 7	$A_{пах}$	0—5	—	—	8,1	1,29	—
	»	5—10	—	—	7,8	1,25	—
	»	10—15	—	—	8,9	1,00	—
		15—20	—	—	7,1	1,00	—
Дерново-подзолистая, разрез 10	$A_д$	0—5	—	5,9	—	—	10,15
	A	5—10	—	5,9	10,1	1,89	3,3
	A	10—15	—	5,9	—	—	3,6
	A_2	15—20	—	5,9	6,3	0,75	3,4
Мощный чернозем, разрез 31	$A_{пах}$	0—5	4,99	6,5	35,2	2,87	27,75
	»	5—10	5,15	7,0	40,4	3,00	27,05
	»	10—15	5,08	6,6	40,0	2,90	27,95
	»	15—20	5,1	7,4	41,4	2,89	26,7
	»	20—25	5,6	7,3	44,5	1,98	29,9
	$A_{подпах}$	25—32	5,6	6,5	—	—	26,6
Лугово-черноземная, разрез 32	$A_д$	0—2	5,37	7,3	33,0	5,41	8,8
	A′	2—7	5,42	6,8	33,5	3,32	8,2
	A′	7—12	5,02	6,8	25,5	3,05	7,21
	A″	12—17	4,87	6,8	24,0	2,71	7,5
	A″	17—22	5,3	6,8	25,4	—	8,5
	A″	22—27	4,85	6,8	24,4	2,65	7,95

Разрез 7 заложен на поле озимой ржи; предшественник — люпин зерновой (посеян в 1959 г.), который запахивался под пар в 1960 г. Почва дерново-подзолистая среднесуглинистая на покровном тяжелом суглинке. (Разрез 50 заложен также на поле ржи).

$A_{пах}$ 0—25 *см*. Белесовато-серый бесструктурный, распыленный, среднесуглинистый.

$A_{подпах}$ 25—30 *см*. Белесоватый, с большим количеством железистых примазок, суглинистый, более плотный.

Разрез 10 заложен на пастбище второго года пользования; растительность — разнотравье (клевер, люцерна, ежа) по викоовсяной смеси.

$A_д$ 0—7 *см*. Серый, бесструктурный, среднесуглинистый, густо пронизан корнями.

A 7—15 *см*. Белесоватый, комковато-пылеватый, суглинистый.

A 15—25 *см*. Белесоватый с желтыми пятнами, много ортштейнов, суглинистый.

Разрез 31 заложен на поле кукурузы. Почва — мощный чернозем. Горизонт сплошного вскипания с 81 *см*.

$A_{пах}$ 0—25 *см*. Серый, сухой, рыхлый, среднесуглинистый, комковато-зернисто-порошистый; переход заметный по плотности, граница неровная (на боковой стенке до 20 *см*).

$A_{подпах}$ 25—44 *см*. Темно-серый со слабо-коричневатым оттенком, плотный, свежеватый, встречаются корни растений, мелкокомковато-зернистый, среднесуглинистый; переход слабо заметный по цвету; по горизонту заметна слабая белесая присыпка.

Разрез 32 заложен на пастбище со сплошным покровом из подорожника, клевера ползучего и лугового, ястребинки, тысячелистника, мятлика и щучки. Почва — лугово-черноземная слабооглеенная, сильно оподзоленная.

$A_д$ 0— 2 *см*. Дернина из корней плотнокустовых злаков; переход заметный по количеству корней, плотности и цвету.

A′ 2—12 *см*. Темно-серый с неясной сизоватостью, окраска неоднородная — на сером фоне масса желто-охристых пятен, прожилок, очень плотный, комковато-глыбистый, суглинок сухой; переход постепенный по плотности.

A″ 12—29 *см*. Темно-серый, сплошь испещрен желто-охристыми пятнами, обильная кремнеземистая присыпка, мелкокомковатый, сухой, менее плотный; переход постепенный по структуре.

A″ 29—47 *см*. Подобен предыдущему, менее плотен, больше кремнеземистой присыпки, непрочнокомковатый с ясно выраженной горизонтальной делимостью и чешуйчатостью, встречаются красно-охристые пятна; переход постепенный, неясный по структуре.

Sr^{90}, стабильный стронций и кальций определялись в водорастворимой, обменной и кислотнорастворимой формах. Валовое содержание их не определялось, так как были сделаны следующие допущения: 1) при двукратной обработке почвы 6 н. HCl извлекается основное количество Sr^{90} (в результате анализа большого числа проб было показано, что 6 н. HCl извлекает из различных типов почв в среднем $87 \pm 8\%$ Sr^{90}) (Health and Safety Laboratory, 1961; Romney a. o., 1957). Остающиеся после обработки 6 н. HCl Sr^{90}, стабильный стронций и кальций довольно прочно связаны с почвой и не будут принимать участия в миграционных процессах как в почве, так и в системе почва — растения.

Содержание изучаемых элементов определялось по методике, описанной ранее (Павлоцкая и др., 1964), после последовательных обработок 250 *г* воздушно-сухой почвы, просеянной через сито с диаметром отверстий 1 *мм*, дистиллированной водой, 1 н. раствором ацетата аммония (pH~7) и 6 н. HCl. При обработке водой и ацетатом аммония почва взбалтывалась в течение 30 *мин* с двукратным количеством раствора, и суспензия оставлялась на ночь, что обеспечивает более полный обмен катионов (Павлоцкая и др., 1966). Остаток после фильтрования промывался водой или раствором ацетата аммония до достижения отношения почва : раствор, равного 1 : 5 и 1 : 8 соответственно. При обработке 6 н. HCl это соотношение составляло 1 : 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные величины содержания Sr^{90}, стабильного стронция и кальция выражались соответственно в единицах *кюри*, *мг* и *г* на 1 *кг* и 1 *см*^{3} почвы. Последнее необходимо для правильной оценки характера распределения этих элементов и главным образом Sr^{90} по генетическим горизонтам, различающимся по своей мощности и объемному весу. При анализе кривых (рис. 1) распределения Sr^{90} в целинных почвах можно сделать два различных вывода. Так, содержание этого изотопа в *пкюри/кг* постепенно уменьшается с глубиной и наибольшая величина отмечается в слое 0—2 *см* ($A_д$); если же содержание его выразить в 10^{-15} *кюри/см*^{3} — максимальное содержание Sr^{90} наблюдается в верхних 5 *см* горизонта A′ (на глубине 2—7 *см*). Аналогичная картина наблюдалась нами ранее, при исследовании характера распределения Sr^{90} в почвах в зависимости от их типа и ландшафта (Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Баранов, 1964; Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Зацепина и др., 1964). Различные выводы объясняются тем, что 1 *кг* образца и горизонта $A_д$ соответствует большей площади, чем 1 *кг* образца из горизонта A′. Известно, что содержание Sr^{90} в почвенном покрове зависит от площади, на которую он поступает из атмосферы.

Характер распределения Sr^{90} в пределах пахотного горизонта в меньшей степени зависит от способа выражения результатов анализа вследствие ежегодного перемешивания и более близких величин объемных весов. В меньшей степени сказывается способ выражения результатов и на характере распределения стабильного стронция и кальция, так как они имеют другой источник поступления, не зависящий от площади.

Из данных, приведенных на рис. 2—5, видно, что стабильный стронций и кальций распределены по профилю всех изученных разрезов более или менее одинаково, что указывает на их близкое поведение в почвенном покрове. Характер распределения Sr^{90}

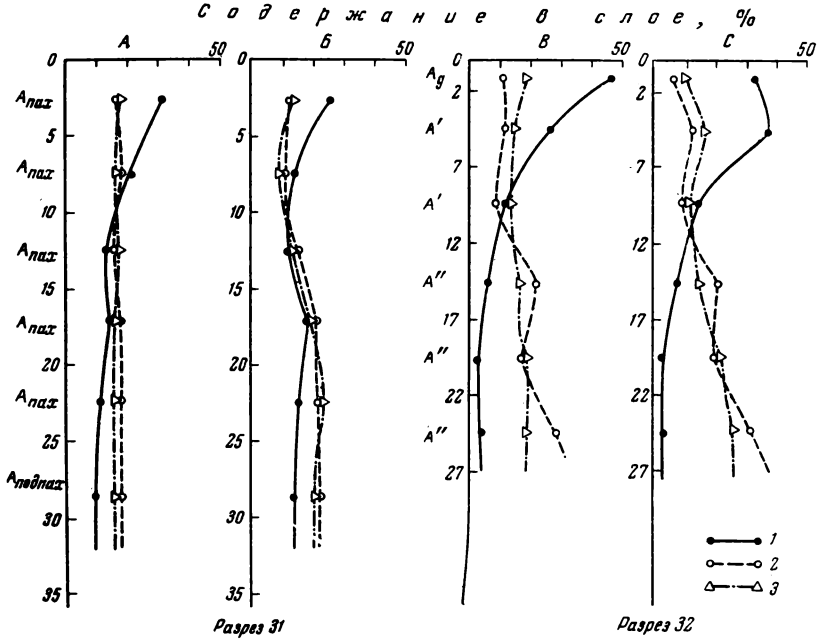


Рис. 1. Зависимость интерпретации полученных результатов от способов их выражения (*А* и *В* — за 100% принято суммарное содержание в водно-, обменно- и кислотнорастворимых формах, выраженное в *пкюри/кг*; *Б* и *С* — то же, выраженное в 10^{-15} *кюри/см*^{3})

1 — Sr^{90}; *2* — стабильный стронций; *3* — кальций

в почвенном профиле во многом аналогичен распределению указанных элементов; однако на его поведение большое влияние оказывает источник поступления. Особенно сильно это проявляется в целинных почвах, где максимальное содержание его наблюдается, как правило, в верхних горизонтах. Более высокое содержание Sr^{90} в слое 10—20 *см* разреза 7 обусловлено запахиванием люпина, посеянного в 1959 г., в котором наблюдались наиболее интенсивные выпадения продуктов ядерных взрывов. Наблюдаемое повышение содержания этого изотопа в слое 15—25 *см* разреза 31 отмечалось также и в других почвенных разрезах черноземных почв лугово-степной и лесостепной зон (Павлоцкая и др., 1965), что обусловлено специфическими свойствами этих почв и агротехникой.

Различия, наблюдаемые в характере распределения Sr^{90}, стабильного стронция и кальция по почвенному профилю в зависимости от типа почв и степени их окультуренности обусловлены главным образом степенью их подвижности. При этом наблюдается обратная зависимость, т. е. количество этих элементов в

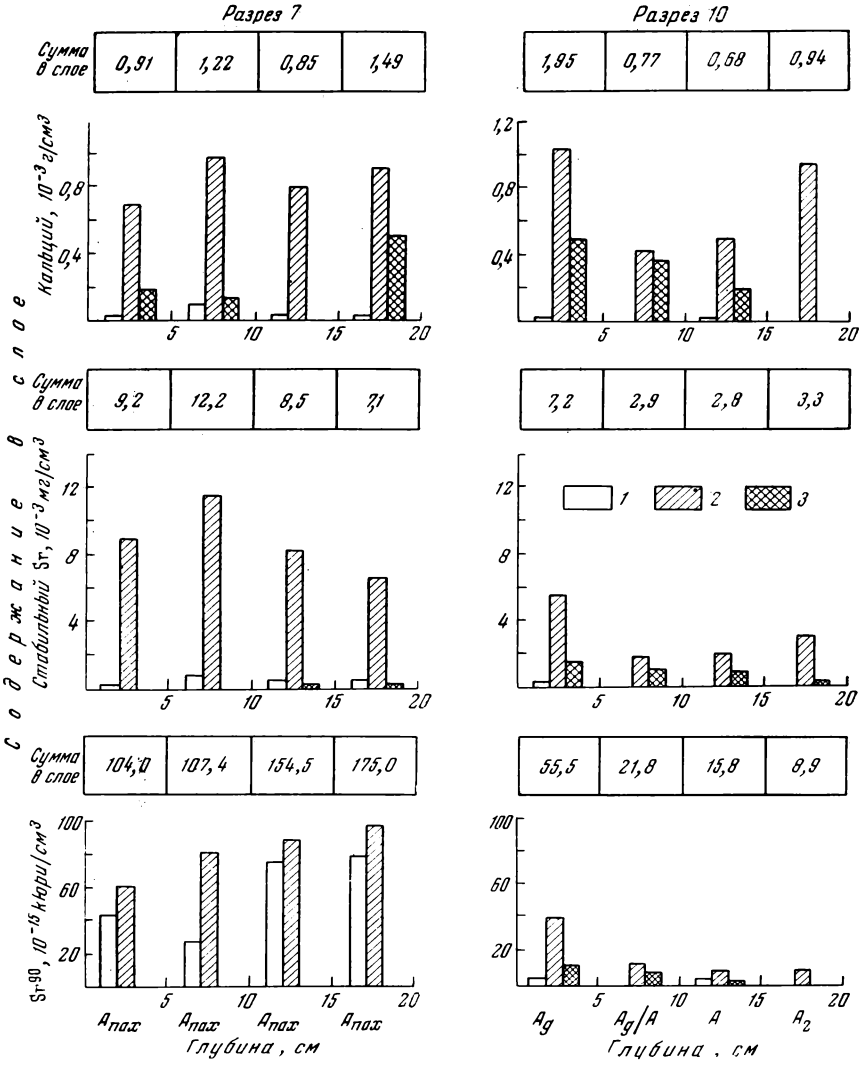


Рис. 2. Распределение Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в дерново-подзолистых почвах:

1 — водорастворимая форма; *2* — обменная форма; *3* — кислотнорастворимая форма

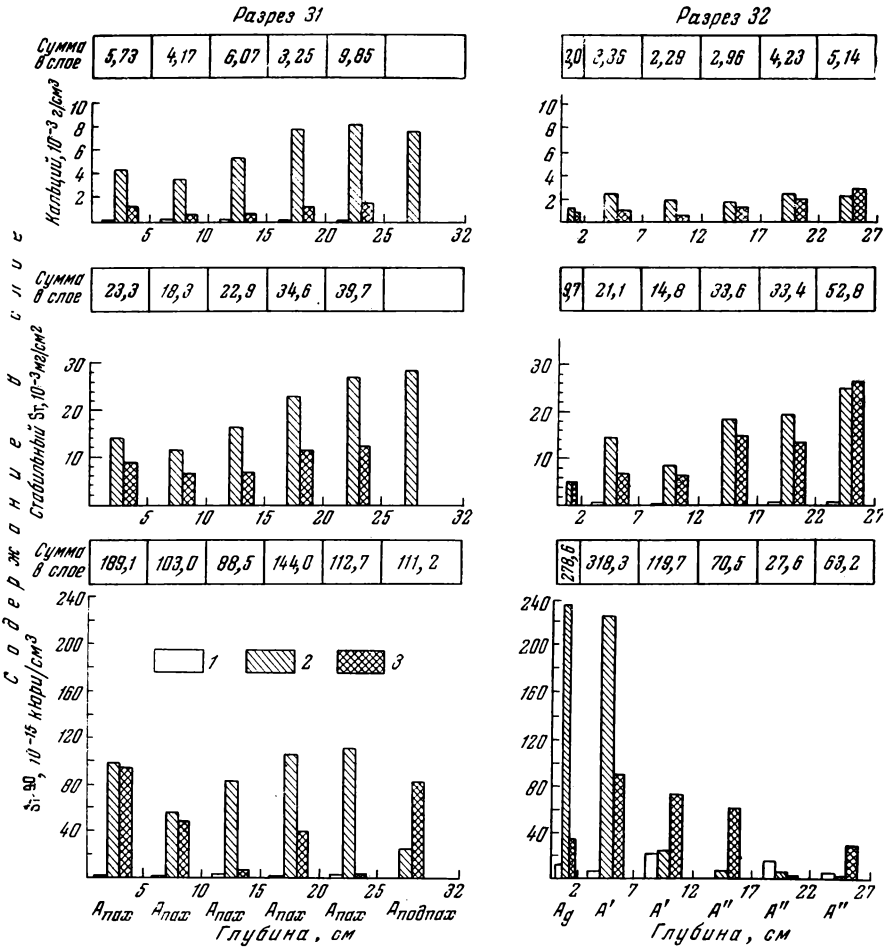


Рис. 3. Распределение Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в черноземных почвах:

1 — воднорастворимая форма; *2* — обменная форма; *3* — кислотнорастворимая форма

том или ином горизонте возрастает с уменьшением степени их подвижности.

На примере пахотных горизонтов видно, что количество Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в подвижной форме[1] в среднем составляло для дерново-подзолистой почвы (разрезы 7 и 50) 90, 92 и 91%, а в черноземе (разрез 31) — 66, 65 и 85% соответственно (табл. 2). В работе Виклендера (Wiklander, 1964) количество

[1] Сумма в воднорастворимой и обменной формах.

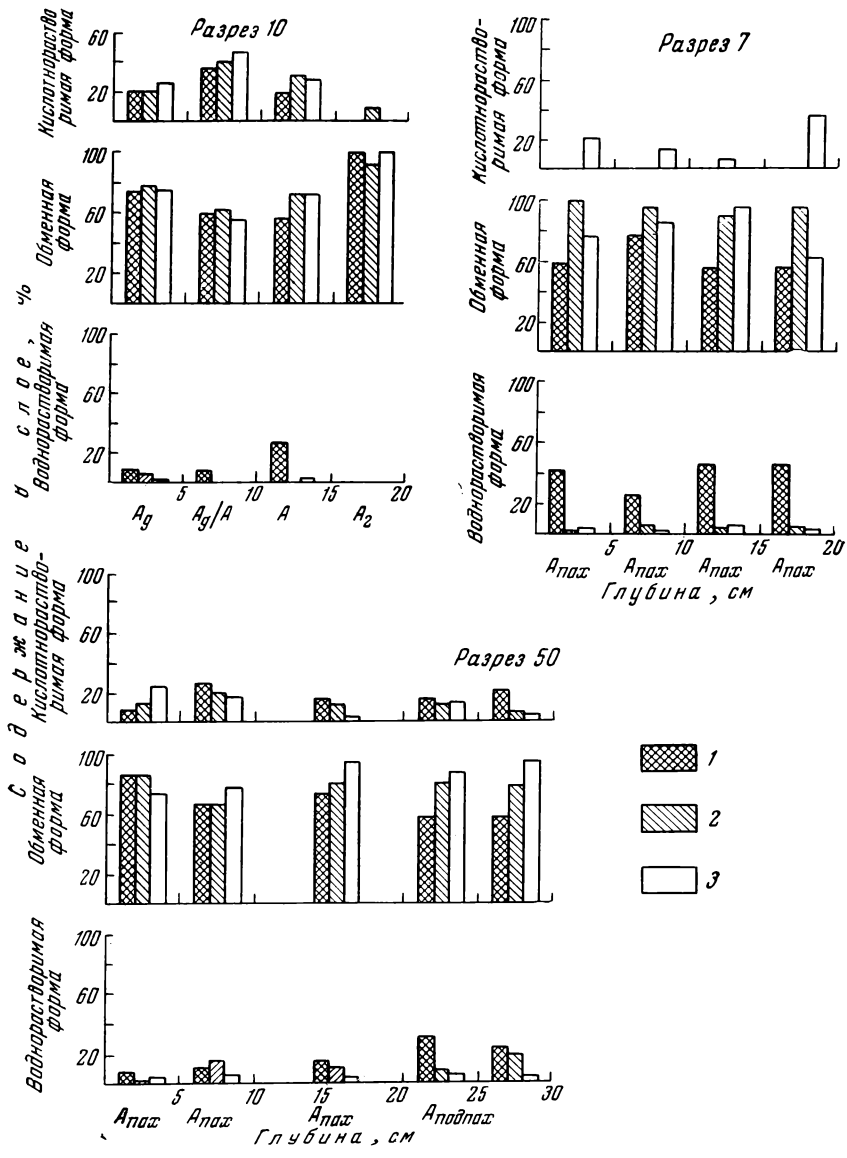
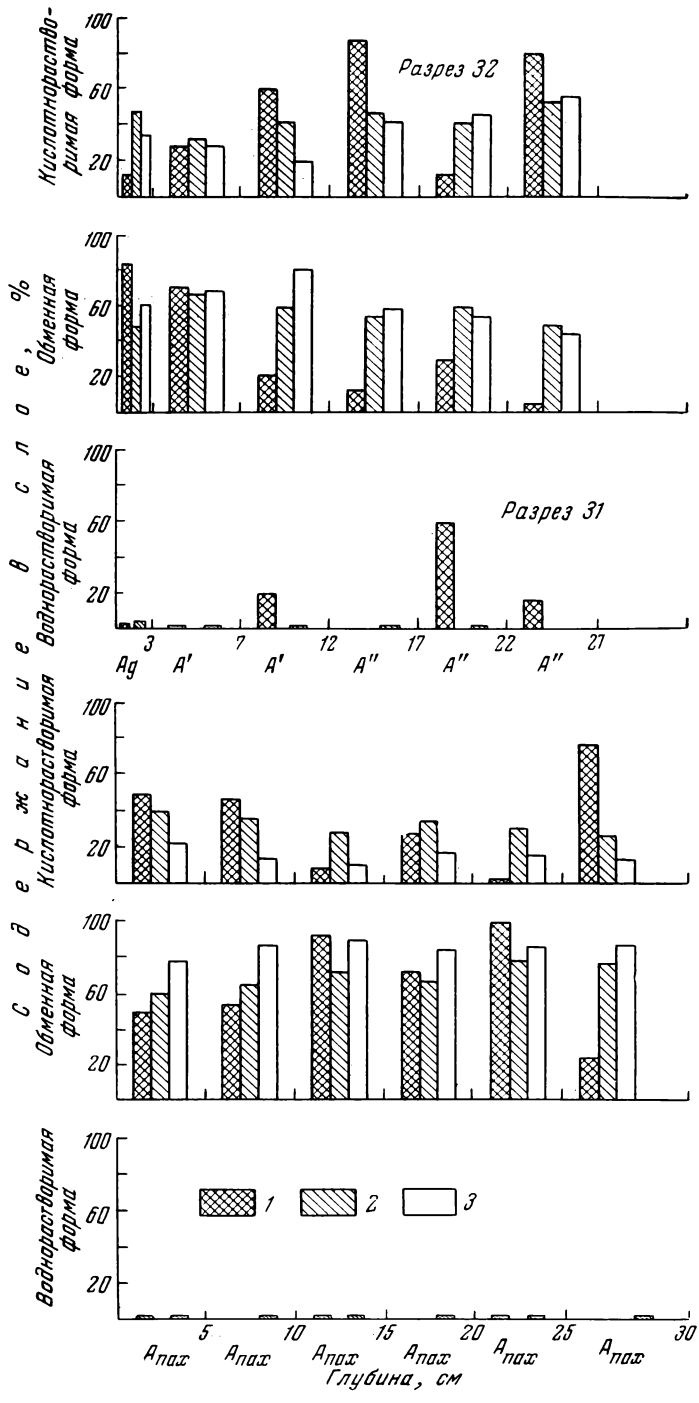


Рис. 4. Распределение водорастворимой, обменной и кислотнорастворимой форм Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в генетическом профиле дерново-подзолистых почв (за 100% принято суммарное содержание этих элементов в водорастворимой, обменной и кислотнорастворимой формах, вычисленное на основании концентрации их в единице объема каждого генетического горизонта):

1 — Sr^{90}; 2 — стабильный стронций; *3* — кальций


Кислоторастворимая форма
Разрез 32
Обменная форма
Водорастворимая форма
Разрез 31
Кислоторастворимая форма
Обменная форма
Водорастворимая форма
1
2
3
100
60
20
3
7
12
17
22
27
Ад
А'
А'
А''
А''
А''
5
10
15
20
25
30
Апах
Апах
Апах
Апах
Апах
Апах
Глубина, см
Содержание в почве, %

подвижного Sr^{90} через 3,5 года после внесения его в виде хлорида в почву, близкую по своим свойствам к исследованной нами дерново-подзолистой, составляло 88—90%.

Данные табл. 2 свидетельствуют о надежности результатов по степени подвижности Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в изученных профилях. Близкие величины были получены для нескольких разрезов, заложенных в тех же районах. Из приведенных данных также следует, что в пахотных горизонтах дерново-подзолистой почвы подвижность перечисленных выше элементов практически одинакова, в то время как в черноземной почве отмечается более высокая степень подвижности кальция по сравнению со стронцием. Последнее обусловлено большей термодинамической устойчивостью адсорбционных соединений стронция с почвой, чем кальция (Поляков, 1959).

Отмеченные выше факты находятся в определенной зависимости от количества выпадающих осадков (табл. 3). Осадки играют как бы двоякую роль. Известно, что большая часть Sr^{90} поступает на земную поверхность с атмосферными осадками. Однако с увеличением их количества уменьшается удельная активность и увеличивается влажность почвы, что способствует переходу химических элементов в почвенный раствор и выносу их как за счет миграции в почвенном профиле, так и за счет поступления в растения.

Наблюдаемая подвижность изучаемых элементов зависит в основном от форм нахождения их в почвах и соотношения между ними (табл. 4, 5). Так, бо́льшая подвижность в дерново-подзолистой почве по сравнению с черноземами, а также в окультуренных почвах по сравнению с целинными обусловлена увеличением содержания их в воднорастворимой и обменной формах. При этом существенное значение имеет возможность нахождения в воднорастворимой форме, что особенно заметно проявляется в случае Sr^{90}. Например, из табл. 4 видно, что в среднем в пахотном горизонте дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы (разрез 7) содержание Sr^{90} в воднорастворимой и обменной формах составляло 39 и 61% соответственно, а в типичном черноземе — 0,8 и 73%. В последнем случае 26% Sr^{90} было обнаружено в кислотнорастворимой форме.

Из приведенных величин следует, что между дерново-подзолистой и черноземной почвами различия отмечаются в большей

Рис. 5. Распределение воднорастворимой, обменной и кислотнорастворимой форм Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в черноземных почвах (за 100% принято суммарное содержание этих элементов в воднорастворимой, обменной и кислотнорастворимой формах, вычисленное на основании концентрации их в единице объема каждого генетического горизонта):

1 — Sr^{90}; 2 — стабильный стронций; *3* — кальций

Таблица 2

Подвижность Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в пахотном горизонте дерново-подзолистой и черноземной почв

Почва, разрез	Содержание Sr^{90} *пкюри/кг* воздушно-сухого веса		Степень подвижности Sr^{90}, %	Содержание стронция, *мг/кг* воздушно-сухого веса		Степень подвижности стронция, %	Содержание кальция, *г/кг* воздушно-сухого веса		Степень подвижности кальция, %
	обменный	кислотно-растворимый		обменный	кислотно-растворимый		обменный	кислотно-растворимый	
Дерново-подзолистая суглинистая, разрез 7	144,5	150,5	96,0	10,8	10,9	99,0	0,965	1,04	93,0
То же, разрез 50	123,6	145,2	85,0	10,6	12,2	85,8	0,52	0,59	88,3
То же, среднее по шести разрезам	—	—	—	18,7 (12,7—24,3)	20,9 (16,0—30,1)	89,5	1,67 (1,53—4,7)	1,82 (1,86—4,3)	91,8
Мощный чернозем, разрез 31	93,8	151,1	66,5	17,5	26,9	65,0	5,55	6,54	85,0
То же, среднее по шести разрезам	—	—	—	14,9 (7,8—21,0)	23,2 (17,6—29,2)	67,3	5,35 (3,0—6,4)	6,38 (5,4—7,5)	83,9

Примечания: 1. Содержание в обменной форме мало отличается от суммы в воднорастворимой и обменной формах.

2. Содержание в кислотнорастворимой форме соответствует суммарному содержанию во всех изученных состояниях.

Таблица 3

Уровни накопления Sr^{90} в слое 0—5 см в зависимости от типа почв и количества осадков

Почва	Увеличение содержания Sr^{90} за два года ($\delta_2-\delta_1$)	Количество осадков за этот же период (Σ), *см*	$\frac{\delta_2-\delta_1}{\Sigma}$
Дерново-подзолистая	3,9*	155	0,025
	2,5	100	0,025
	4,5	97	0,042
	5,0	109	0,046
	9,0	79	0,114
Чернозем выщелоченный	10,6	50	0,212
Чернозем	17,2	58	0,297

* Увеличение содержания Sr^{90} за 3 года.

степени за счет нахождения в водно- и кислотнорастворимой формах, чем в обменной. Аналогичная картина наблюдается и для стабильного стронция. Содержание кальция в кислотнорастворимой форме обоих типов почв практически одинаково, что и объясняет более высокую его подвижность по сравнению со стронцием в пахотном горизонте черноземной почвы. Интересно отметить, что содержание Sr^{90} в обменной форме в пахотном горизонте дерново-подзолистой почвы, отобранной в августе 1963 г. под рожью (разрез 50), было того же порядка (69%), однако при этом отмечалось более низкое содержание его в водорастворимой (15%) и более высокое в кислотнорастворимой (16%) формах.

Таблица 4

*Распределение различных форм нахождения Sr^{90}, Sr и Ca в пахотном горизонте, %**

Почва, разрез	Водорастворимая			Обменная			Кислотнорастворимая		
	Sr^{90}	Sr	Ca	Sr^{90}	Sr	Ca	Sr^{90}	Sr	Ca
Дерново-подзолистая, разрез 7	39,2	3,6	3,2	60,8	94,2	79,5	Не обн.	2,2	17,3
Типичный чернозем, разрез 31	0,8	Не обн.	0,8	73,2	68,2	83,9	26,0	33,8	15,4

* За 100% принято содержание в единице объема.

Таблица 5

Соотношение между различными формами нахождения Sr^{90}, Sr *и* Ca *в почвах* *

Почва, разрез	Горизонт, *см*	Элемент	Отношения: обменный / водорастворимый	Отношения: кислотно-растворимый / водорастворимый
Дерново-подзолистая суглинистая окультуренная, разрез 7	$A_{пах}$ (среднее)	Sr^{90}	1,5	0
		Sr	20	0,5
		Ca	16,5	4
Мощный чернозем, окультуренный, разрез 31	$A_{пах}$ (среднее)	Sr^{90}	62,5	34,5
		Sr	1630 **	850 **
		Ca	110	18
Дерново-подзолистая, пастбище второго года пользования, разрез 10	$A_д$ 0—5	Sr^{90}	9	2
		Sr	15,5	4
		Ca	65,5	22
	$A_д$/A 5—10	Sr^{90}	10	6
		Sr	179**	109 **
		C	35	29
	A 10—15	Sr^{90}	2	0,7
		Sr	193 **	80 **
		Ca	41	16
	A 15—20	Sr^{90}	Весь в обменной форме	
		Sr	304 **	28 **
		Ca	470 **	0
Лугово-черноземная слабооглеенная сильноподзоленная, разрез 32	$A_д$ 0—2	Sr^{90}	18,5	3
		Sr	23	22
		Ca	14	8
	A′ 2—7	Sr^{90}	35	14
		Sr	35	16,5
		Ca	29	12
	A′ 7—12	Sr^{90}	1	3
		Sr	54	41
		Ca	52	12,5
	A″ 12—17	Sr^{90}	В кислотнорастворимой форме в 8 раз больше, чем в обменной	
		Sr	169	135
		Ca	35	25
	A″ 17—22	Sr^{90}	0,5	0,2
		Sr	89	62
		Ca	58	47
	A″ 22—27	Sr^{90}	0,2	5
		Sr	117	121
		Ca	45	57

* Данные получены из величин содержания Sr^{90}, Sr и Ca, выраженных соответственно в 10^{-15} *кюри/см*³, 10^{-3} *мг/см*³ и 10^{-3} *г/см*³.

** Содержание стронция и кальция в водорастворимой форме $<0{,}01 \cdot 10^{-3}$ *мг* и $<0{,}01 \cdot 10^{-3}$ *г* в 1 *см*³ соответственно.

Таблица 6

Характер распределения Sr^{90} *в профиле черноземных почв*

Почва	Горизонт	Глубина, *см*	Содержание Sr^{90}, *пкюри/м*^{2}
Типичный слабовыщелоченный суглинистый чернозем на лёссовидном суглинке	A_0	0—1	2,8
	$A_д$	1—5	15,2
	A	5—10	3,0
	A	10—15	0,8
	A	15—20	2,1
Черноземно-луговая оподзоленная на лёссовидном суглинке	A_0	0—2	10,5
	A′	2—7	16,5
	A′	7—12	2,0
	A′	12—17	0,4
	A′	17—22	2,0
	A_0	0—3	2,6
	A	3—8	20,6
	A	8—13	3,9
	A	13—18	1,1
	A	23—28	3,2

и характере органического вещества почвы и в растворимости образующихся органических соединений этих элементов. Как правило, более высокие уровни содержания радиоактивного стронция приурочены к верхним горизонтам окультуренных почв, где сосредоточена большая часть корневой системы и микроорганизмов, и гумусированным горизонтам целинных почв независимо от их типа (Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Баранов, 1964; Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Зацепина и др., 1964; Тюрюканова и др., настоящий сборник). Это объясняется тем, что горизонты, обогащенные гумусовыми веществами, характеризуются высокой емкостью поглощения катионов. В результате модельных опытов по выращиванию растений на почвах, содержащих радиоактивный стронций, было показано, что добавление органического вещества снижало поступление стронция в растения (Jones, Haghiri, 1963; Nishita a. o., 1961), что указывает косвенно на уменьшение его подвижности. Возможность нахождения в воднорастворимой форме и большая подвижность в дерново-подзолистой почве по сравнению с черноземной объясняется, в частности, большей растворимостью в воде сульфатов щелочноземельных элементов, чем гуматов.

На формы нахождения и, следовательно, степень подвижности (доступность растениям), а также характер распределения радиоактивного стронция, стабильного стронция и кальция в

почвенном покрове, помимо типа почв, будут оказывать значительное влияние свойства соединений, в виде которых они поступают в почву и в ней находятся, вид растительного покрова, климатические условия, время года и ряд других факторов, являющихся предметом специальных исследований.

ВЫВОДЫ

1. Формы нахождения и подвижность Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в почвах зависят от физико-химических свойств почв, генетического строения, вида растительного покрова и других факторов. Существенное значение имеют количество и характер органического вещества и степень растворимости соединений этих элементов с органическим веществом.

2. В дерново-подзолистой почве вышеуказанные элементы более подвижны, чем в черноземах, главным образом за счет нахождения их в воднорастворимой форме.

3. Целинные почвы независимо от их типа характеризуются меньшей подвижностью радиоактивного стронция, стабильного стронция и кальция, чем окультуренные.

ЛИТЕРАТУРА

Баранов В. И., Кунашева К. Г., Морозова Н. Г. и др. Некоторые закономерности распределения и миграции радиоактивных элементов в почвенном покрове.— Доклад Р/385 на 3-й Междун. конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.

Баранов В. И., Павлоцкая Ф. И., Тюрюканова Э. Б. Особенности распределения стронция-90 в поверхностных горизонтах черноземных почв луговостепной зоны.— Пробл. геохимии. Юбил. сб., посвящ. 70-летию со дня рождения акад. А. П. Виноградова. М., Изд-во «Наука», 1965, стр. 556.

Баранов В. И., Павлоцкая Ф. И., Федосеев Г. А. и др. Распределение стронция-90 в поверхностном горизонте почв Советского Союза в 1959—1960 гг.— Атомная энергия, 1965, № 3.

Гулякин И. В., Юдинцева Е. В. Радиоактивные продукты деления в почвах и растениях. М., Госатомиздат, 1962.

Павлоцкая Ф. И., Тюрюканова Э. Б., Блохина М. И. К вопросу об определении обменных кальция и стабильного стронция в почвах.— Ж. аналит. химии, 1966, № 2.

Павлоцкая Ф. И., Тюрюканова Э. Б., Бабичева Е. В. и др. Стронций-90, стабильный стронций и кальций в почвах и продуктах питания растительного происхождения.— Гигиена и санитария, 1965, № 11.

Павлоцкая Ф. И., Федосеев Г. А., Бабичева Е. В. и др. К вопросу о методике определения стронция-90, стабильного стронция и кальция в почвах и растительных остатках.— Почвоведение, 1964, № 2.

Поляков Ю. А. О поглощении ионов стронция и кальция почвами.— Коллоидный ж., 1959, № 2.

Тимофеева Н. А. К вопросу о миграции радиостронция в биогеоценозах.— Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 2.

Титлянова А. А., Тимофеева Н. А. О подвижности соединений кобальта, стронция и цезия в почве.— Почвоведение, 1959, № 3.

В окультуренных почвах вниз по профилю наблюдается медленное увеличение содержания стабильного стронция и кальция в воднорастворимой и обменной формах, что указывает на увеличение их подвижности в нижних слоях пахотного горизонта. При этом наблюдается корреляция между величинами емкости поглощения, суммарным количеством Sr^{90} и его содержанием в обменной форме. В распределении подвижной формы Sr^{90} также отмечается некоторое увеличение его содержания от дневной поверхности с последующим уменьшением в подпахотном горизонте. Однако в случае дерново-подзолистой почвы повышается доля содержания его в воднорастворимой форме. Следует отметить, что Sr^{90}, стабильный стронций и кальций более подвижны в почве под рожью, чем под пастбищем (разрезы 7 и 10). Кроме того, обнаружена бо́льшая степень подвижности Sr^{90} в почве под злаковыми, чем под паром (Süss, 1962).

Целинные почвы по сравнению с окультуренными характеризуются меньшей подвижностью изучаемых элементов за счет увеличения содержания их в кислотнорастворимой форме. При этом существенное значение имеет характер генетического строения почвенного профиля.

При рассмотрении распределения Sr^{90} и стабильных изотопов стронция и кальция по профилю лугово-черноземной почвы (разрез 32) легко видеть, что доли стабильных стронция и кальция убывают с глубиной очень слабо, тогда как доля Sr^{90} убывает очень интенсивно. На глубине 17—22 *см* наблюдается небольшое увеличение этих элементов, что свидетельствует об их высокой подвижности и наличии процессов выщелачивания из верхних горизонтов в нижние (см. рис. 5). Аналогичная картина наблюдалась нами в характере распределения Sr^{90} по профилю выщелоченных черноземных почв, отобранных из других разрезов (табл. 6).

В дерново-подзолистой почве за счет большей подвижности стронция и кальция в заметной степени проявляется биогенный характер их аккумуляции. Так, более высокие величины содержания отмечаются в слое 0—5 *см* разреза 10 и в 0—5 и 15—20 *см* разреза 7. В первом случае исследуемый участок представлял собой пастбище второго года пользования, а во втором, как уже отмечалось выше, поле люпинового пара (люпин запахивался). Известно, что растения из семейства бобовых являются концентраторами кальция. Кроме того, в дерново-подзолистых почвах наблюдается более высокий процент выноса растениями Sr^{90}, чем в черноземах (Гулякин, Юдинцева, 1962; Павлоцкая и др., 1965).

Формы нахождения и степень подвижности щелочноземельных элементов в почвенном профиле дерново-подзолистой и черноземной почв обусловлены физико-химическими свойствами почв и, по-видимому, главным образом различиями в количестве

Тюрюканова Э. Б., Павлоцкая Ф. И., Тюрюканов А. Н., Баранов В. И. Распределение стронция-90 в поверхностных горизонтах почв в зависимости от их типа и ландшафта.— Почвоведение, 1964, № 8
Тюрюканова Э. Б., Павлоцкая Ф. И., Тюрюканов А. Н., Зацепина Л. Н. и др. Исследование миграции радиоизотопов в почвах на примере распределения стронция-90 и церия-144 в почвах Московской обл.— Почвоведение, 1964, № 10.

Graham E. R. Uptake of waste Sr^{90} and Cs^{137} by soil and vegetation.— Soil Sci., 1958, N 2.
Fall-out program quarterly summary.— U. S. Atomic Energy Commiss., Health and Safety Lab. Rep., HASL 113, 1961, p. 97.
Jones J. B., Haghiri F. Reducing the uptake of Sr^{90} by plants in contamination Ohio soils.— Ohio J. Sci., 1962, **62**, N 2.
Morgan A. The uptake of Sr^{90} by rye grass.— J. Nucl. Energy, Pt. A, 1959, **11**, N 1.
Nishita H., Kovalewsky B. W., Steen A. I., Larson K. H. Fixation and extractability of fission products contaminating various soils and clays.— Soil Sci., 1956, **9**, N 4.
Nishita H., Romney M., Larson K. H. Uptake of radioactive fission products by crop plants.— J. Agric. and Food Chem., 1961, **81**, N 2.
Roberts H., Menzel R. G. Availability of exchangeable strontium-90 to plants.— J. Agric. and Food Chem., 1961, **9**, N 2.
Romney E. M., Neel I. W., Nishita H., Olafson I. H., Larson K. H. Plant uptake of Sr-90, Ru-106, Cs-137 and Ce-144 from soils.—Soil Sci., 1957, **83**, N 5.
Russel R. S., Milbourn G. M. Rate of entry of radioactive strontium into plants from soil.— Nature, 1957, **180**, N 4581.
Shultz R. K., Riedel H. H. Effects of aging on fixation of strontium-90 by soils.— Soil Sci., 1961, **91**, N 4.
Squire H. M. Changes with time in the availability of strontium-90 in soil.— Nature, 1960, **188**, N 4749.
Strontium-90 in milk and agricultural materials in the United Kingdom 1959—1960. ARCRL. Rep. 4, London, 1961.
Süss A. Z. Untersuchungen über die Wanderung von Nährstoffen in verschiedenen Böden.— Z. Acker- und Pflanzenbau, 1962, **114**, N 2.
Uhler R. L., Hungate F. P. Relative availability of some strontium-90 compounds in soil.— Nature, 1960, **187**, N 4733.
Wiklander L. Uptake, adsorption and leaching of radiostrontium in a lysemeter experiment.— Soil Sci., 1964, **97**, N 3.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Sr^{90} В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ ПОЧВ ЕВРОПЕЙСКОЙ ЧАСТИ СССР В 1961 г.

Э. Б. Тюрюканова, Ф. И. Павлоцкая, В. И. Баранов

Исследования характера распределения радиоактивного стронция в почвенном покрове представляет большой научный интерес для познания современных процессов почвообразования и изучения геохимии этого элемента. Практическое значение таких исследований заключается в установлении закономерностей

поведения одного из более опасных для здоровья людей радиоактивного продукта деления и установления зон его выноса и накопления.

Ранее было установлено, что характер распределения радиоактивного стронция зависит не только от его физико-химического состояния, но и от особенностей строения земной поверхности, климатических условий, вида растительности, т. е. той совокупности условий, которая определяется термином «геохимический ландшафт» (Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Баранов, 1964; Баранов, Павлоцкая, Тюрюканова, 1965; Баранов, Кунашева, Морозова и др., 1964). Изучать поведение этого изотопа в почвах разных ландшафтов наиболее удобно в годы с минимальными уровнями радиоактивных выпадений, которые практически не сказываются на содержании радиостронция в верхних горизонтах. В связи с вышесказанным был выбран 1961 г., тем более, что уже в 1960 г. количество выпавшего из атмосферы Sr^{90} соответствовало тому количеству, которое за счет различных процессов выносилось из верхних слоев (Баранов, Павлоцкая, Федосеев и др., 1965; Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Зацепина и др., 1964).

При выполнении настоящих исследований применялся сравнительно-географический метод.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились в лугово-степной и сухостепной зонах и подзоне южной тайги.

Исследованный район подзоны южной тайги представляет собой аллювиально-зандровую равнину, однообразие которой нарушается чередованием песчаных и супесчаных дюнообразных гряд высотой от 2 до 6 *м* и руслообразных заболоченных западин. Равнина прорезана небольшими речками с заболоченными и нередко заторфованными поймами. Климат умеренно-континентальный со среднегодовым количеством осадков 480—500 *м*. Грунтовые воды залегают в элювиальных ландшафтах на глубине более 3 *м*, в кумулятивных — 0,5—1,5 *м* и характеризуются слабой минерализацией. Растительность на повышениях представлена лесными ценозами, в основном борами-беломошниками, на склонах сменяющимися борами-зеленомошниками и затем сосново- и елово-мелколиственными лесами. В понижениях — осоковые, зеленомоховые болота; в плоских округлых западинах на водоразделах встречаются пушицево- и осоково-сфагновые переходные и верховые болота. Почвенный покров представлен дерново-подзолистым и болотным типом. Дерново-подзолистые почвы развиваются на повышениях и на склонах постепенно сменяются оглеенными, торфянистыми и торфяными разновидностями. Они характеризуются хорошо

выраженной хвойной или моховой подстилкой мощностью 1—7 *см* (величина последней колеблется сезонно и годично). Перегнойный горизонт (A_1) слабо выражен и представляет собой неоднородно окрашенный переход от грубогумусовой подстилки к подзолистому (A_2) горизонту. Подзолистый горизонт белесый, хорошо выраженный, мощный, резко переходящий в горизонт В. Однако в некоторых случаях горизонт A_2 очень растянут и в горизонт В переходит постепенно. Горизонт В при этом выражен очень слабо и представляет собой чередование желтовато-бурых и серовато-бурых пятен с белесыми потеками. Почва развивается на однородно окрашенных светло-желтых с ортзандовыми прослойками тонко- и мелкозернистых однородных флювиогляциальных песках. Вышеописанные почвы характеризуются легким механическим составом, высокой фильтрационной способностью и низким содержанием химических элементов (Ca, Mg, Fe, Al, Ni, Mo, V, W, Cr, Sr). Повышенное содержание некоторых элементов, в частности стронция, в подстилках связано с их биологической аккумуляцией.

Развивающиеся на склонах дерново-подзолистые почвы отличаются от вышеописанных наличием болотных процессов, проявляющихся в изменении морфологического строения за счет появления глеевых и торфяных горизонтов. Глубина и мощность последних изменяются сезонно и годично в зависимости от уровня залегания грунтовых вод, который колеблется от 0,3 до 1,5 *м*. Эти почвы характеризуются хорошо выраженной моховой подстилкой, под которой залегает сильно разложившийся, грубогумусовый торфяной горизонт (обычно маломощный — 10—15 *см*). Перегнойный горизонт выражен не повсеместно, иногда небольшими участками, пятнами. Горизонт В оглеенный, с глубины 50—60 *см* подстилается песком-плывуном.

На водоразделах наряду с дерново-подзолистыми широко представлены торфяные почвы различной мощности, приуроченные к верховым и переходным болотам. Они характеризуются слабой минерализацией и незначительным содержанием элементов зольного питания. Торф верховой или переходный залегает на низинном торфе или на тонкозернистом песке.

В междюнных западинах и в заболоченных поймах широко представлены почвы болотного типа: дерново-глеевые, перегнойно-глеевые, торфяные и торфянистые.

Дерново-глеевые почвы характеризуются хорошо выраженным дерновым горизонтом, нередко поверхностно ожелезненным, и ярко окрашенным оглеенным горизонтом B_g. В некоторых случаях, особенно в относительно хорошо дренированных поймах, встречаются дерново-глеевые почвы с остаточным оподзоливанием. Горизонт A_2 представлен пятнами между горизонтами A_1 и B_g. Такие почвы, как правило, приурочены к повышенным элементам рельефа поймы.

Перегнойно-глеевые почвы заболоченных ольховых притеррасных участков имеют темноокрашенный иловатый горизонт А и сизовато-серый или голубой горизонт G, подстилаемый пескомплывуном.

Почвы аккумулятивных ландшафтов характеризуются высоким содержанием химических элементов (Ca, Fe, Mg, Cr, Ni, V, W, Mo, Mn, Sr), которое на один-два порядка выше, чем в почвах элювиальных ландшафтов.

Район лугово-степной зоны представляет собой равнину, прорезанную многочисленными балками и оврагами; мезорельеф выражен блюдцеобразными западинами. Климат континентальный. Среднегодовое количество осадков 591 *мм,* однако наблюдаются значительные колебания по отдельным годам. В частности, 1961 г. характеризуется сравнительно небольшим количеством осадков (380 *мм*).

Растительность лугово-степная, разнотравно-злаковая: ковыли, типчак, тонконог, степные овсы, костер, мятлик, шалфей, земляной орех, клевер, колокольчик, нередко много мха (Tortula ruralis), лишайников (cladonia) и синезеленой водоросли (stratonostac). Травянистый покров густой. Лесные участки представлены одноярусной дубовой порослью 25—30 лет.

В почвенном покрове преобладает типичный мощный тяжелосуглинистый чернозем; на склонах и в блюдцеобразных понижениях развиваются выщелоченные оподзоленные черноземы и лугово-черноземные почвы, под широколиственными лесами — слабовыщелоченный чернозем. Характеристика исследованных почв приводится в работе В. И. Баранова, Ф. И. Павлоцкой, Э. Б. Тюрюкановой (1965).

Исследуемый район зоны сухих степей представляет собой приморскую плоскую равнину с хорошо выраженным блюдчатым мезорельефом. Климат засушливый; среднегодовое количество осадков 300—500 *мм.* Испаряемость в 2—4 раза превышает количество выпадающих осадков.

Растительность сухостепная сильно изреженная; на солонцеватых почвах представлена полынью таврической, типчаком и пыреем гребенчатым; на солончаковых — полынью морской, солянками и сарсазаном. Галофиты преобладают также и в растительном покрове блюдцеобразных понижений. Междернинные участки заняты мхами, лишайниками и водорослями. Почвы каштановые, солонцы и солончаки тяжелосуглинистые на гипсовом лёссе.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты радиохимических анализов, приведенные в таблице, свидетельствуют о больших различиях в характере распределения радиоактивного стронция в почвах, что уже

Распределение Sr^{90} *в различных типах почв Европейской части СССР в 1961 г.*

Почва	Горизонт	Глубина**, *см*	Содержание Sr^{90} *		
			10^{-13} *кюри/см*³	10^{-9} *кюри/м*² в данном слое	10^{-9} *кюри/м*² в слое 0—20 *см*
Дерново-подзолистая песчаная под лесом	A_0	0—3	0,5—3,1	2—3	8—14
	A_1	3—5	2,0—6,0	4—9,4	
	A_2	5—20	0,1—0,3	0,5—1,9	
Дерново-подзолистая суглинистая	A_1	0—5	4,0	19,4	23,0
	A_1	5—10	0,2	0,8	
	A_2	10—30	0,1—0,3	2,8	
Дерново-подзолистая суглинистая пахотная	$A_{пах}$	0—5	0,1—1,00	0,3—5,2	6—11
	$A_{пах}$	5—20	0,2—0,4	4—8	
	A	20—30	0,2—0,4	2—4	
Дерново-глеевая супесчаная пойменная	$A_д$	0—6	12,3	73,6	75,3
	A_1	6—12	0,1	0,7	
	B/G	12—20	0,1	1,0	
Перегнойно-глеевая пойменная	$A_д$	0—8	1,4—10	11,5—49,5	24—94
	A	8—19	1,1—8,9	12,4—44,6	
Торфяная переходного водораздельного болота	T_1	0—5	3,9	19,8	28,6
	T_1	5—10	1,2	5,8	
	T_2	10—20	0,3	3,0	
Серая лесная суглинистая пахотная	$A_{пах}$	0—10	—	3,6—4,9	12—27
	$A_{пах}$	10—20	—	9,0—22,0	
	A	20—30	—	5,0—13,0	
Мощный типичный суглинистый чернозем на лёссовидном суглинке	A_0	0—2	1,2	2,4	22—37
	A_1	2—5	4,8	14—25	
	A	5—20	0,1—0,5	3—9	
	A	20—30	0,1—0,2	1—2	
Мощный слабовыщелоченный суглинистый чернозем	A_0	0—1	1,6—5,2	1,6—5,2	24—32
	A	2—5	3—7	15—22	
	A	5—20	0,1—0,3	4,4—7	
Черноземно-луговая оподзоленная суглинистая	A_0	0—3	0,9	2,6	28,2
	A	3—8	4,1	20,6	
	A	8—18	0,5	5,0	
	A	23—28	0,7	3,2	
Мощный типичный суглинистый чернозем, пахотный	$A_{пах}$	0—5	0,1—0,2	4—9	20—34
	$A_{пах}$	5—25	1,0—2,0	23—37	
	A	25—30	0,4—1,0	1,8—5,2	

Почва	Горизонт	Глубина**, *см*	Содержание Sr^{90}*		
			10^{-13} *кюри/см*³	10^{-9} *кюри/м*² в данном слое	10^{-9} *кюри/м*² в слое 0—20 *см*
Мокрый морской сильно-оглеенный тяжелосуглинистый солончак***	A 1′ слой	0—5	1,6	8,2	20,4
	A 1″ слой	5—10	0,8	3,9	
	2′ слой	10—14	1,6	6,4	
	2″ слой	14—19	0,4	1,9	
	2‴ слой	19—24	0,5	2,3	
	3′ слой	24—30	0,3	1,9	
Сульфатно-карбонатный суглинистый солончак***	A_0	0—2	1,1	2,2	>7,7
	A_0'	2—5	0,5	1,6	
	A_0'	5—9	0,4	1,5	
	B_1	9—14	—	—	
	B_1	14—19	0,5	2,4	
	B_1	19—24	1,0	5,1	
Корковый, суглинистый солонец***	A	0—2	1,2	2,5	>2,3
	B_1	2—7	2,6	13,2	
	B_1	7—12	—	—	
	B_1	12—17	0,5	2,6	
	B_1	17—22	0,9	4,7	
	B_1	22—27	0,2	1,0	
	B_1	27—32	0,3	1,5	
Светло-каштановая слабосолонцеватая глинистая пахотная	$A_{пах}$	0—10	1,7	17,3	22,4
	B	10—15	0,5	2,6	
	B	15—20	0,5	2,5	
	B	20—25	0,3	1,7	
	B	25—32	0,2	1,8	

* Содержание Sr^{90} определялось из солянокислой вытяжки радиохимическим методом (Павлоцкая и др., 1964). Приведенные величины получены в результате анализа нескольких разрезов.

** Содержание Sr^{90} на глубине ниже 30 *см* в 1961 г. находилось на пределе точности анализа (измерение радиоактивности производилось на 4 π-проточном счетчике с эффективностью счета 80% и фоном 3 *имп/мин*).

*** Радиохимические анализы выполнены С. К. Новиковой.

отмечалось нами ранее (Баранов и др., 1964; Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Баранов, 1964; Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Зацепина и др., 1964). При этом наибольшая контрастность в содержании Sr^{90} в верхних горизонтах почвенного покрова наблюдалась в лесной зоне (Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Баранов, 1964).

По среднему содержанию этого изотопа в слое 0—20 *см* исследованные почвы можно расположить в следующий ряд: перегнойно-глеевые пойменные>дерново-глеевые пойменные>черно-

земы>торфяные>серые лесные>солонцы>каштановые>дерново-подзолистые суглинистые>солончаки>дерново-подзолистые песчаные.

Установленный порядок изменения содержания Sr^{90} в почвах разных природных зон не может быть объяснен лишь различиями в уровнях радиоактивных выпадений (Баранов, Павлоцкая, Федосеев и др. 1965). Существенное влияние на его распределение и перераспределение в почвах оказывают природные факторы и, в частности, условия их залегания, вид растительности и для культурных почв способ обработки и степень окультуренности.

Так, максимальные количества Sr^{90}, обнаруженные в пойменных почвах лесной зоны, обусловливаются стоком из элювиальных ландшафтов, особенно при больших площадях сбора. Направлением и большой величиной площади стока, а также удерживающей способностью мхов объясняется высокое содержание этого изотопа в торфяных почвах водораздельных болот. В зоне сухих степей наибольшее количество радиоактивного стронция наблюдалось в корковом солонце, расположенном в блюдцеобразном понижении, что в значительной степени обусловлено привносом элементов с поверхностным и внутрипочвенным стоком. Пониженное содержание радиоактивного стронция в выщелоченных черноземах по сравнению с типичными обусловлено не только процессами выщелачивания, но и характером растительности (исследованные выщелоченные черноземы развиваются под лесом).

Не менее важным фактором являются физико-химические свойства почв, которые обусловливают различную подвижность химических элементов и в том числе радиоактивного изотопа стронция (Павлоцкая, Зацепина и др., настоящий сборник). Как правило, Sr^{90} в большей степени накапливается в черноземных почвах, характеризующихся высоким содержанием органического вещества и высокой емкостью поглощения. Более низкое содержание Sr^{90} в каштановых и засоленных почвах, несмотря на преобладание восходящих потоков над нисходящими, объясняется небольшим количеством органического вещества. Последнее обусловливает меньшую степень «закрепляемости» в верхних горизонтах. Пониженное содержание Sr^{90} в гидрогенных солончаковых почвах связано, по всей вероятности, с их малой гумусностью и сильной обводненностью. Дерново-подзолистые суглинистые почвы, имеющие более тяжелый механический состав, чем дерново-подзолистые песчаные, отличаются более высоким содержанием Sr^{90}, так как в них он менее подвижен.

Характер вертикального распределения Sr^{90} по почвенному профилю определяется не только источником поступления, обусловливающим более высокое содержание в слое 0—5 *см* (Тюрюканова, Павлоцкая, Тюрюканов, Зацепина и др., 1964), но и гене-

тическим строением почвы, которое оказывает влияние на перераспределение этого изотопа с течением времени.

В дерново-подзолистых почвах максимальное количество Sr^{90} обнаружено в перегнойном горизонте, расположенном между подстилкой и подзолистым горизонтом. Резкое уменьшение содержания в элювиальном горизонте может быть объяснено относительно прочным «закреплением» Sr^{90} в горизонте А, характеризующемся высокой концентрацией гумуса и большей величиной емкости поглощения. Со временем Sr^{90} должен мигрировать в горизонт В и в нем накапливаться. Это явление наблюдалось нами в 1964 г. Содержание Sr^{90} в подстилках зависит от особенностей, степени разложения и времени образования. Так, наибольшее количество Sr^{90} отмечалось в хорошо разложившихся хвойно-лиственных и моховых подстилках; наименьшее — в рыхлых слаборазложившихся подстилках, образовавшихся в 1960 г., который характеризовался невысокими уровнями радиоактивных выпадений.

В заболоченных пойменных дерново-глеевых и перегнойно-глеевых почвах в горизонте А концентрировалось 97—99% от общего количества Sr^{90}, в подстилающем глеевом горизонте Sr^{90} практически отсутствовал. Однако в 1962 г. в связи с особенными гидрометеорологическими условиями исследуемого района содержание Sr^{90} в горизонте А резко уменьшилось за счет его миграции до уровня грунтовых вод, которые поднялись до глубины 30—40 *см*, а иногда в течение всего лета стояли над поверхностью почвы. Содержание этого изотопа в грунтовых водах составило 2—6 *пкюри/л*.

В торфяных почвах Sr^{90} проникал на большую глубину и распределялся по профилю более равномерно, чем в дерново-подзолистых. Это объясняется как особенностями органического вещества этих почв (небольшая емкость поглощения, легкоподвижная органика и т. д.), так и сильной обводненностью и условиями залегания их в районе выклинивания почвенно-грунтовых вод.

В мощных типичных черноземах основное количество Sr^{90} обнаружено в верхней части перегнойного горизонта (2—7 *см*), что совпадает с максимальным содержанием перегноя. Сравнительно невысокое содержание радиоактивного стронция в горизонте A_0 (сухой плотный войлок) обусловлено физико-химическими особенностями этого горизонта и временем образования (период минимальных радиоактивных выпадений).

В выщелоченных и оподзоленных лугово-черноземных почвах наблюдается вымывание радиоактивного стронция вниз по профилю и некоторое увеличение содержания его в верхней части иллювиального горизонта.

Наблюдаемый характер распределения Sr^{90} в черноземных почвах в значительной степени обусловлен формами нахождения

и степенью подвижности этого изотопа (Павлоцкая, Зацепина и др., настоящий сборник). Например, большая подвижность в выщелоченных и оподзоленных черноземах по сравнению с типичными обусловлена нахождением его в воднорастворимой форме.

В почвах зоны сухих степей обнаружены различия в характере распределения Sr^{90} в профилях солончаковой и солонцово-каштановой групп. В первом случае Sr^{90} проникает в более глубокие горизонты, по-видимому, за счет большей подвижности, которая обусловлена сильной обводненностью и низким содержанием гумусовых веществ.

В солончаковых почвах более высокое содержание Sr^{90} отмечается в солевой корке и верхней части гипсового горизонта (19—24 *см*) в результате образования малорастворимого сульфата.

В корковом солонце наблюдаются два максимума в содержании радиоактивного стронция: первый — в иловатом плотном горизонте (2—7 *см*), подстилающем рыхлую слабогумусированную корку, а второй — на глубине 17—22 *см* в верхней части гипсового горизонта, аналогично солончаковой почве.

Содержание и характер распределения радиоактивного стронция в окультуренных почвах, как уже отмечалось выше, зависит от степени окультуренности и агротехники. По сравнению с целинными почвами Sr^{90} распределен в пределах пахотного горизонта более равномерно; однако наблюдается более высокое содержание его на глубине 10—20 *см* (Павлоцкая и др., 1965). Суммарное содержание в пахотном слое несколько ниже, чем в целинных почвах. При этом в случае черноземных почв различия в содержании радиоактивного стронция в окультуренных и целинных почвах проявляются в меньшей степени, чем в дерново-подзолистых. Это обусловлено большей подвижностью Sr^{90} в дерново-подзолистых почвах (Павлоцкая, Зацепина и др., настоящий сборник) и большей величиной выноса его с урожаем сельскохозяйственных растений. Было найдено, что клевер выносит из черноземных почв 0,9% Sr^{90}, а из дерново-подзолистых — 3,3% от содержания его в пахотном горизонте (Павлоцкая, Тюрюканова и др., 1965).

ВЫВОДЫ

1. Распределение Sr^{90} в почвенном покрове зависит от типа почв, содержания в них органического вещества, особенностей залегания, типа растительного покрова.

2. Максимальное содержание Sr^{90} характерно для высокогумусных черноземных и пойменных дерново-глеевых и перегнойно-глеевых почв.

3. В дерново-подзолистых почвах Sr^{90} концентрируется в верхней части горизонта А под рыхлой слаборазложившейся подстилкой.

4. В черноземных и торфяных почвах Sr^{90} распределяется по профилю более равномерно.

5. В пойменных заболоченных почвах Sr^{90} концентрируется в перегнойном горизонте, а в глеевом практически отсутствует.

6. В засоленных почвах Sr^{90} накапливается в солевой корке и в верхней части гипсового горизонта.

ЛИТЕРАТУРА

Баранов В. И., Кунашева К. Г., Морозова Н. Г. и др. Некоторые закономерности распределения и миграции радиоактивных элементов в почвенном покрове.— Доклад P/385 на 3-й Междун. конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.

Баранов В. И., Павлоцкая Ф. И., Тюрюканова Э. Б. Особенности распределения стронция-90 в поверхностных горизонтах черноземных почв лугово-степной зоны. В кн.: Пробл. геохимии. М., Изд-во «Наука». 1965.

Баранов В. И., Павлоцкая Ф. И., Федосеев Г. А и др. Распределение стронция-90 в поверхностном горизонте почв Советского Союза в 1959—1960 гг.— Атомная энергия, 1965, № 3.

Доклад Научного комитета Организации Объединенных Наций по действию атомной радиации. Т. 2 (приложение E—F).— Документ ООН, 1962, A/5216.

Павлоцкая Ф. И., Тюрюканова Э. Б., Зацепина Л. Н. и др. Стронций-90, стабильный стронций и кальций в почвах и продуктах питания растительного происхождения.— Гигиена и санитария, 1965, № 11.

Павлоцкая Ф. И., Федосеев Г. А., Бабичева Е. В. и др. К вопросу о методике определения стронция-90, стабильного стронция и кальция в почвах и растительных остатках.— Почвоведение, 1964, № 2.

Тюрюканова Э. Б., Павлоцкая Ф. И., Тюрюканов А. Н., Баранов В. И. Распределение стронция-90 в поверхностных горизонтах почв в зависимости от их типа и ландшафта.— Почвоведение, 1964, № 8.

Тюрюканова Э. Б., Павлоцкая Ф. И., Тюрюканов А. Н., Зацепина Л. Н. и др. Миграция радиоизотопов в почвах на примере распределения стронция-90 и церия-144 в почвах Московской области.— Почвоведение, 1964, № 10.

Hardy E. P., List R. Y., Machta L., Alexander L. T., Allen I. S., Meyer M. W. Sr-90 in the Earth Surface. II. Summary and interpretation of a worldwide soil sampling program, 1960—1961. Results.— Division of Technical Information, U. S. Atomic Energy Commiss., Doc. A/AC 82/G/L 822/1962.

Глава II

ПОВЕДЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ПОЧВАХ

ПОВЕДЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В СИСТЕМЕ ПОЧВА — РАСТВОР

Н. В. Тимофеев-Ресовский, А. А. Титлянова,
Н. А. Тимофеева, Г. И. Махонина,
И. В. Молчанова, М. Я. Чеботина

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. Радиоактивные осадки и отходы атомной промышленности, помимо воздуха, загрязняют природные воды и почвы. В почвы они могут попадать с загрязненными природными или сточными водами, а также из воздуха с оседающими аэрозолями. Опасность, которую представляют такие загрязнения, очевидна, так как почвы и природные воды являются теми компонентами биогеоценозов, с которыми теснее всего связана жизнь различных сообществ живых организмов. Стабильные изотопы тех же элементов, радиоактивные изотопы которых заражают биосферу, присутствуют в почвах и водах в рассеянном состоянии. Концентрация этих стабильных изотопов чаще всего на порядки величин выше, чем концентрации радиоактивных изотопов.

В ряде случаев при попадании в воду радиоактивные изотопы быстро переходят в те же химические формы, в которых находятся стабильные изотопы данных элементов (Bryant e. a., 1960; Loutit, Russel, 1961; Russel, Rossingham, 1961). Однако чаще радиоактивные изотопы в природных водах длительное время сохраняют специфические для их возникновения химические формы (Amphlett, 1955; Graham, 1959), отличные от природных форм этих элементов, и поэтому их миграция отличается от миграции стабильных изотопов. Тем не менее с течением времени радиоактивные изотопы переходят в устойчивые, характерные для данного элемента химические формы и включаются, до своего распада, в биогеохимические циклы этого элемента. Поэтому в большинстве случаев мы не можем отрывать изучение поведения радиоактивных изотопов от изучения поведения химических элементов и в экспериментальных работах с изотопами должны учи-

тывать концентрации, в которых присутствуют в природе интересующие нас элементы.

§ 2. Так как рассеянные элементы присутствуют во всех природных телах в микроколичествах (Вернадский, 1954); то экспериментальное изучение поведения рассеянных элементов можно проводить, только оперируя с их микроколичествами. Метод меченых атомов, простой и точный, дал возможность исследовать поведение чрезвычайно малых количеств вещества. Несмотря на то, что часто мы не знаем природных форм рассеянных элементов в водах и почвах и поэтому не можем их создать в эксперименте, изучение поведения микроконцентраций рассеянных элементов в модельных опытах дает нам картину, близкую к наблюдаемой в природе. Это можно проиллюстрировать на примере стронция, цезия, цинка, кобальта (Бамберг, Балоде, 1957; Виноградов, 1950; Иванов, 1954; Клечковский и др., 1959; Кокотов и др., 1962; Махонина, Молчанова, 1961; Пейве, 1961; Перельман, 1961; Титлянова, 1962, 1963; Хорстман, 1959; Banerjee a. o., 1953; Lüders, 1956; Nelson, Melsted, 1955; Scharrer, Höfner, 1958). Включение всех доступных радиоизотопов в почвенно-химическое изучение значительно обогатит наши знания о геохимии рассеянных элементов, об их миграции в системах почва — раствор, почва — раствор — растения (Тимофеев-Ресовский, 1957, 1962).

§ 3. Миграция химических элементов в почвах с физико-химической точки зрения представляет собой непрерывный ряд повторяющихся процессов сорбции элемента почвой из водного раствора и десорбции его из почвы в водный раствор. Под сорбцией в данном случае мы понимаем любой процесс, при котором элемент из жидкой фазы переходит в твердую, а под десорбцией — любой процесс, в результате которого элемент из твердой фазы переходит в жидкую. Для суждения о характере поведения элемента необходимо иметь представление о прочности его сорбции почвой и о влиянии различных факторов, определяющих его миграционную способность. Факторы миграции можно разделить на две группы: внутренние и внешние. К внутренним факторам миграции отнесем химическую индивидуальность элемента, его концентрацию и химическую форму, которая определяется как характером элемента и его концентрацией, так и факторами среды. К основным внешним факторам миграции относятся: присутствие в водном растворе посторонних ионов, величина pH и окислительно-восстановительный потенциал среды, наличие в растворе мигрирующих коллоидов, комплексующая способность растворенных органических веществ.

Сочетание различных факторов будет определять подвижность элементов в почвах.

§ 4. Экспериментальное изучение редких и рассеянных элементов в почве позволит создать классификации элементов по типу их поведения в почве. Одним из возможных вариантов

такой классификации является объединение в группу (тип поведения) элементов, одинаково отвечающих на изменение факторов миграции. Определение группы должно проходить по факторам, основным для ее членов. Ясно, что такие группы будут перекрываться и встретятся элементы, которые одновременно могут быть отнесены к разным группам. Несмотря на этот недостаток эмпирической классификации, она позволит представить получаемые результаты в наиболее обобщенном виде. Кроме того, классификация явится рабочим инструментом в исследовании, позволяющим предсказывать с большей или меньшей степенью вероятности поведение элемента при изменении нескольких факторов и ориентироваться при переходе к другим типам почв. При классификации выявятся элементы, резко отличающиеся по типу поведения от всех групп, что связано чаще всего со специфичностью реакций таких элементов в системе раствор — почва.

В настоящей работе будут представлены результаты опытов по сорбции радиоизотопов почвами и по влиянию факторов миграции на сорбционно-десорбционные процессы. В заключении будет дан предварительный набросок эмпирической классификации изученных элементов по типу их поведения в системе раствор — почва.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

§ 5. Вся работа проводилась с радиоактивными изотопами, краткая характеристика которых приведена в табл. 1. Радиоактивность растворов была приблизительно 10 *мккюри/л*, концентрации растворов большинства радиоизотопов соответствовали величинам, указанным в табл. 1. В опытах по определению влияния концентрации элемента на процессы его сорбции и десорбции использовались химически чистые соли стабильных изотопов, меченных соответствующими радиоизотопами. Все опыты, описываемые в настоящей работе, проводились на выбранной в качестве эталона дерново-луговой пойменной почве, горизонт A_1 (Южный Урал, Ильменский заповедник). Опыты, описываемые в § 19, проводились, кроме того, на черноземе, горизонт A_1 (Казацкая степь, Центрально-Черноземный заповедник), красноземе, горизонт A_1 (Грузия) и дерново-подзолистой почве, горизонт A_2 (Московская обл.). Химическая характеристика почв приведена в табл. 2.

§ 6. Опыты проводились в динамических и статических условиях. В динамических условиях растворы соответствующих радиоизотопов пропускались через стеклянные колонки, заполненные почвой. Растворы радиоизотопов готовились на озерной воде малой минерализации с pH 7,8. Объем почвенного фильтра составлял 20 *см*^{3}, количество пропущенного раствора 100 объемов (2 *л*), скорость фильтрации около 1 *мл/мин*. По радиоактивности

Таблица 1

Формы соединений изотопов и их активности

Радиоизотоп	Химическое соединение	Концентрация раствора (в М.) радиоизотопа при радиоактивности раствора 10^{-5} *кюри/л*
Na^{22}	Хлористый натрий	Без носителя
S^{35}	Сернокислый натрий	10^{-7}
S^{35}	Сернистый натрий	10^{-7}
Fe^{59}	Сернокислое железо	10^{-6}
Co^{60}	Хлористый кобальт	10^{-6}
Zn^{65}	Сернокислый цинк	10^{-6}
Rb^{86}	Хлористый рубидий*	10^{-6}
Sr^{90}	Хлористый стронций	10^{-9}
Y^{91}	Хлористый иттрий	10^{-10}
Nb^{95}	Щавелевокислый ниобий	10^{-12}
$Zr^{95}+Nb^{95}$	Щавелевокислый цирконий и ниобий	10^{-9} по цирконию
Ru^{106}	Хлористый рутений	10^{-9}
Ag^{110}	Азотнокислое серебро	10^{-5}
Cd^{115}	Хлористый кадмий	10^{-5}
J^{131}	Иодистый калий	Без носителя
Cs^{137}	Хлористый цезий	10^{-9}
Ce^{144}	Хлористый церий	10^{-9}
Pm^{147}	Азотнокислый прометий	10^{-10}
W^{185}	Вольфрамовокислый натрий	10^{-5}
Hg^{203}	Хлорная ртуть	10^{-6}

* Радиоактивные загрязнения рубидия, взятого в опыт, не превышали 3%.

исходного раствора и фильтрата устанавливали процент сорбции радиоизотопа почвенным фильтром. Процент десорбции определялся пропусканием через колонку с почвой, сорбировавшей определенное количество радиоизотопа, 100 объемов чистой отфильтрованной озерной воды и измерением радиоактивности фильтрата. Часть колонок после окончания опытов по сорбции разбиралась для определения распределения радиоизотопов по почвенному фильтру. Для этого фильтр делился на пять равных горизонтальных слоев и производилось измерение радиоактивности почвы каждого слоя.

В статических опытах навеску почвы в 1 *г* и 20 *мл* раствора соответствующего радиоизотопа (в статических опытах все растворы готовились на дистиллированной воде, за исключением природных настоев) перемешивали на механической мешалке до установления равновесия в системе раствор — почва. После окончания перемешивания почву отделяли от раствора центрифугированием, промывали 20 *мл* дистиллированной воды, заливали 20 *мл* десорбирующего раствора и вновь перемешивали до

Таблица 2

Валовой химический анализ почв, % на прокаленную навеску

Почва	Гигроскопическая влага	Потеря при прокаливании	Гумус	Si	Al	Fe	Ca
Дерново-луговая	4,48	12,6	12,2	26,9	9,3	5,28	5,82
Чернозем	3,89	12,3	10,6	36,4	6,8	2,40	0,85
Краснозем	3,71	13,4	5,3	33,5	8,95	4,28	0,74
Дерново-подзолистая, горизонт A_2	1.49	4,94	0,2	35,8	8,00	1,95	0,80

Почва	Mg	P	pH вытяжки		Обменный Ca	Обменный Mg
			водной	солевой	*мг·экв*/100 *г* почвы	
Дерново-луговая	3,66	0,0010	6,7	5,5	40	12,0
Чернозем	0,63	0,0010	6,8	6,0	55	3,5
Краснозем	0,11	0,0008	6,2	5,8	12	0,2
Дерново-подзолистая, горизонт A_2	0,08	0,0006	5,3	4,8	не определялся	

установления равновесия. Процент сорбции радиоизотопа определяли по изменению радиоактивности раствора до и после сорбции. Процент десорбции определяли, измеряя радиоактивность, перешедшую из почвы в десорбирующий раствор. В опытах по оценке влияния концентрации элементов радиоизотоп вносили в кислый раствор соли соответствующего стабильного изотопа и раствор выпаривали несколько раз досуха для перевода радиоактивного и стабильного изотопов в одну и ту же химическую форму. Для опытов по десорбции радиоизотопов природными экстрактами экстракты готовились путем месячного настаивания 1 *л* озерной воды на 100 *г* сухих желтых листьев осины, черемухи, березы, липы и хвои сосны.

Измерение радиоактивности производилось при помощи радиометра Б-2 с торцовой трубкой МСТ-17. Время измерения выбиралось так, чтобы ошибка измерения не превышала 3%. Измерение Sr^{90} проводилось после установления равновесия с его дочерним продуктом Y^{90}. Измерение радиоактивности $Zr^{95}+Nb^{95}$ в их смеси проводилось с фильтрами и результаты измерения рассчитывались по соответствующей формуле. В необходимых случаях вводилась поправка на самопоглощение в образце.

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

§ 7. В этом разделе будут изложены и кратко обсуждены результаты следующих опытов:

1. Ориентировочные опыты, проводившиеся в динамических условиях, с 19 радиоизотопами. Основной задачей этих опытов было получение выходных кривых, описывающих степень и характер сорбции радиоизотопов, данных по десорбции радиоизотопов из почвенных фильтров и распределению изучаемых изотопов по почвенным фильтрам.

2. Опыты, проводившиеся в статических условиях, с 12 радиоизотопами. Целью этих опытов было изучение: а) коэффициентов распределения изотопов в системе вода — почва, б) десорбции радиоизотопов, в) влияния pH раствора и присутствия гидроокиси железа на сорбцию изотопов, г) влияния концентрации элемента на процессы его сорбции и десорбции.

3. Некоторые специальные опыты, сводящиеся к а) установлению влияния комплексона ЭДТА на десорбцию сорбированных почвой изотопов, б) изучению влияния природных настоев зеленой массы наземных растений на десорбцию изотопов, в) установлению различий в сорбции радиоизотопов почвами разного типа.

Все опыты, за исключением пункта 3в, были поставлены с дерново-луговой почвой. Перечисленным выше вопросам будут посвящены § 8—19. В дальнейшем изложении мы будем пользоваться термином радиоизотоп наряду с термином элемент.

§ 8. Динамические опыты были проведены с 19 изотопами, причем S^{35} была взята в форме S'' и SO_4'', а Fe^{59} — в ионной форме при pH 3 и в коллоидной при pH 8. Кривые выхода изотопов (рис. 1) делятся на четыре типа (Тимофеева, Титлянова, 1959б).

Тип I. Содержание радиоактивности в фильтрате постоянно, не зависит от числа объемов протекшего раствора (в пределах 200 объемов) и не превышает 5%.

Тип II. Содержание радиоактивности в фильтрате постоянно, не зависит от числа объемов протекшего раствора (в пределах 200 объемов) и колеблется для разных изотопов от 10 до 75%.

Тип III. Содержание радиоактивности в фильтрате возрастает с увеличением числа объемов протекшего раствора. В простом или полулогарифмическом масштабе кривая выхода является прямой линией с угловым коэффициентом, отличным от нуля.

Тип IV. Содержание радиоактивности в фильтрате постоянно и превышает 85%.

Тип IVa. Содержание радиоактивности в фильтрате возрастает при пропускании первых 20 объемов выше 85%, а затем остается постоянным.

В табл. 3 приведены данные по кривым выхода всех изученных элементов.

Элементы, дающие I и III типы кривых выхода, при тех концентрациях, которые использовались в работе, присутствуют в растворе в катионной форме; все изотопы со II типом кривых выхода, за исключением ртути, гидролизуются в условиях опыта,

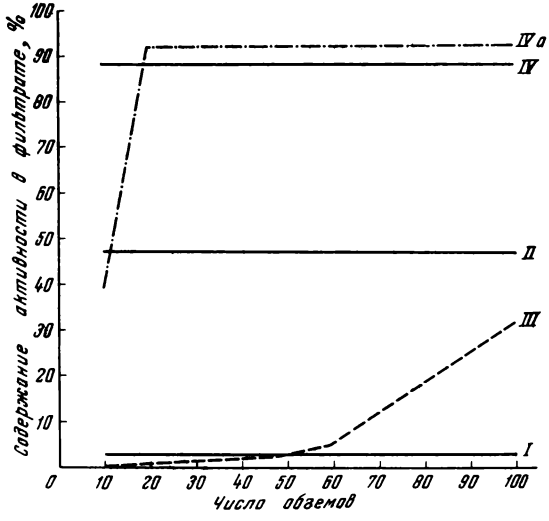


Рис. 1. Типы кривых выхода радиоизотопов из почвенных фильтров:
I — необменный тип, *II* — многоформный тип, *III* — обменный тип, *IV* и *IVa* — анионный тип

ртуть не гидролизуется, но может восстанавливаться до металла; элементы, дающие IV и IVa типы кривых выхода, находятся в растворе в виде анионов. Кривая выхода типа I характерна для необменного поглощения ионов, типа III — для обменного. Кривая типа II свидетельствует о наличии в растворе, по крайней мере двух форм изучаемого элемента — сорбируемой почвой и несорбируемой. Кривые выхода типов IV и IVa характеризуют слабо поглощаемые формы элемента, в данном случае — анионную форму.

Таким образом, микроконцентрации элементов, присутствующих в растворе полностью в катионной форме, сорбируются почвой по обменному или необменному типу. Особенности сорбции микроколичеств гидролизующихся и меняющих свою валентность элементов объясняются их многоформностью в растворе. На примере железа видна как необменность поглощения почвой катионов этого элемента, так и его многоформность в гидролизованном состоянии. В соответствии со сказанным отнесем Zn, Co,

Таблица 3

Характеристика кривых выхода элементов из почвенных фильтров

Тип I		Тип II		Тип III		Тип IV	
Элемент	Содержание элемента в фильтрате, %	Элемент	Содержание элемента в фильтрате, %	Элемент	Уравнение кривой выхода	Элемент в его химической форме	Содержание элемента в фильтрате, %
Fe (ионное)	3,6±0,41	Zr	72,5±1,7	Na	$Y=1,8028+X$	S''	93,1±0,8
Zn	3,5±0,33	Ru	62,0±0,3	Rb	$Y=0,2178\ X-0,6005$	SO_4''	88,0±1,9
Co	3,5±0,24	Fe (колл.)	47,0±1,5	Sr	$Y=0,1779\ X-0,9137$		Тип IVa
Cd	0,5±0,10	Nb	40,5±2,1	Ag	$Y=0,0942\ X-0,0386$, где $Y=\log$ % элемента в фильтрате,		Содержание элемента в фильтрате через $10V$, %
Cs	0,5±0,03	Hg	25,7±2,2				
		Y	13,4±1,0			WO_4''	39,0±5,7
		Ce	13,2±0,7			J''	68,2±6,0
		Pm	11,6±0,6		$X=10V$,		Содержание элемента в фильтрате на плато, %
					V=число объемов протекшего раствора	WO_4''	92,0±2,0
						J''	88,0±1,4

Cd, Cs к типу необменных, а Na, Rb, Sr, Ag к типу обменных элементов. Zr, Ru, Fe, Nb, Hg, Y, Ce, Pm дают в растворе сорбируемые и несорбируемые почвой формы. Сорбируемая форма элемента может поглощаться почвой как по обменному, так и по необменному типу. Следовательно, тип поглощения будет относиться и определенной химической форме данного элемента. Для элемента же в целом наиболее характерно наличие в растворе нескольких химических форм. Считая это обстоятельство крайне важным и разбивая элементы на группы по типу кривых выхода, отнесем вышеперечисленные элементы в группу многоформных.

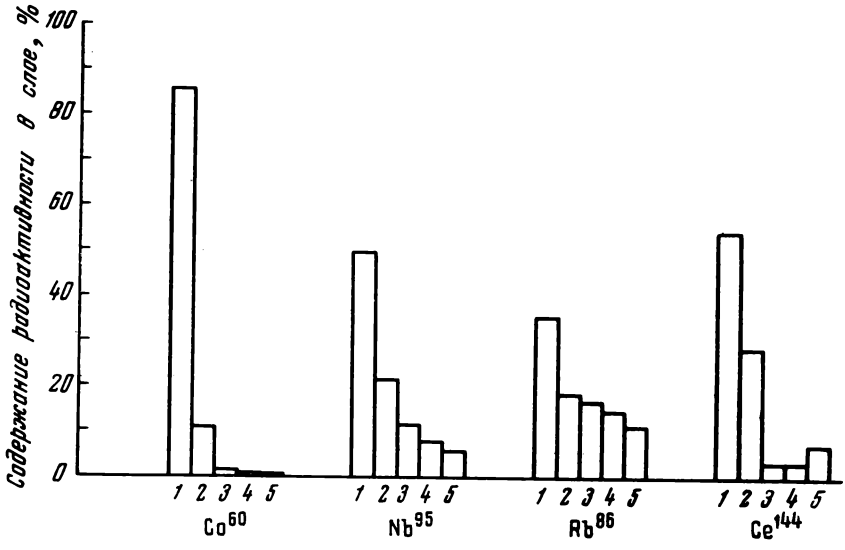


Рис. 2. Типы распределения изотопов по почвенным фильтрам:

1, 2, 3, 4, 5 — слои почвенного фильтра

§ 9. Распределение элементов по почвенному фильтру в колонке было изучено для 15 элементов. Распределение характеризуется содержанием радиоизотопа, выраженным в процентах от радиоактивности всего фильтра, в каждом из пяти слоев, на которые разбивался почвенный фильтр. На рис. 2 на примерах Co, Nb, Rb и Ce изображены четыре типа распределения, выявившиеся в результате анализа материала.

Тип 1. Содержание изотопа резко падает по длине фильтра и составляет в первом слое 70—99%, в пятом 0—1%. Распределение не зависит от числа объемов протекшего раствора (в пределах 200 объемов).

Тип 2. В первом слое сосредоточено около половины всей радиоактивности фильтра (40—70%), начиная со второго слоя

содержание радиоизотопа равномерно падает и составляет в пятом слое 1—10%. Распределение не зависит от числа объемов протекшего раствора (в пределах 200 объемов).

Тип 3. Содержание радиоизотопа равномерно падает по длине фильтра и составляет в первом слое 20—40%, в пятом — 10—20%. Распределение зависит от числа объемов протекшего раствора, переходя от первого типа (до проскока радиоактивности в фильтрат) через третий тип (от точки содержания радиоактивности 30% от исходной до насыщения фильтра) к совершенно равномерному (при насыщении фильтра).

Тип 4. Содержание радиоизотопа имеет минимум в середине фильтра, распределение зависит от скорости фильтрации раствора.

Первый тип распределения по почвенному фильтру дают необменные элементы Cs, Zn, Cd, Co и ионное Fe; второй тип характерен для многоформных элементов Hg, Y, Nb, коллоидного Fe, Ru и для Ag; третий тип дают обменные элементы Na, Rb, Sr; четвертый тип наблюдается у Ce и Zr, которые относятся к многоформным элементам. Тип распределения связан с характером реакций элементов в системе раствор — почва. Необменные элементы прочно сорбируются почвой, не вытесняются из нее катионами, присутствующими в озерной воде, и поэтому задерживаются почти полностью первым слоем фильтра. У многоформных элементов сорбируемая форма поглощается, по-видимому, первым слоем фильтра. В результате этого в растворе равновесие между формами сдвигается в сторону образования сорбируемой формы, которая и захватывается следующими слоями фильтра. В тех случаях, когда равновесие между формами устанавливается медленно, например у Ce (Титлянова, Тимофеева, 1962), сорбируемая форма в значительном количестве появляется в растворе только через некоторое время, уже у конца почвенного фильтра, и тут мы наблюдаем второй максимум в содержании радиоизотопа (тип 4). Обменные элементы, конкурируя с катионами раствора, довольно быстро насыщают фильтр и дают в предельном случае совершенно равномерное распределение.

§ 10. В табл. 4 представлены результаты опытов по десорбции элементов из почвенных фильтров 100 объемами озерной воды. Как видно из данных таблицы, элементы обменного типа Na, Rb и Sr десорбируются больше, чем на 10%, элементы необменного типа — меньше, чем на 1%. Часть многоформных элементов занимает промежуточное положение: Zr, Nb, Ru десорбируются больше, чем на 1%, но меньше, чем на 10%. Другая часть — Y, Ce, Fe⁻ — десорбируется так же слабо, как необменные элементы. Это вполне понятно, так как сорбируемая форма может поглощаться по необменному типу. Интересно поведение серебра: этот элемент сорбируется по типу обменного поглощения,

Таблица 4

Десорбция элементов из почвенных фильтров

I*		II		III	
Элемент	% десорбции	Элемент	% десорбции	Элемент	% десорбции
Zn	0,2	Zr	4,0	Na	100,0
Co	0,5	Ru	1,5	Rb	74,0
Cd	0,2	Fe	0,9	Sr	22,0
Cs	0,0	Nb	2,4	Ag	0,1
		Y	0,1		
		Ce	0,9		
		Pm	2,9		

* I, II, III—тип кривой выхода элемента.

но очень незначительно десорбируется, что характерно для необменного поглощения.

§ 11. На рис. 3 изображены коэффициенты распределения

$$K_p = \frac{\%\ \text{радиоизотопа в твердой фазе} \times \text{объем жидкой фазы}}{\%\ \text{радиоизотопа в жидкой фазе} \times \text{вес твердой фазы}}$$

изучаемых элементов в системе дистиллированная вода — дерново-луговая почва. Как видно из рисунка, по величине коэффициентов распределения изотопы можно разбить на три группы. К первой группе ($K_p > 1000$) относятся все элементы необменного типа, а также серебро и стронций. Ко второй группе ($10 < K_p < 1000$)—Rb, Y, Ce. К третьей группе ($K_p < 10$) относятся только многоформные элементы.

Таким образом, элементы необменного типа отличаются наиболее высокими коэффициентами распределения, а элементы многоформного типа — наиболее низкими.

§ 12. В табл. 5 приведены данные по десорбции элементов из дерново-луговой почвы водой и 0,1 н. растворами солей. По способности десорбироваться изученные изотопы можно разбить на три группы. К первой группе отнесем элементы, которые десорбируются Na, Ca и Al меньше, чем на 5%; сюда войдут Cs, Ag, Y, Ce, Fe. Вторая группа состоит из Zn, Cd и Co, они вытесняются натрием приблизительно на 5%, кальцием больше чем на 10% и алюминием больше чем на 30%. К третьей группе относятся обменные элементы Na, Rb и Sr, которые вытесняются натрием и кальцием больше чем на 10% и алюминием больше чем на 30%. Полученные данные демонстрируют воздействие присутствующих в растворе посторонних ионов на сорбционно-десорбционные процессы. Этот миграционный фактор оказывает большое

влияние на обменные элементы Na, Rb и Sr. Легкая замещаемость в почве всеми катионами должна быть отмечена как характерный признак группы обменных элементов. Сорбируемые формы Y, Ce и Fe, а также Cs и Ag закрепляются в почве очень прочно и вступают в обменные реакции лишь в малой степени.

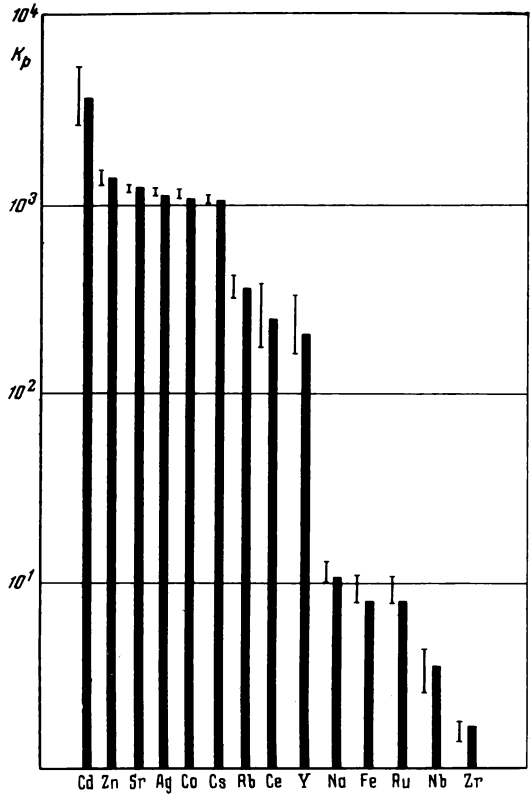


Рис. 3. Коэффициенты распределения радиоизотопов в системе вода — дерново-луговая почва. Для каждого K_p приведена ошибка

Полученные данные не позволяют включить Ag в группу обменных элементов. Причину повышения количества Ag в растворе при увеличении числа пропущенных объемов в динамических опытах следует, по-видимому, искать в реакциях восстановления Ag до металла в системе раствор — почва. Zn, Cd и Co хотя и значительно десорбируются Ca и Al, но отличаются от группы обменных элементов малой замещаемостью Na. Резкое отличие между обменными и необменными элементами в сорбционных процессах проявляется при изменении концентрации конкури-

Таблица 5

Десорбция сорбированных элементов (%) из дерново-луговой почвы дистиллированной водой и 0,1 н. растворами солей

Десорбируемый элемент	Десорбирующий катион							
	H_2O	$Na^{\cdot}$	$K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Zn^{\cdot\cdot}$	$Cu^{\cdot\cdot}$	$Fe^{\cdot\cdot\cdot}$	$Al^{\cdot\cdot\cdot}$
Zn	1,2	5,2	6,2	26,7	67,0	78,9	71,1	58,5
Cd	1,0	5,3	6,1	29,0	50,7	64,6	58,8	67,5
Co	0,5	3,7	6,0	18,1	74,2	86,0	79,2	76,0
Cs	0,3	1,2	7,0	1,5	—	—	—	1,5
Ag	1,5	1,5	1,2	1,4	2,6	2,4	—	4,7
Na	35,0	—	78,0	76,0	—	—	—	—
Rb	5,5	24,2	42,5	23,0	—	—	—	35,0
Sr	1,5	18,9	25,0	70,3	—	—	—	90,0
Y	0,9	1,0	1,3	4,4	6,3	30,0	45,0	8,0
Ce	1,9	2,6	2,6	4,8	6,9	7,7	10,0	4,8
Fe	0,7	2,0	0,7	2,0	1,0	4,0	—	7,0

рующего иона (Тимофеева, Титлянова, 1959б; Титлянова, Тимофеева, 1959). На рис. 4 представлена сорбция Na, Rb, Cs и Ag из растворов KNO_3 и сорбция Sr и Co из растворов $Ca(NO_3)_2$ при изменении концентрации K и Ca в растворе. Как видно из рисунка, малые концентрации K и Ca не оказывают влияния на необменные элементы Cs, Ag и Co, заметно снижая сорбцию обменных Na, Rb и Sr. При высоких концентрациях K и Ca сорбция Na, Rb и Sr падает до 10% и ниже, в то время как сорбция Cs и Co снижается только до 70%, а сорбция Ag практически не меняется. Следует отметить идентичность кривых зависимости процента сорбции элемента от концентрации конкурирующего катиона для Na, Rb и Sr.

Таким образом, группа обменных элементов характеризуется замещаемостью всеми катионами и резким снижением процента сорбции с увеличением концентрации конкурирующего иона.

На основании данных по десорбции можно для каждого изотопа выделить специфический вытеснитель, т. е. катион, который вытесняет изотоп в большей степени, чем другие катионы. Таким специфическим вытеснителем для Zn, Cd и Co будет медь, для Rb и Cs — калий, для Y и Ce — железо, для Fe — алюминий. Таким образом, в большинстве случаев пара вытесняемый катион — специфический вытеснитель представлена валентными аналогами, что косвенно указывает на однотипность их реакций в почве.

§ 13. Изменение pH раствора может существенно менять сорбцию элементов почвами в основном по трем причинам: а) в кислой среде будет проявляться десорбирующее действие водород-

ного иона, б) изменение концентрации водородных и гидроксильных ионов может привести к изменению заряда почвенных коллоидов, в) при изменении pH может оказаться достигнутым произведение растворимости гидроокиси элемента. Коллоидные частицы гидроокисей металлов, находящихся в растворе в микроконцентрациях, как правило, заряжены отрицательно (Старик, 1959), поэтому сорбция их на почве в общем случае должна уменьшаться.

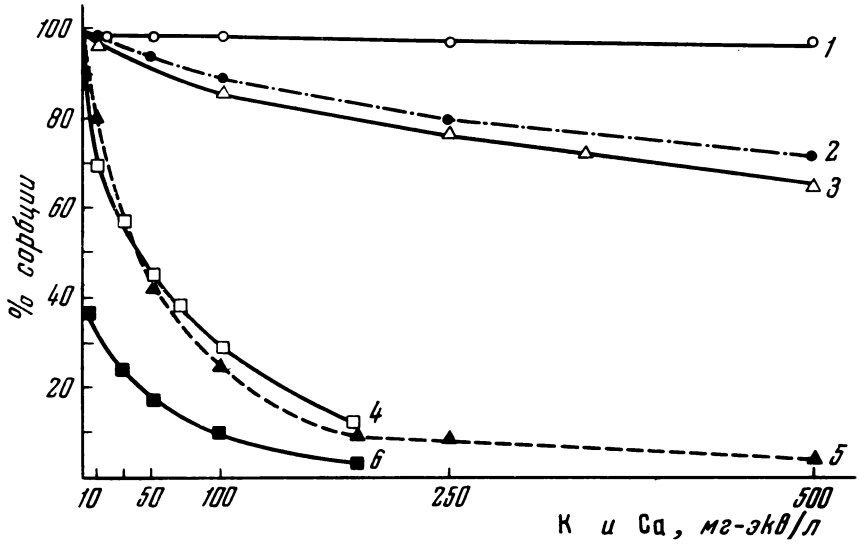


Рис. 4. Сорбция дерново-луговой почвой натрия, рубидия, цезия и серебра в присутствии ионов калия; то же для стронция и кобальта в присутствии ионов кальция при изменении концентрации растворов от 10 до 500 *мг·экв/л*:

1 — Ag (K), *2* — Cs (K), *3* — Co (Ca), *4* — Sr (Ca), *5* — Rb(K), *6* — Na (K)

Опыты по определению влияния pH исходного раствора были поставлены с Rb, Cs, Ag, Sr, Zn, Co, Y, Ce, Fe, Ru. Необходимо отметить, что pH равновесного раствора, в результате буферного действия почвы, значительно отличался от pH исходного раствора. В табл. 6 приведены значения pH для обоих растворов. Как видно из данных таблицы, процент сорбции Rb, Cs, Ag, Sr, Y и Co практически остается постоянным в изученном интервале изменения pH. На рис. 5 представлены результаты опытов по сорбции Zn, Ce, Fe и Ru при различных pH исходного раствора. Только для цинка наблюдается повышение процента сорбции с увеличением pH раствора, что, по-видимому, объясняется десорбирующим действием водородного иона (хотя лишь с дальнейшим накоплением экспериментального материала это повышение можно будет считать статистически вполне достоверным).

Сорбция Ce и Ru плавно падает с увеличением pH раствора. Исходя из произведения растворимости, следует ожидать образования коллоидной гидроокиси церия при pH~9 и гидроокиси рутения при pH~6. Однако при более низких pH могут возникать

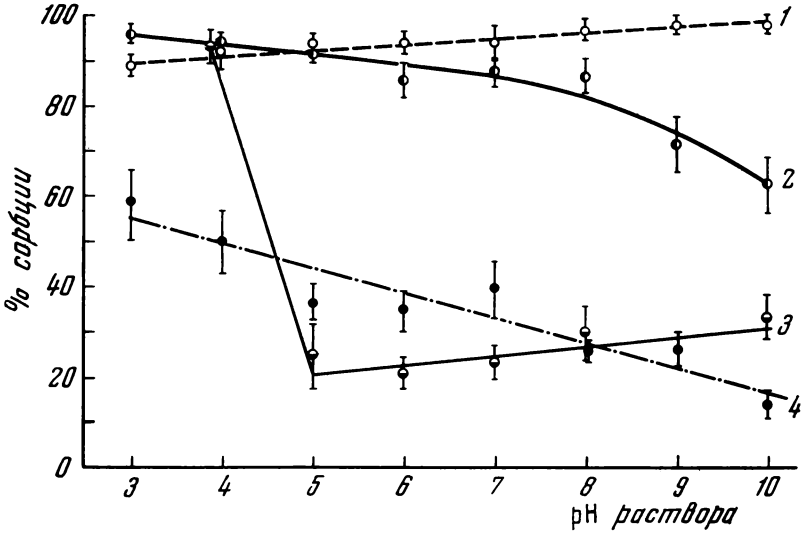


Рис. 5. Сорбция дерново-луговой почвой цинка, церия, железа и рутения при изменении pH раствора от 3 до 10:

1 — Zn, *2* — Ce, *3* — Fe, *4* — Ru

в растворе гидролизные формы этих элементов и их адсорбционные коллоиды, существование которых и является, вероятно, причиной снижения сорбции Ce и Ru при pH ниже 9 и 6 соответственно (Кокотов и др., 1962; Rhoads, 1957). Образование гидроокиси железа при его концентрации в растворе 10^{-6} м. происходит в интервале pH от 3 до 4 и, как видно из рисунка, процент сорбции Fe резко падает при переходе pH от 4 к 5. Однако при дальнейшем возрастании pH наблюдается тенденция к увеличению процента сорбции, что связано, по-видимому, с изменением дисперсности коллоидов (Махонина, Молчанова, 1961).

Таким образом, при возрастании pH раствора процент сорбции почвой обменных и необменных элементов при данных условиях опыта либо остается постоянным, либо возрастает. Сорбция многоформных гидролизующихся элементов с увеличением pH, как правило, снижается. Исключение составляет иттрий, процент сорбции которого постоянен во всем интервале изменения pH, несмотря на то, что при pH~8 достигается произведение

Таблица 6

Сорбция элементов (%) дерново-луговой почвой при изменении pH раствора

Элемент	pH исходного раствора							
	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
	pH равновесного раствора							
	3,5	5,8	5,2	6,0	6,2	6,5	8,0	9,3
Rb	92,2	95,5	96,0	96,5	96,6	96,3	96,7	96,5
Cs	97,4	97,9	98,1	98,2	98,0	98,7	98,2	98,2
Ag	96,9	97,6	96,8	95,7	96,2	97,1	97,6	—
Sr	97,3	98,3	98,0	98,0	—	—	—	—
Co	97,3	98,3	98,0	97,5	98,5	96,0	98,0	92,3
Y	97,5	96,3	97,0	94,3	88,5	92,2	93,0	95,0

растворимости $Y(OH)_3$, и иттрий присутствует в растворе в коллоидной форме.

§ 14. Как было показано в предыдущем параграфе, железо при pH выше 5 дает в растворе несорбируемую почвой коллоидную форму. Присутствие в природных водах таких мигрирующих коллоидов увеличивает подвижность других элементов (Полынов, 1956; Чухров, 1955). Катионы могут адсорбироваться, а гидролизующиеся элементы соосаждаться с коллоидными гидроокисями типа железа и в результате этого задерживаться в растворе. Опыты по оценке влияния железа (при его концентрации в раствое 10^{-5} м.) в интервале pH от 3 до 10 были проведены с Rb, Cs, Ag, Zn, Co, Y, Ce, Ru. Как видно из табл. 7, присутствие коллоидов железа в растворе практически не влияет на сорбцию Rb, Cs, Ag, Zn.

Таблица 7

Влияние железа (10^{-5} м) на сорбцию элементов почвой

Элемент	Средний процент сорбции в интервале pH 3—10	
	без Fe	с Fe
Rb	95,8±0,5	95,8±0,6
Ag	96,8±3,0	93,3±4,1
Cs	98,1±0,1	94,3±0,7
Zn	97,5±0,3	95,1±0,8

На рис. 6 представлена сорбция Co, Y, Ce и Ru в присутствии железа. Наличие в растворе коллоидного железа не меняет формы кривой зависимости процента сорбции Co, Ce и Ru от pH раствора, но значительно снижает процент сорбции. Следует отметить, что сорбция Co почвой при добавлении железа резко падает при pH 10, т. е. там, где в растворе существуют не катионы кобальта, а его коллоидная гидроокись. Характер сорбции Y почвой изменяется при наличии в растворе коллоидной гидро-

окиси железа: при всех pH процент сорбции снижается и проходит через минимум при pH ~ 5.

Таким образом, присутствие в растворе мигрирующих коллоидов железа снижает сорбцию многоформных элементов почвой во всем интервале изменения pH, понижает сорбцию необменных элементов при тех pH, где они существуют в коллоидной

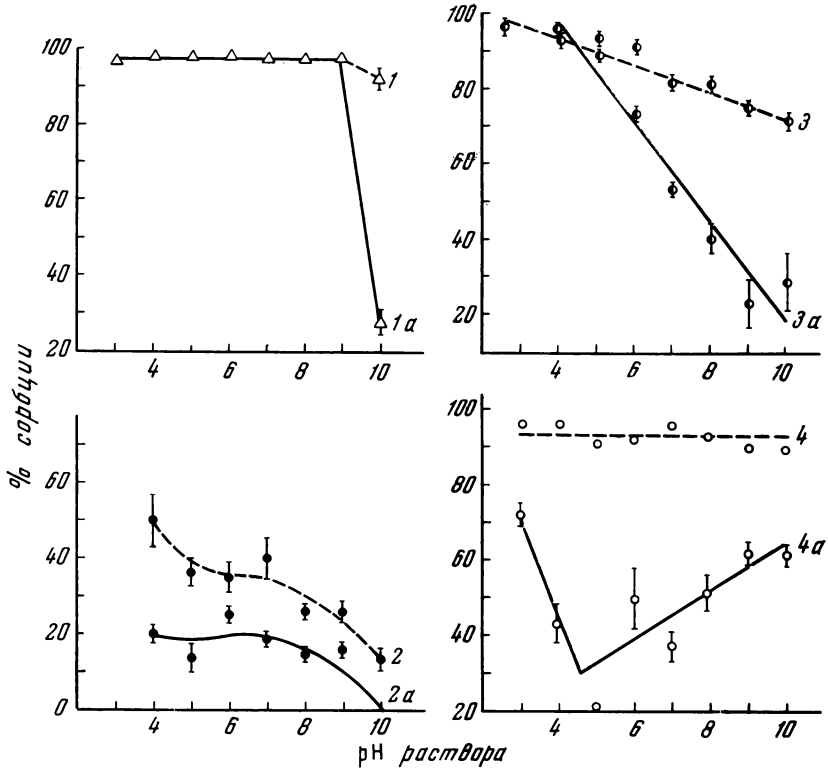


Рис. 6. Сорбция дерново-луговой почвой кобальта, церия, рутения и иттрия при изменении pH раствора от 3 до 10 в присутствии и в отсутствие Fe(10^{-5}M) в растворе:

1 — Co, *1а* — Co (Fe): *2* — Ru, *2а* — Ru (Fe); *3* — Ce, *3а* — Ce (Fe); *4* — Y, *4а* — Y (Fe)

форме, и практически не влияет на сорбцию катионов обменных и необменных элементов.

§ 15. Изменение процента сорбции элемента почвами при изменении концентрации элемента в растворе может происходить по двум причинам: а) при увеличении концентрации элемента может быть достигнуто произведение растворимости малорастворимых соединений, что приведет к изменению химической формы сорбируемого элемента; б) процент сорбции может падать

при достижении области насыщения сорбционной емкости почвы по отношению к данному элементу. Так как сорбционная емкость почв всегда ограничена, то изменение процента сорбции в области макроконцентраций представляет собой общее явление для всех элементов. Изменение процента сорбции в области микроконцентраций является частным случаем, специфическим для каждого элемента. Приняв за макроконцентрации концентрации макроэлементов в почвенном растворе ($\geqslant 10^{-2}$ м.), будем считать микроконцентрациями концентрации на два порядка величин ниже, т. е. ниже 10^{-4} м. Опыты по определению влияния концентрации элемента на его сорбцию почвой были поставлены при изменении pH раствора от 3 до 10 с Co, Y, Ce, Fe и при pH~6 с Na, Rb, Cs, Sr и Zn. Как видно из табл. 8, в области

Таблица 8

Зависимость процента сорбции элементов почвой от концентрации элементов в растворе

Элемент	Концентрация элементов в растворе, м.							
	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
Na	—	—	—	—	33,5	30,5	26,0	11,2
Rb	—	—	92,2	94,0	93,0	91,0	85,2	50,0
Cs	99,0	98,5	98,8	98,5	92,0	87,0	80,0	30,2
Sr	—	—	96,7	97,6	98,0	95,0	93,2	72,0
Zn			97,2	98,0	99,0	99,2	94,3	51,0
Y	92,1	98,0	98,5	96,0	93,1	99,0	—	—
Co	—	—	—	97,5	95,5	97,5	95,5	—

микроконцентраций меняется процент сорбции только у Cs, в области макроконцентраций (выше 10^{-4} м.) — у всех изученных элементов, за исключением Co, по отношению к которому в опыте не была достигнута область сорбционного насыщения. В таблице приведены значения процента сорбции Co и Y при pH раствора ~6, так как сорбция этих элементов из их растворов с разной концентрацией практически не меняется при изменении pH.

На рис. 7 и 8 изображены результаты сорбции Ce и Fe при изменении концентрации этих элементов в растворе. Как видно из рисунков, характер сорбции Ce и Fe меняется в области микроконцентраций (ниже 10^{-4} м.). С повышением концентрации Ce от 10^{-9} до 10^{-6} м. процент его сорбции почвой падает в области щелочных pH, но в диапазоне концентраций 10^{-6}—10^{-4} м. зависимость процента сорбции от pH раствора остается постоянной. С повышением концентрации Fe от 10^{-6} до 10^{-5} и 10^{-4} м. процент сорбции почвой повышается в области pH от 5 до 10, причем

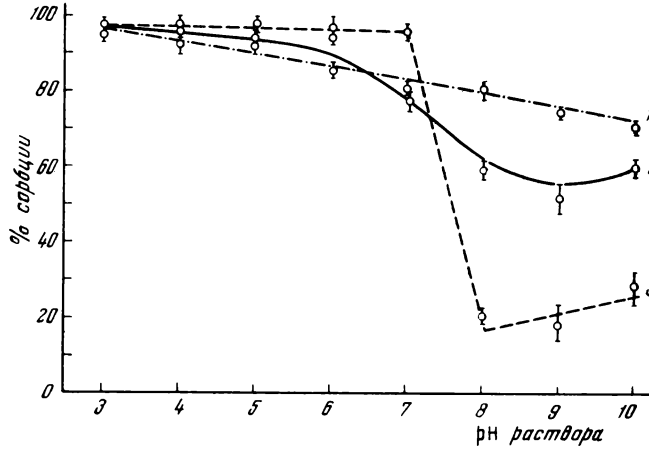


Рис. 7. Сорбция дерново-луговой почвой церия из раствора в интервале pH от 3 до 10 при изменении концентрации церия от 10^{-9} до 10^{-4} м.:

1 — 10^{-9} м.; *2* — 10^{-7} м.; *3* — 10^{-6} м.; 10^{-5} м.; 10^{-4} м.

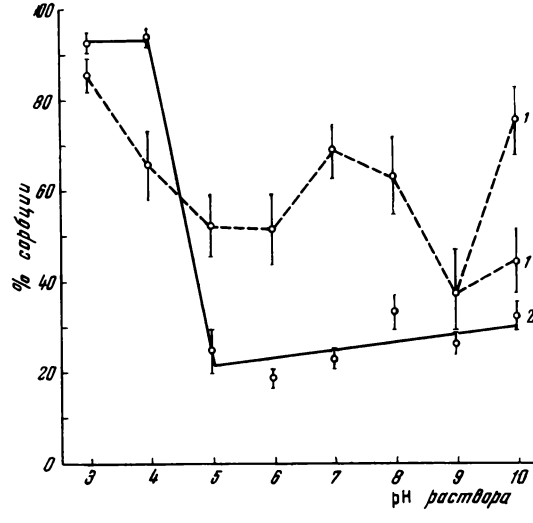


Рис. 8. Сорбция дерново-луговой почвой железа; pH раствора варьирует от 3 до 10, концентрации железа от 10^{-6} до 10^{-4} м.:

1 — 10^{-4} м.; *1a* — 10^{-5} м.; *2* — 10^{-6} м.

кривая зависимости процента сорбции от pH в этой области проходит через два максимума при pH = 7 и 10. Рост процента сорбции при pH = 10 замечается уже при концентрации Fe, составляющей 10^{-6} м., гораздо яснее проявляется при концентрации 10^{-5} м. и выражается резким пиком при концентрации 10^{-4} м. Нелинейная зависимость процента сорбции Fe от pH раствора и концентрации является, по-видимому, отражением тех сложных процессов перезарядки и изменения дисперсности, которые наблюдаются у коллоидов при изменении их концентрации и pH среды.

Таким образом, при изменении концентрации в растворе процент сорбции обменных и необменных элементов, за исключением Cs, в области микроконцентраций не меняется, процент сорбции многоформных элементов Ce и Fe в области микроконцентраций меняется. Иттрий, несмотря на то, что он в условиях опыта гидролизуется, так же, как железо и церий, стоит особняком и не меняет процента сорбции ни при изменении pH, ни при изменении своей концентрации.

§ 16. Изменение процента десорбции сорбированного элемента с изменением его концентрации может происходить как в области макроконцентраций, так и в области микроконцентраций. В области макроконцентраций с увеличением количества сорбированного элемента процент десорбции его чаще всего возрастает, так как с увеличением загрузки сродство ионов к сорбенту обычно уменьшается. В области микроконцентраций, как правило, процент десорбции не зависит от концентрации сорбированного элемента и резкое изменение процента десорбции в этой области будет служить указанием на наличие в почве специфических сорбентов данного элемента, имеющих крайне малую емкость. Примем за макроконцентрации сорбированных почвой элементов концентрации макрокомпонентов, насыщающих обычно обменный комплекс почвы. Эта величина примерно равняется 10^{-4} *М/г* почвы. Концентрации, лежащие на два порядка величины ниже ($<10^{-6}$ *М/г*), будем считать микроконцентрациями. Опыты по определению влияния сорбированного элемента на его десорбцию из почв были поставлены с Na, Rb, Cs, Sr, Zn, Co, Y, Ce, Fe. На рис. 9 представлены результаты десорбции Na, Rb, Sr, Zn, Co и Ce. Процент десорбции этих элементов остается постоянным во всей области микроконцентраций и повышается, как правило, при переходе к макроконцентрациям. Минимум десорбции у рубидия при концентрации 10^{-4} *М/г* связан с фиксацией этого элемента слоистыми минералами (в основном вермикулитом), присутствующими в данной почве. Десорбция цезия резко отличается от десорбции других элементов (рис. 10). Постоянный процент десорбции цезия сохраняется только до концентрации 10^{-8} *М/г* почвы, и возрастание процента десорбции происходит в области микроконцентраций. Как было показано ранее, микроколичества цезия (ниже 10^{-8}—10^{-7} *М/г* почвы)

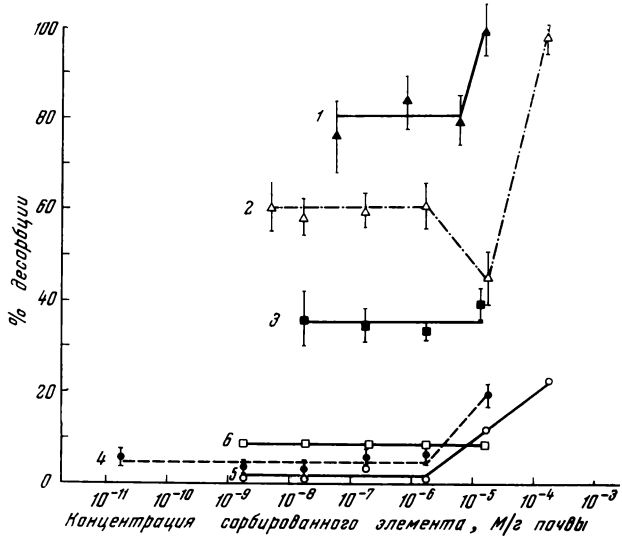


Рис. 9. Десорбция натрия, рубидия, стронция, цинка, цезия и кобальта из дерново-луговой почвы при изменении концентрации сорбированных элементов

1 — десорбция Na 0,1 н. раствором KNO_3; *2* — десорбция Rb 0,5 н. раствором KNO_3; *3* — десорбция Co 0,05 н. раствором $ZnSO_4$; *4* — десорбция Ce 0,1 н. раствором $Al_2(SO_4)_3$; *5* — десорбция Zn 0,1 н. раствором $NaNO_3$; *6* — десорбция Sr 0,01 н. раствором $Ca(NO_3)_2$

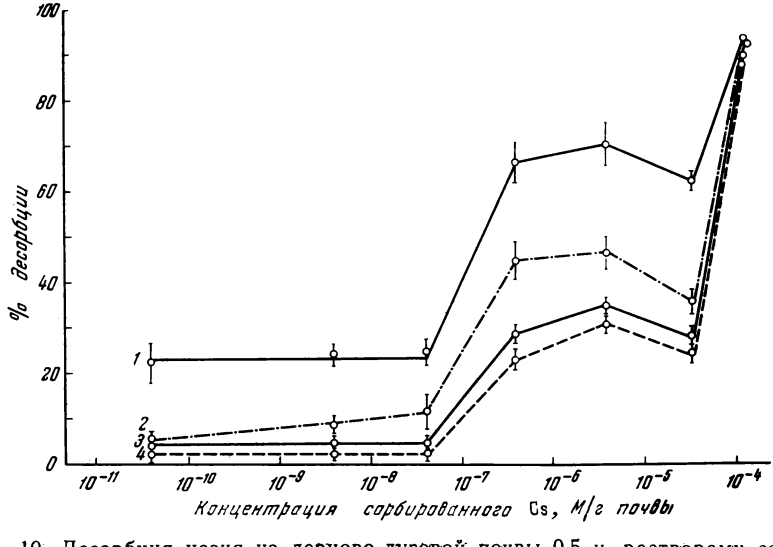


Рис. 10. Десорбция цезия из дерново-луговой почвы 0,5 н. растворами солей при изменении концентрации сорбированного цезия

1 — раствор KNO_3; *2* — раствор $NaNO_3$; *3* — раствор $Ca(NO_3)_2$; *4* — раствор $Mg(NO_3)_2$

вступают в почве в специфическую кристаллохимическую реакцию, приводящую к закреплению ионов цезия в «ловушках», в межпакетных пространствах слоистых минералов (Титлянова, 1963). Макроколичества цезия, в основном сорбируясь по типу ионного обмена, в некоторых почвах, богатых вермикулитом, как в данном случае, фиксируются подобно K, NH_4 и Rb (Barshad, 1948). Для Y (табл. 9) наблюдаются постоянный процент десорбции в области микроконцентраций и снижение десорбции при переходе от 10^{-7} к 10^{-6} м./г почвы. Снижение процента десорбции при увеличении концентрации происходит и у железа.

Таблица 9

Зависимость процента десорбции Y *и* Fe *от концентрации сорбированных элементов. Десорбент—0,1 н. раствор* $Al_2(SO_4)_3$

Элемент	Концентрация сорбированного элемента, м./г почвы						разница, %	достоверность разницы
	10^{-11}	10^{-10}	10^{-9}	10^{-8}	10^{-7}	10^{-6}		
Fe	—	—	—	11,0±0,9	5,0±0,5		6	$P<0,1$
Y	7,8±0,2	8,7±0,3	8,5±0,5	8,3±0,4	10,3±0,8	6,5±0,2	3,8	$P<0,1$

Такое поведение этих элементов при десорбции связано, вероятно, с разной степенью дисперсности коллоидов, образующихся при разных концентрациях и оседающих на почву. Реакции замещения в мелких коллоидах должны происходить быстрее, чем в более крупных. Таким образом, обменные и необменные элементы характеризуются постоянным процентом десорбции в области микроконцентраций и его повышением при переходе к макроконцентрациям. Повышение процента десорбции и понижение процента сорбции цезия в области микроконцентраций заставляет выделить его в подгруппу элементов — необменных в микроконцентрациях и обменных в макроконцентрациях. Процент десорбции многоформных элементов постоянен в области микроконцентраций и изменяется, повышаясь или понижаясь, в диапазоне концентраций, близких или захватывающих область макроконцентраций.

§ 17. Ряд элементов может образовывать с органическими веществами почвы устойчивые, мало растворимые в воде комплексные соединения (Антипов-Каратаев, Цюрупа, 1961; Кононова, 1963; Манская и др., 1958). Вытеснение элементов из этих соединений водородными ионами или катионами, комплексные соединения которых характеризуются низкими константами устойчивости, затруднено. Однако комплексуемые элементы могут быть переведены в раствор в результате действия растворимых сильных комплексонов.

Опыты по десорбции сорбированных элементов из почвы 0,01 м. раствором Na ЭДТА (искусственный сильный комплексон) были поставлены с Rb, Cs, Ag, Sr, Zn, Cd, Co, Fe, Y, Ce и Ru. На рис. 11 (вверху) изображено значение

$$P = \frac{\text{\% десорбции элемента 0,01 м. раствором Na}_{\text{ЭДТА}}}{\text{\% десорбции элемента водой}}.$$

Как видно из рисунка, наиболее высокими значениями P характеризуются Zn, Cd, Y и Co ($P>50$); Ce, Fe, Ag и Ru занимают промежуточное положение ($5<P<25$), а для Sr, Rb и Cs значения P наименьшие ($P<5$).

Таким образом, наибольшее действие по сравнению с водой комплексон оказывает на необменные элементы; десорбция многоформных элементов повышается не столь сильно, и, наконец, на обменные элементы и Cs раствор Na ЭДТА действует незначительно. Исключение представляет Y, который десорбируется из почвы комплексоном Na ЭДТА гораздо сильнее, чем остальные многоформные элементы.

§ 18. Большую роль в миграции элементов играют органические вещества, способные давать с металлами растворимые комплексные соединения. Такие природные комплексоны существуют в живых организмах, при отмирании последних могут экстрагироваться из них водой или вновь образовываться в процессе разложения растительных и животных остатков. Присутствуя в больших количествах в природных водах, эти комплексоны переводят элементы в хорошо растворимые анионные или молекулярные соединения, т. е. в наиболее миграционно способную форму (Антипов-Каратаев, Цюрупа, 1961; Волкова, Махонина, 1962; Кауричев и др., 1960; Манская, Дроздова, 1959; Титлянова и др., 1960; Bloomfield, 1955; Himes, Barber, 1957; Lutwich a. o., 1952; Schnitzer, 1959; Wright, Levick, 1956).

Для характеристики влияния органических растворенных веществ на процессы сорбции и десорбции элементов были поставлены опыты по десорбции сорбированных почвой Rb, Cs, Ag, Sr, Zn, Cd, Co, Y, Ce, Fe и Ru водными настоями желтых листьев осины, березы, черемухи, липы и хвои сосны. На рис. 11 (внизу) для всех этих элементов изображено значение

$$P_{\text{наст}} = \frac{\text{\% десорбции элемента настоями}}{\text{\% десорбции элемента водой}},$$

причем величина процента десорбции элемента настоями в этом выражении является средней из величин процентов десорбции данного элемента из почвы всеми настоями. Как видно из рисунка, наибольшее десорбирующее действие оказывают настои на Zn, Co и Cd, т. е. на те элементы, которые легче других десорбируются из почвы раствором Na ЭДТА; так же сильно

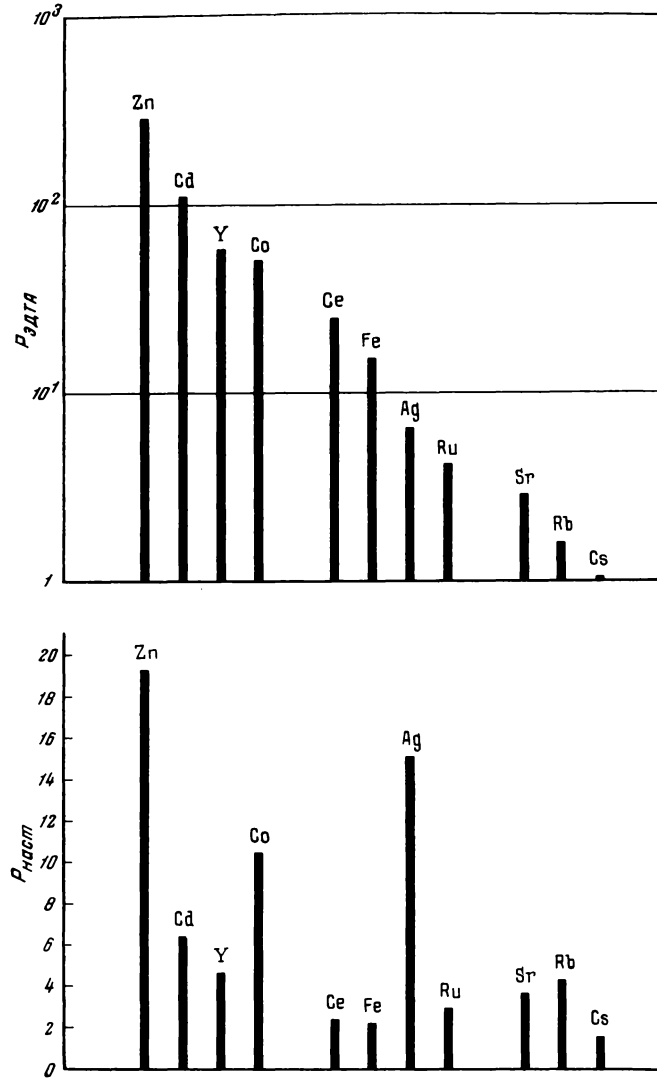


Рис. 11. Отношения

$$P_{ЭДТА} = \frac{\text{\% десорбция элемента раствором ЭДТА,}}{\text{\% десорбции элемента водой}}$$

$$P_{наст} = \frac{\text{\% десорбции элемента настоями}}{\text{\% десорбции элемента водой}}$$

для разных элементов при десорбции этих элементов из дерново-луговой почвы

влияют настои и на десорбцию серебра (для всех этих элементов $P>5$). Y, Rb и Sr занимают промежуточное положение ($3<P<5$), а по отношению к Ru, Ce, Fe и Cs десорбирующее действие настоев проявляется в наименьшей степени ($P<3$). По аналогии с действием ЭДТА можно высказать предположение, что десорбция Zn, Cd, Co, Y, Ce, Fe и Ru под влиянием настоев объясняется образованием комплексных соединений этих элементов с природными комплексонами, присутствующими в настоях листьев деревьев. В отличие от перечисленных выше элементов, Sr, Rb и Cs десорбируются настоями сильнее, чем раствором Na ЭДТА ($P_{ЭДТА}$ равны для Sr — 2,7, для Rb — 1,6 и для Cs — 1; $P_{наст}$ = =3,7; 4,4 и 1,6 соответственно). Исходя из полученных результатов, можно считать, что десорбирующее действие настоев на эти элементы вызвано не реакциями комплексообразования, а реакциями замещения данных ионов в почве ионами Ca, Mg и K, присутствие которых в настоях было установлено химическим анализом. Десорбция серебра настоями также выше, чем раствором Na ЭДТА ($P_{ЭДТА}=6{,}5$, $P_{наст}=14{,}9$). Объяснить этот факт реакциями обмена ионов серебра с ионами, находящимися в настоях, невозможно, так как специальные опыты (§ 12) показали, что серебро практически не десорбируется из почвы растворами солей. По-видимому, то влияние, которое оказывают настои на десорбцию серебра, связано с их восстанавливающим действием и переходом серебра из ионного состояния в атомарное, менее сорбционно способное.

Таким образом, присутствие растворимых органических веществ в системе раствор — почва значительно увеличивает подвижность необменных элементов и в меньшей степени — подвижность многоформных элементов. По отношению к обменным элементам на основании проделанных опытов можно высказать предположение, что их подвижность незначительно зависит от присутствия органических веществ, так как она контролируется

Таблица 10

Коэффициент распределения элементов в разных почвах

Элемент	Дерново-луговая	Чернозем	Краснозем	Дерново-подзолистая, горизонт A_2
Zn	1450 (1580—1330)	1220 (1350—1100)	430 (630—300)	510 (580—450)
Cd	2460 (3200—1860)	3920 (4670—3280)	290 (310—270)	240 (290—190)
Cs	1030 (1080—1020)	1050 (1260—880)	600 (640—570)	410 (440—380)
Rb	370 (420—320)	350 (430—290)	160 (170—150)	110 (130—90)
Y	230 (330—160)	110 (130—95)	320 (440—230)	210 (250—170)
Ce	250 (370—170)	270 (440—160)	270 (390—190)	380 (730—200)
Fe	7,7 (9,6—6,1)	4,7 (5,0—4,4)	6,6 (6,8—6,4)	8,2 (9,5—7,1)

реакциями ионного обмена, а не реакциями комплексообразования.

§ 19. До сих пор мы в своих работах не ставили себе специальной задачей изучить сорбцию радиоизотопов различными типами почв. В настоящее время результаты опытов с различными почвами интересуют нас в связи с общей задачей изучения влияния различных внешних факторов на миграцию элементов. На ряде радиоизотопов (Zn, Cd, Cs, Rb, Y, Ce и Fe) были проведены опыты, помимо эталонной (дерново-луговой), еще с тремя почвами: черноземом, красноземом и дерново-подзолистой, горизонт A_2. Из выбранных изотопов Zn и Cd принадлежат к необменным элементам, Cs — к необменным в микроколичествах и обменным в макроколичествах, Rb — к обменным, Y, Ce и Fe — к многоформным. В табл. 10 представлены коэффициенты распределения данных элементов в системе дистиллированная вода — почва. Как видно из данных таблицы, коэффициенты распределения Zn, Cd и Cs, полученные для дерново-луговой почвы, сохраняются и для чернозема (дерново-луговая почва и чернозем характеризуются близкими значениями как по содержанию гумуса, так и по количеству обменных катионов). На красноземе и дерново-подзолистой почве (горизонт A_2)

Таблица 11

Десорбция сорбированных элементов (%) из различных почв разными десорбентами

Элемент	0,1 н. $NaNO_3$				0,1 н. $Ca(NO_3)_2$				0,1 н. $Al_2(SO_4)_3$				Озерная вода				Природные настои			
	1*	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Zn	5,2	5,4	90,5	—	26,7	23,2	100	—	58,5	65,6	100	—	0,3	0,9	1,5	2,8	5,7	16,5	18,4	60,1
Cd	5,3	—	—	—	29,4	—	—	—	67,5	—	—	—	0,8	0,5	1,9	3,2	4,9	5,3	13,3	16,6
Cs	1,2	1,5	2,5	6,5	1,5	1,0	2,4	7,1	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Rb	24,2	25,0	22,5	26,0	23,0	23,5	26,5	25,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Y	1,0	0,5	1,0	1,0	4,4	—	—	—	8,0	5,6	42,0	54,0	1,8	—	—	2,0	8,5	—	—	10,0
Ce	1,9	1,0	1,2	0,8	—	—	—	—	4,8	4,5	5,0	6,3	2,8	—	3,0	—	6,2	—	8,2	—
Fe	2,0	1,0	3,3	0,5	2,0	—	—	—	7,0	4,3	7,4	13,9	4,9	—	6,2	—	9,8	—	13,3	—

* 1—дерново-луговая почва, 2—чернозем, 3—краснозем, 4—дерново-подзолистая, горизонт A_2.

сорбция этих элементов ниже и коэффициенты распределения в 2—3 раза меньше. Статистическая обработка данных показала, что разница в коэффициентах распределения для Zn, Cd и Cs между дерново-луговой почвой и черноземом недостоверна, между черноземом и красноземом достоверна, между красноземом и горизонтом A_2 дерново-подзолистой почвы — недостоверна.

Та же закономерность наблюдается и для Rb, относящегося к группе обменных элементов. Многоформные элементы Y, Ce и Fe характеризуются близкими коэффициентами распределения для всех изученных почв. Разница в коэффициентах распределения между почвами статистически недостоверна. Полученные результаты объясняются тем, что при данных условиях опыта необменные и обменные элементы находятся в растворе в одной форме — катионной — и полнота их захвата зависит только от свойств самого сорбента — почвы. Многоформные элементы образуют в растворе, помимо сорбируемой, несорбируемую форму, количество которой довольно значительно и определяется свойствами жидкой фазы, а не твердой. Поэтому на всех почвах многоформные элементы сорбируются одинаково и их коэффициенты распределения при данных условиях опыта не зависят от свойств почвы.

Разница между группами элементов проявляется и в процессах десорбции. В табл. 11 представлены проценты десорбции изученных элементов из тех же четырех почв 0,1 н. растворами солей, озерной водой и природными настоями. Как видно из данных таблицы, процент десорбции необменных элементов всеми десорбентами увеличивается при переходе от чернозема к краснозему и горизонту A_2 дерново-подзолистой почвы. При десорбции рубидия солями натрия и кальция мы не нашли разницы между почвами, хотя она ясно проявляется при десорбции рубидия солью калия (Титлянова, 1962). Десорбция многоформных элементов из разных почв при действии натрия одинакова; при действии алюминия и природных настоев процент десорбции из краснозема и дерново-подзолистой почвы (горизонт A_2) выше, чем из чернозема и дерново-луговой почвы, но для Ce и Fe это повышение незначительно.

Таким образом, следует отметить, что величина и прочность сорбции обменных и необменных элементов зависят от свойств почвы. Чем больше гумуса и чем выше pH, тем полнее и прочнее сорбирует почва эти элементы. Величина сорбции многоформных гидролизующихся элементов не зависит от свойств почвы, прочность же сорбции, по-видимому, в малой степени от нее зависит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

§ 20. Результаты вышеописанных опытов позволяют наметить основы классификации элементов по типу их поведения в системе раствор — почва. В рассматриваемом аспекте поведение элемента выражается в его распределении между фазами в системе раствор — почва и в изменении этого распределения при изменении свойств системы. Материалом классификации будут служить химические элементы. Классификационные признаки будут двух родов. Признаки первого рода характеризуют поведение элемента в динамических и статических условиях в неменяющейся системе вода — почва. К ним относятся: тип кривой выхода элемента из почвенного фильтра, величина десорбции элемента природной водой, тип распределения элемента по почвенному фильтру (динамические условия), коэффициент распределения элемента в системе вода — почва (статические условия). Признаки второго рода характеризуют поведение элемента в статических условиях в системе раствор — почва при изменении свойств системы, т. е. изменение внутренних и внешних факторов миграции. Для ряда элементов нами было изучено воздействие следующих факторов миграции: концентрации элемента, присутствия в растворе посторонних катионов, величины pH, наличия в растворе несорбирующихся коллоидов и растворенных органических веществ. Классификационные признаки первого рода разобраны для 14 элементов в параграфах 8—10, классификационные признаки второго рода для 12 элементов — в параграфах 12—18. Ниже представлена классификационная табл. 12 (автор А. А. Титлянова), в которую включены 14 элементов. По горизонтали в таблице даны классифицируемые элементы, по вертикали — классификационные признаки, которые выражены либо обозначением типа признака (тип кривой выхода, тип распределения в почвенном фильтре, тип десорбции солями), либо величиной признака ($K_р$, $P_{ЭД}^{ТА}$, $P_{наст}$), либо знаками +, 0, —, что означает увеличение, неизменность или уменьшение процента сорбции или десорбции элемента при наличии или возрастании соответствующего фактора миграции.

Из данных таблицы видно, что элементы делятся на пять групп. В пределах группы у разных элементов большинство классификационных признаков одинаково; у разных групп классификационные признаки различны. Отметим одинаковые признаки в группах.

Группа I: Zn, Cd, Co. Тип кривой выхода — необменный, десорбция из почвенного фильтра 1%, тип распределения по фильтру резко неравномерный, $K^р > 1000$, вытеснение катионами среднее, специфический вытеснитель — медь, в области микроконцентраций изменение концентрации не влияет ни на процент сорбции, ни на процент десорбции, $P_{ЭДТА} > 50$, $P_{наст} > 5$.

Таблица 12

Классификация элементов по типу их поведения в системе раствор—почва

Группа	Элемент	Тип* кривой выхода	Тип** распределения по фильтру	Десорбция из фильтра, %	Коэффициент распределения	Фактор миграции: вытеснение катионами (группа)***	специфический вытеснитель	влияние увеличения pH на % сорбции ****	влияние Fe на % сорбции ****	влияние концентрации элемента на % сорбции **** (микроконцентрации)	влияние концентрации элемента на % десорбции (микроконцентрации)	***** $P_{ЭДТА}$	****** $P_{наст}$	Тип поведения элемента в системе раствор—почва
		Динамические опыты					Статические опыты							
I	Zn	I	1	<1	$K_p > 1000$	2	Cu	+	0	0	0	>50	>5	Необменный
	Cd	I	1	<1	$K_p > 1000$	2	Cu					>50	>5	»
	Co	I	1	<1	$K_p > 1000$	2	Cu	0	—	0	0	>50	>5	»
II	Na	III	3	>10	$K_p = 10$	3				0	0			Обменный
	Rb	III	3	>10	$100 < K_p < 1000$	3	K	0	0	0	0	<5	$3 < P < 5$	»
	Sr	III	3	>10	$K_p > 1000$	3				0	0	<5	$3 < P < 5$	»
III	Cs	I	1	<1	$K_p > 1000$	1	K	0	0	—	+	<5	<3	Необменный в микроконцентр. и обменный в макроконцентр.
IV	V	II	2	<1	$100 < K_p < 1000$	1	Fe	0	—	0	—	>50	$3 < P < 5$	Многоформный
	Ce	II	4	<1	$100 < K_p < 1000$	1	Fe	—	—	—	0	$5 < P < 25$	<3	»
	Pm	II	2	1—10										
	Zr	II	4	1—10	$K_p < 10$									
	Nb	II	2	1—10	$K_p < 10$									
	Fe	II	2	<1	$K_p < 10$	1	Al	—		+	—	$5 < P < 25$	<3	»
V	Ru	II	2	1—10	$K_p < 10$			—	—			$5 < P < 25$	<3	»
	Ag	III	2	<1	$K_p > 1000$	1		0	0			$5 < P < 25$	>5	С переменной валентностью

* см. рис. 1. ** см. рис. 2. *** см. §12. **** 0 не влияет, + увеличивает, — уменьшает. См. рис. 5—9.

***** $P_{ЭДТА} = \frac{\text{\% десорбции элемента 0,01 м. раствором ЭДТА}}{\text{\% десорбции элемента водой}}$, ****** $P_{наст} = \frac{\text{\% десорбции элемента настоями}}{\text{\% десорбции элемента водой}}$, см. рис. 11'

Группа в целом характеризуется прочным закреплением в почве и малой подвижностью. Наиболее важным фактором миграции для этой группы является наличие в природных водах органических веществ. Наиболее вероятные механизмы закрепления в почве — адсорбция почвенными минералами и образование комплексных соединений с органическими и органо-минеральными веществами почвы (Кононова, 1963; Манская и др., 1958; Пейве, 1961; Торн, Уиб, 1961). Тип поведения группы в системе раствор — почва — необменный.

Группа II: Na, Rb, Sr. Тип кривой выхода — обменный, десорбция из почвенного фильтра больше 10%, распределение по почвенному фильтру равномерное, вытеснение катионами сильное, в области микроконцентраций изменение концентрации элемента не влияет на процессы его сорбции и десорбции. $P_{ЭДТА}<5$; $3<P_{наст}<5$. Группа в целом характеризуется относительно слабым закреплением в почве и высокой подвижностью. Наиболее важный фактор миграции для этой группы — присутствие в растворе других катионов. Механизм закрепления в почве в основном ионный обмен (Антипов-Каратаев, Кадер, 1947; Громов, 1960; Клечковский, Гулякин, 1958; Клечковский и др., 1959; Кокотов и др., 1061; Тимофеева, Титлянова, 1959б; Титлянова, Тимофеева, 1959; Cohen, Gailledreau, 1962; McHenry, 1958). Тип поведения группы в системе раствор — почва — обменный.

Группа III: Cs. Этот элемент обладает признаками групп обменного и необменного типа, отличается от них изменением процессов сорбции и десорбции в области микроконцентраций, характеризуется малой подвижностью в этой области. Наиболее важный фактор миграции — изменение собственной концентрации. Механизм поглощения микроколичеств Cs в почве в основном необменная сорбция (Nishita a. o., 1962; Schulv a. o., 1960; Tamura, Jacobs, 1960), закрепление в «ловушках» в слоистых почвенных минералах (Титлянова, 1963). Тип поведения — обменный в макроконцентрациях, необменный в микроконцентрациях.

Группа IV: Y, Ce, Pm, Zr, Nb, Fe, Ru. Тип кривой выхода — многоформный, десорбция из почвенного фильтра меньше 10%, тип распределения относительно равномерный либо с минимумом, вытеснение катионами слабое, увеличение pH снижает процент сорбции (у Y не меняет), присутствие гидроокиси железа также уменьшает сорбцию, изменение концентрации элемента в области микроконцентраций влияет на процент сорбции (у Y не влияет), $5<P_{ЭДТА}<25$ (для Y $P_{ДТА}>50$); $P_{наст}<3$ (для Y $3<P_{наст}<5$). Элементы этой группы по своему поведению сильнее отличаются друг от друга, чем в других группах. Группа в целом характеризуется наличием поглощаемых почвой химических форм и непоглощаемых, способных к миграции форм. Поглощаемая форма закрепляется очень прочно. Элементы значи-

тельно отличаются по подвижности. Подвижность Y, Ce, Fe меньше подвижности Zr, Nb и много меньше подвижности Ru, который, помимо гидролизных форм, дает в растворе комплексные способные к миграции формы (Bensen, 1960). Подвижность определяется количественным соотношением сорбируемых и несорбируемых форм. Равновесие между формами сдвигается под действием таких факторов миграции, как концентрация элемента, изменение pH, присутствие мигрирующих коллоидов. Наиболее вероятный механизм закрепления в почве — образование комплексных соединений и осаждение коллоидов (Акамсин, 1961; Александрова, 1960; Александрова, Надь, 1958; Kahn, 1956). Тип поведения группы в системе раствор — почва — многоформный.

Группа V: Ag. Обладает признаками I, II и IV групп и характеризуется специфическими чертами поведения, которые позволяют думать, что серебро представитель группы элементов, наиболее характерным признаком которых в системе раствор — почва являются реакции восстановления.

Таким образом, по классификации выделяются пока пять групп элементов с различными типами поведения в системе раствор — почва: необменным, обменным, необменным в микроконцентрациях и обменным в макроконцентрациях, многоформным и с переменной валентностью.

§ 21. Наряду с классификационными типами, приведенными в предыдущем параграфе, все изученные элементы можно разбить на четыре группы по их подвижности в системе раствор — почва:

1. Очень мало подвижные — Zn, Cd, Co (элементы необменного типа).

2. Мало подвижные — Y, Ce, Fe, Zr, Nb (элементы многоформного типа).

3. Подвижные — Na, Rb, Sr, Ru (элементы обменного и многоформного типа).

4. Сильно подвижные — S, J (анионы).

Интересно сравнить эти группы с совокупностями элементов, сгруппированными по величине их коэффициентов накопления пресноводными организмами из воды и по типу их распределения по компонентам водоема (Тимофеева-Ресовская, 1963). По величине коэффициентов накопления элементы можно разбить на четыре группы.

1. Co, Y, Fe, Ce, Zr. Очень высокие коэффициенты накопления (>10000).

2. Zn, Nb, Hg, Cd. Высокие коэффициенты накопления ($2000<K<10000$).

3. Ru, Rb. Средние коэффициенты накопления ($1000<K_н<2000$).

4. Cs, Sr, J, S. Низкие коэффициенты накопления (<1000).

Таблица 13

Сравнение элементов по различным классификационным группам

Педотропы			Биотропы			Эквитропы			Гидротропы		
подвижность	элемент	коэффициент накопления	подвижность	элемент	коэффициент накопления	подвижность	элемент	коэффициент накопления	подвижность	элемент	коэффициент накопления
оч. м. п.	Cs	н.	оч. м. п.	Cd	в.	оч. м. п.	Co	оч. в.	оч. п.	J	н.
оч. м. п.	Zn	в.	м. п.	Hg	в.	п.	Rb	с.	оч. п.	S	н.
м. п.	Fe	оч. в.	м. п.	Ce	оч. в.	п.	Sn	н.			
м. п.	Y	оч. в.				п.	Ru	с.			
м. п.	Zr	оч. в.									
м п.	Nb	оч. в.									

Примечания: оч. м. п.—очень мало подвижные; м. п.—мало подвижные; п.—подвижные; оч. в.— очень высокий; в. — высокий; с.— средний; н. — низкий.

По типам распределения по компонентам водоема элементы делятся на педотропы, концентрирующиеся в основном в грунте; биотропы, дающие высокое накопление в биомассе; эквитропы, равномерно распределяющиеся, и гидротропы, остающиеся преимущественно в растворе. В табл. 13 представлены элементы, разбитые на группы по типу их распределения по компонентам водоема. Каждый элемент характеризуется также группой подвижности в системе раствор — почва и группой величин коэффициентов накопления данного элемента пресноводными растениями. Как видно из данных таблицы, в группу педотропов попадают элементы, характеризующиеся очень малой или малой подвижностью и очень высокими или высокими коэффициентами накопления. Исключение составляет цезий, подвижность которого очень мала, но коэффициент накопления низок. Положение элементов с очень малой подвижностью и низкими (Cs) или высокими (Zn) коэффициентами накопления в группе педотропов совершенно закономерно: в системе вода — грунт — биомасса эти элементы обладают наибольшим «сродством» к грунту. Но в распределении играет роль не только «сродство» элемента к фазе, но и вес фазы. Вес грунта в опытах в 150 раз больше веса биомассы. Поэтому вполне понятно, что элементы, характеризующиеся малой подвижностью и очень высокими коэффициентами накопления (Fe, Y, Zr), тоже попадают в группу педотропов. В группу биотропов, как и в группу педотропов, входят элементы, обладающие очень малой или малой подвижностью и очень высокими или высокими коэффициентами накопления. Закономерно положение Ce, имеющего малую подвижность и очень

высокий коэффициент накопления. Интересно и пока неясно поведение Cd и Hg, которые попадают в группу биотропов, но характеризуются коэффициентами накопления более низкими, чем ряд элементов из группы педотропов. В группе эквитропов три элемента из четырех относятся к подвижным и дают средние или низкие коэффициенты накопления (Rb, Sr, Ru). При относительно малом «сродстве» этих элементов к грунту и биомассе равномерное их распределение по компонентам водоема — явление закономерное. Понятно и положение Co: при очень высоком «сродстве» и к грунту и к биомассе он распределяется довольно равномерно, но с преимущественным накоплением в грунте (58%). В группе гидротропов оба элемента обладают очень высокой подвижностью и низкими коэффициентами накопления. Малое «сродство» к грунту и биомассе приводит к обогащению этими элементами водной фазы.

Таким образом, три разные, сугубо эмпирические, классификации элементов довольно хорошо совпадают друг с другом и нигде не входят в противоречие. Следовательно, не только при изменении свойств систем, но и при изменении самой системы в общем сохраняются определенные группы элементов. Эти группы обладают, по-видимому, различными биогеохимическими типами поведения, которые определяются, с одной стороны, химией элементов, т. е. строением электронных оболочек атомов, а с другой стороны, термодинамическими и физико-химическими условиями в биосфере.

ЛИТЕРАТУРА

Акамсин А. Д. Распределение P^{32}, S^{35}, Sr^{90}, Y^{90}, Ce^{144} между морской водой и грунтом в обычных условиях.— Труды Севастоп. биол. ст., 1961, т. 14.

Александрова Л. Н. Органо-минеральные соединения и органо-минеральные коллоиды в почве.— Докл. сов. почвоведов к VII Междун. конгр. в США. М., Изд-во АН СССР, 1960.

Александрова Л. Н., Надь М. О природе органо-минеральных коллоидов и методах их изучения.— Почвоведение, 1958, № 10.

Антипов-Каратаев И. Н., Кадер Г. М. О природе поглощения ионов глинами и почвами.— Коллоидный ж., 1947, 2, 3.

Антипов-Каратаев И. Н., Цюрупа И. Г. О формах и условиях миграции в почвенном профиле — Почвоведение, 1961, № 8.

Бамберг К., Балоде А.— Поглощение марганца, цинка и меди почвой.— Изв. АН Латв. ССР, 1957, № 8.

Вернадский В. И. 1. Химические элементы и механизм земной коры 2. О рассеянии химических элементов.— Избр. соч., т. I. М., Изд-во АН СССР, 1954.

Виноградов А. П. Геохимия рассеянных и редких элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1950.

Волкова М. Я., Махонина Г. И. К вопросу о десорбирующем действии природных экстрактов — Докл. 1 научной конференции молодых специалистов биол. Свердловск, 1962.

Громов В. В. Десорбция микроколичеств стронция и цезия с монтмориллонита и каолинита.— Ж. физ. химии, 1960, т. 34, вып. 6.

Иванов Д. Н. Содержание редких щелочных элементов в почвах. Почвоведение, 1954, № 2.
Кауричев И. С., Кулаков Е. В., Ноздрунова Е. М. О природе комплексных железоорганических соединений в почве. Докл. сов. почвоведов к VII Междун. конгр. в США. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Клечковский В. М., Гулякин И. В. Поведение в почве и растениях микроколичеств стронция, цезия, рутения и циркония. Почвоведение, 1958, № 3.
Клечковский В. М., Соколова Л. Н., Целищева Г. Н. Сорбция микроколичеств стронция и цезия в почвах. Докл. сов. ученых на II Междун. конференции по мирному использованию атомной энергии. М., Изд-во АН СССР, 1959.
Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., Урбанюк А. П. Сорбция долгоживущих продуктов деления почвами и глинными минералами. 1.— Радиохимия, 1961, т. III, вып. 2.
Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., Лю-Цзин-Чжи, Мао-Шици. Сорбция долгоживущих продуктов деления почвами и глинными минералами. Радиохимия, 1962, т. IV, вып. 2.
Кононова М. М. Органическое вещество почвы. М., Изд-во АН СССР, 1963.
Манская С. М., Дроздова Т. В. Значение природных органических соединений в концентрировании и миграции микроэлементов.— В кн.: Применение микроэлементов в сельском хозяйстве и медицине. Рига, 1959.
Манская С. М., Дроздова Т. В., Емельянова М. П. Связывание меди различными формами природных органических соединений. Почвоведение, 1958, № 6.
Махонина Г. И., Молчанова И. В. Исследование поведения микроколичеств железа и цинка в почвах.— Научные докл. высшей школы биол. науки, 1961, № 4.
Пейве Я. В. Биохимия почв. М., Сельхозгиз, 1961.
Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., Географгиз, 1961.
Полынов Б. Б. Кора выветривания. Избр. труды. М., Изд-во АН СССР, 1956.
Старик И. Е. Радиохимия. Л., Изд-во АН СССР, 1959.
Тимофеев-Ресовский Н. В. Применение излучений и излучателей в экспериментальной биогеоценологии.— Ботан. ж., 1957, т. 42.
Тимофеев-Ресовский Н. В. Некоторые проблемы радиационной биогеоценологии. Доклад по опубликованным работам. Свердловск, 1962.
Тимофеева-Ресовская Е. А. Распределение радиоизотопов по основным компонентам пресноводных водоемов. Свердловск, 1963.
Тимофеева Н. А., Титлянова А. А. Сорбция стронция-90 почвами.— Изв. АН СССР, серия биол., 1959а, № 1.
Тимофеева Н. А., Титлянова А. А. Сорбция микроколичеств химических элементов почвой.— Труды Уральск. отд. МОИП, 1959б, № 2.
Титлянова А. А. О поведении цезия и рубидия в почвах.— Почвоведение, 1962, № 3.
Титлянова А. А. Поведение цезия в почвах и слоистых минералах и накопление его растениями. (Автореферат канд. дисс.). Свердловск, 1963.
Титлянова А. А., Тимофеева Н. А. О подвижности соединений кобальта, стронция и цезия в почве.— Почвоведение, 1959, № 3.
Титлянова А. А., Тимофеева Н. А. Сорбция радиоактивных изотопов почвой.— Сборник работ Лаб. биофиз., IV. Свердловск, 1962.
Титлянова А. А., Тюрюканов А. Н., Махонина Г. И. О десорбирующем действии природных экстрактов.— Докл. АН СССР, 1960, т. 133.
Торн Д., Уиб Г. Микроэлементы, их растворимость и использование растениями.— В кн.: Изотопы в сельском хозяйстве. М., ИЛ, 1961.
Хорстман Э. А. Распределения лития, рубидия и цезия в изверженных и осадочных породах.— В кн.: Геохимия редких элементов. М., ИЛ, 1959.

Чухров Ф. В. Коллоиды в земной коре. М., Изд-во АН СССР, 1955.
Amphlett C. B. Soil chemistry and the uptake of fission products.— Research, 1955, **8**, N 9.
Banerjee D. K., Bray R. H., Melsted S. W. Some aspects of the chemistry of cobalt in soils — Soil Sci. 1953, v. 75, N 6.
Barshad I. Vermiculite and its relations to biotite as revealed by base exchange reactions, X-ray analyses, differential thermal curves, and water content.— Amer. Mineralogist, 1948, **33**, 655.
Bensen D. W. Review of soil chemistry research at Hanford.— AEG Res. and Development Rep. HW-67201, 1960.
Bloomfield C. Leaf leachates as a factor in pedogenesis.— J. Sci. Food and Agric., 1955, **6**, N 11.
Bryant E. A. a. oth Biological availability of strontium-90 from atomic tests.— Science, 1960, **132**, N 3423.
Coulson C., Davies R., Lewis D. Poliphenols in plants humus and soil.— J. Soil Sci., 1960, **11**, 20 and 30.
Cohen P., Gailledreau C. Equilibrium parametres of Sr-90 in Saclay soil.— Soil Sci., 1962, **93**, N 2.
Graham E. R. Weathering of fall-out.— Science, 1959, **129**, N 3358.
Himes F. L., Barber S. A. Chelating ability of soil organic matter.— Soil Sci. Soc. America Proc., 1957, **21**, N 4.
Kahn B. Leaching of some fission products from soil.— Analyt. Chem., 1956, **28**, N 2.
Loutit J. F., Russel S. R. The entry of fission products into food chains.— General conclusion.— Progr. Nucl. Energy, Ser. VI, 1961, **3**, 126.
Lutwich L. E., Coldwell B. B., Delong W. A. Leachates from decomposing leaves.— Scient. Agric., Canada, 1952, **32**, 603.
Lüders R. Kurze Mitteilung über die Bindung des Cobalts im Boden.— Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1956, **74**, H. 2.
McHenry J. R. Ion-exchange properties of strontium in a calcareous soil.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1958, **22**, N 6.
Nelson J. L., Melsted S. W. Chemistry of zinc mixed with soils and clay minerals.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1955, **19**, N 4.
Nishita H., Taylor P., Alexander G. V., Larson K. H. Influence of stable Cs and K on the reactions of Cs-137 and K-42 in soils and clay minerals.— Soil Sci., 1962, **94**, N 3.
Rhoads D. W. The effect of pH on the uptake of radioactive isotopes from solution by a soil.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1957, **21**, N 4.
Russel S. R., Possingham J. V. Physical characteristics of fall-out and its retention on herbage.— Progr. Nucl. Energy, Ser. VI, 1961, v. 3.
Scharrer K., Höfner W. Über die Sorption und Auswaschung des Zinks im Boden.— Zeitschrift für Pflanzenernährung, Düngung Bodenkunde, 1958, Bd 81, Ht 3.
Schnitzer M. Interaction of iron with rainfall leachates.— Soil Sci., 1959 **10**, N 2.
Schulz R. K., Overstreet R., Barshad I. On the soil chemistry of cesium-137.— Soil Sci., 1960, **89**, N 1.
Tamure T., Jacobs D. G. Structural implications in cesium sorption.— Health Phys., 1960, **2**, N 4.
Wright J. R., Levick R. Development of a profile in a soil column leached with a chelating agent.— Rapp. 6. congr. internat. sci. sol. Paris, 1956, p. 257.

ЗНАЧЕНИЕ ВОДНОГО ФАКТОРА И ЯВЛЕНИЙ ИОННОГО ОБМЕНА В ПРОЦЕССАХ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ Sr^{90} ИЗ ПОЧВ

Ю. А. Поляков

Удаление микроколичеств Sr^{90} из почв представляет не только теоретический интерес, но имеет большое практическое значение, так как радиоактивный изотоп Sr^{90} является одним из наиболее опасных ингредиентов, образующихся в результате испытания ядерного оружия. Главное при изучении этой проблемы заключается в том, чтобы исключить всякие возможности для накопления опасных концентраций Sr^{90} в почве, воде, воздухе и других элементах биосферы, включая, разумеется, растительный и животный мир, в том числе и человека.

Следует отметить, что вопрос об удалении микроколичеств Sr^{90} из почв и грунтов был отправной точкой для проведения обширных исследований в США по «Плутониевому проекту» (Boyd, 1947).

Исследования этой проблемы проводятся и в других странах, располагающих соответствующими техническими возможностями. В Советском Союзе такие исследования проводятся в разных аспектах. Некоторые данные, непосредственно относящиеся к рассматриваемому вопросу, неоднократно публиковались в работах В. М. Клечковского и его сотрудников, в работах В. И. Баранова и его сотрудников, а также И. Н. Антипова-Каратаева с сотрудниками. Однако несмотря на значительное количество выполненных наблюдений и исследований вопрос об удалении микроколичеств Sr^{90} из почв и грунтов остается до сих пор спорным и недостаточно выясненным.

Как показывают литературные данные, а также наши личные наблюдения и исследования, любые попытки удалить микроколичества Sr^{90} из почв и грунтов должны в первую очередь учитывать роль водного фактора, а также явлений ионного обмена и диффузии.

РОЛЬ ВОДНОГО ФАКТОРА

Вода играет огромную роль в тех явлениях, которые лежат в основе процессов поступления стронция из окружающей среды в организм человека. Вода может рассматриваться в качестве главного агента, доставляющего стронций из атмосферы на поверхность Земли, и кроме того, она является фактором перераспределения стронция в почве.

Первый путь важен при создании моделей, используемых в настоящее время для изучения проблемы радиоактивных

выпадений. Этот путь имеет самостоятельное значение и не рассматривается здесь.

Второй путь — выявление роли водного фактора в процессах перераспределения стронция в почве — изучался нами на протяжении нескольких лет. Полученные результаты мы рассматриваем в этом разделе.

Из элементарного курса метеорологии известно, что степень увлажнения данной территории может быть легко определена путем сопоставления количества выпадающих осадков и интенсивности паротранспирации, идущей в атмосферу из почвы, покрытой растительностью.

Если количество осадков соответствует точно физиологической потребности в воде, тогда нет ни излишка, ни недостатка во влаге, и климат может являться ни влажным, ни сухим. Но такое соответствие между количеством выпадающих осадков и интенсивностью паротранспирации встречается в природе очень редко и лишь в течение незначительных промежутков времени. В большинстве случаев количество выпадающих осадков бывает больше или меньше той потребности в них, которая существует фактически в данной климатической зоне. Если потребность в воде превышает количество осадков, говорят о дефиците влаги. Недостающее количество воды растения берут в этом случае из запасов почвенной влаги. Существует несколько форм почвенной влаги. Для изучения поведения стронция в почве наибольшее значение имеет гравитационная влага, которая возникает в почве в результате избыточного увлажнения. В ней всегда содержатся легкорастворимые примеси. Поэтому гравитационную влагу в почве следует рассматривать как своеобразный элюент, который может при известных условиях выщелачивать стронций из почвенных коллоидов и переносить его из верхних горизонтов в нижние.

При выяснении роли водного фактора в процессах миграции стронция решался, в частности, вопрос о том, с какой скоростью передвигается стронций в почвах. Для этой цели были проведены следующие опыты. Образцы почв различного механического состава (супесчаные и суглинистые) помещали в колонки (3 *см*^{2} × × 25 *см*) и выщелачивали растворами 0,1 н. $CaCl_2$, 0,1 н. $FeCl_3$ и дистиллированной водой. Высота столба промывного раствора над поверхностью почвы во всех колонках была одинаковая (10 *мм*). Набивка колонок производилась следующим образом. Образец почвы насыпали в колонку до заданной высоты (~20 *см*). Сверху помещали около 50 *г* этой же почвы, содержащей примерно 3 *мккюри* Sr^{90}, а затем промывали образцы почв растворами указанных выше электролитов. Опыты показали, что скорость передвижения Sr^{90} зависит от ряда факторов и, в частности, от механического состава почв. В почвах супесчаных наблюдалась в 2—3 раза бо́льшая скорость передвижения Sr^{90},

чем в почвах суглинистых. Механизм этого передвижения можно рассматривать с нескольких точек зрения. Можно использовать для этой цели математическую модель, которая базируется на теории соединений. Можно исходить из «теории тарелок», применяемой при экстракции и фракционировании.

Первый метод был описан Мартином и Синджем (Martin, Synge, 1941), а также Торнтвайтом, Матгером и Накамура (Thornthwaite a. o., 1960), второй — Майером и Томпкинсом (Mayer, Tompkins, 1947).

Важно отметить, что обе гипотезы, в сущности говоря, исходят из одного и того же фактора, а именно: кривая вымывания, выражающая зависимость между концентрацией элемента, который вымывается потоком (откладывается на оси ординат), и объемом раствора, который проходит через колонку (откладывается на оси абсцисс), в идеальном случае имеет форму нормальной кривой. Эта кривая симметрична. Она отличается одной интересной особенностью: в точке пика этой кривой коэффициент распределения растворенного вещества между твердой и жидкой фазами (C) численно равен объему промывного раствора (F). Здесь мы рассмотрим первую гипотезу. Вторая гипотеза будет рассмотрена ниже при описании теории колонки.

Представим себе, что столб почвы, находящийся в колонке, разделен на отдельные слои толщиной 0,5 *см*. Если длина колонки $l=10$ *см*, тогда количество слоев $n=20$. По условиям опыта все количество Sr^{90} в начальный момент времени ($t=0$) было сосредоточено в верхнем слое 0,5 *см*. Через определенный промежуток времени t какая-то часть стронция передвинется вниз к последующим 0,5-сантиметровым слоям. Для упрощения расчетов движение стронция можно представить себе как движение, состоящее из ряда чередующихся циклов. Цикл считается законченным тогда, когда $^1/_{10}$ часть начального количества стронция прошла через каждый слой вниз к следующему слою.

Если первоначальную концентрацию стронция в верхнем 0,5-сантиметровом слое обозначить X_0, тогда распределение стронция с глубиной в почве после t циклов будет отвечать следующему выражению:

$$X_n = \frac{t!}{(t-n)!\,n!} \cdot K^n (1-k)^{(t-n)} \cdot X_0, \qquad (1,1)^1$$

где X_n — концентрация в n-слое; n — заданное количество слоев; t — число циклов выщелачивания; K — доля выноса стронция за один цикл.

Концентрация в слое, где находился исходный запас стронция (X_{n0}), после t циклов может быть найдена при помощи

[1] Здесь и далее применяется способ написания уравнений, предложенный Торнтвайтом (Thornthwaite a. o., 1960).

следующего выражения:

$$X_{n_0} = (1 - k)^t X_0. \qquad (1,2)$$

Количество циклов, отвечающих произвольно выбранному слою, дается уравнением

$$t = n/K. \qquad (1,3)$$

Имеется определенная максимальная концентрация X_{max} в любом данном слое. Эта величина достигается тогда, когда количество вещества, прошедшего вниз из данного слоя, равно точно тому количеству, которое поступило из вышележащего слоя.

Для проверки уравнения (1,1) были поставлены следующие опыты.

Образец почвы 1,0 *кг* помещали в колонку размерами 25 *см*^{2}×40 *см*. Передняя стенка этой колонки крепилась шурупами и в случае необходимости легко снималась. Сверху колонки, загруженной почвой, помещали 0,5-сантиметровый слой (этой же почвы), содержащий 5 *мккюри* Sr^{90}. Образец промывали 0,1 н. $CaCl_2$. После проскока переднюю стенку колонки снимали, и образец почвы, имеющий форму параллелепипеда, делили[1] на отдельные слои толщиной 1 *см*. Каждый слой просушивали, измельчали, просеивали через сито (d=0,25 *мм*) и просчитывали на содержание Sr^{90}. На основании полученных данных строили кривые $C=f(l)$, где C — концентрация (удельная активность) Sr^{90} в анализируемом слое; l — расстояние этого слоя от поверхности колонки. Одновременно строили кривые по тем данным, которые были вычислены по уравнению (1,1). Полученные кривые показаны на рис. 1. При рассмотрении рисунка легко видеть, что экспериментальные и теоретические кривые не совпадают между собой и что обе экспериментальные кривые практически асимметричны. Однако эти кривые стремятся все же принять такую форму, которая весьма близко приближается к форме теоретической кривой. Поэтому с грубым приближением можно принять, что распределение Sr^{90} по глубине при выщелачивании его электролитами подчиняется тем закономерностям, которые были описаны выше и которые лежат в основе построения нормальной кривой ошибок.

Из рисунка видно также, что пики экспериментальных кривых для обеих почв соответствуют примерно 20—25% первоначальной величины концентрации (удельной активности); причем

---

[1] При делении столба на отдельные слои его не выдавливали из колонки, как это обычно делается, так как в этом случае происходило бы неизбежное загрязнение одних слоев за счет активности других. При помощи несложного приспособления образец почв делился в самой колонке после снятия ее передней стенки.

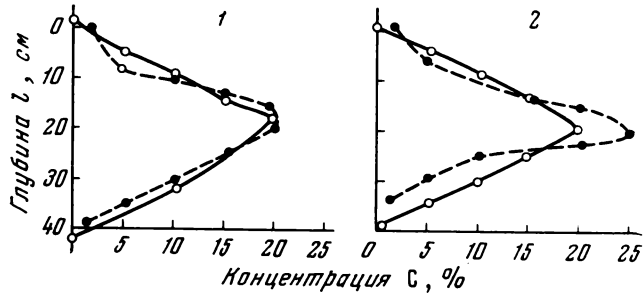


Рис. 1. Изменение концентрации Sr^{90} по глубине при выщелачивании 0,1 н. $CaCl_2$ на колонке. Сплошные кривые — теоретические; пунктирные кривые — экспериментальные:

1 — серая лесная почва; *2* — чернозем

пик для черноземной почвы более острый, чем для серой лесной почвы, что свидетельствует о более быстром вымывании Sr^{90} из колонки, загруженной черноземной почвой.

Распределение Sr^{90} по профилю почв в природных условиях

Приведенные выше кривые распределения Sr^{90} в почвах (рис. 1) были получены, как уже указывалось, в лабораторных условиях на колонках при соблюдении определенных условий, благодаря которым в течение всего времени проведения опытов все наиболее важные физико-химические характеристики почв (сорбционная емкость образцов, скорость промывного потока и коэффициент распределения K_d между твердой и жидкой фазами) практически оставались постоянными. При этих условиях процессы выщелачивания Sr^{90} из почв можно было рассматривать как процессы равновесные или во всяком случае как процессы, весьма близкие к равновесным.

В естественных почвах эти характеристики весьма существенно изменяются не только во времени, но и с глубиной почвенного профиля. Поэтому распределение Sr^{90} по глубине в природных условиях не всегда будет отвечать тем кривым, которые рассмотрены выше.

Дело осложняется также и тем, что процессы передвижения Sr^{90} в природе зависят от условий окружающей среды, и прежде всего от климата и факторов, связанных с жизнедеятельностью растительных и животных организмов. Однако даже при этих весьма сложных обстоятельствах рассмотренная выше модель распределения Sr^{90} по глубине может оказаться весьма полезной, так как если в природной обстановке указанные выше

условия отсутствуют, их можно в известной мере создать искусственно, используя для этой цели определенные агротехнические мероприятия и химические агенты.

В литературе описывались опыты, в процессе которых сравнивалось распределение стронция, найденное экспериментальным путем, с тем распределением, которое было рассчитано по уравнению (1,1). Эти опыты показали, что при использовании

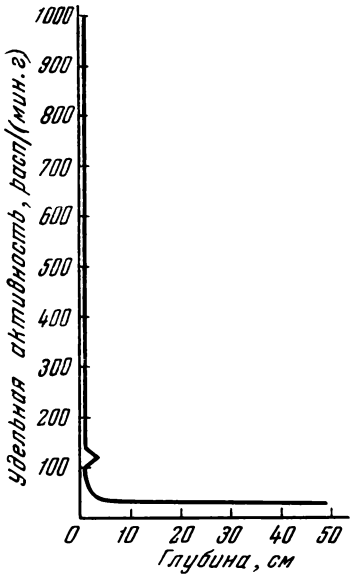


Рис. 2. Распределение Sr^{90} по глубине в начале опытов

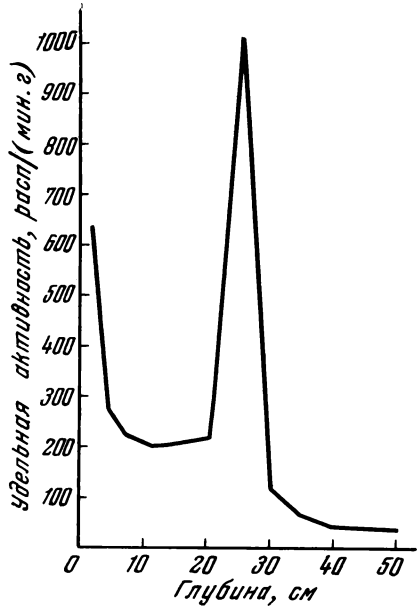


Рис. 3. Распределение Sr^{90} по глубине через три месяца после внесения $CaCl_2$

математической модели для подсчета распределения Sr^{90} по глубине возникает много трудностей, поэтому расчетные и опытные величины плохо согласуются между собой. Отмечалось, в частности, что главной причиной такого несоответствия является несовершенство методов, применяемых для взятия почвенных проб и их радиохимического анализа. Наши эксперименты показывают, что в распределении Sr^{90} по глубине в естественных условиях наблюдается определенная закономерность. Для характеристики этой закономерности мы опишем результаты полевых опытов, которые проводились по следующей методике. На поверхность почвы вносили Sr^{90}. После установления равновесия определяли уровень удельной активности на дневной поверхности. Этот уровень к началу опытов оказался равным около 10^6 *расп/(мин·г)*. Одновременно фиксировали распределение Sr^{90} по профилю почв. Распределение Sr^{90} в исходный момент показано на рис. 2.

Можно видеть, что практически все количество Sr^{90} находилось в самом верхнем горизонте почв, толщина которого не превышала 5 *см*. Из рисунка видно также, что некоторая доля Sr^{90} механически была перенесена с дневной поверхности на глубину 8 *см* (см. излом кривой). После того, как было установлено исходное распределение Sr^{90} по профилю почвы, вносили (поверхностно) хлористый кальций из расчета 20 *т/га*. Под влиянием атмосферных осадков происходило интенсивное растворение $CaCl_2$ и диффузия ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и Cl' в нижележащие горизонты. В результате обменной адсорбции какая-то доля Sr^{90}, находившаяся ранее в поглощенном состоянии, переходила из твердой фазы в жидкую и под влиянием водного потока постепенно перемещалась из верхних горизонтов в нижние.

По истечении трех месяцев были взяты пробы почв для радиохимического анализа. На основании анализов составлена кривая распределения Sr^{90} по профилю почвы, которая показана на рис. 3. При рассмотрении рисунка легко видеть, что эта кривая имеет два пика. Первый пик соответствует удельной активности дневного горизонта (0—0,5 *см*). Эта активность эквивалентна остаточному уровню радиации, который образовался, как уже указывалось, по истечении трехмесячного периода со дня внесения хлористого кальция. Второй пик отвечает тому горизонту почвы, который залегает на глубине 25 *см*. Этот пик очень острый. Он показывает, что процесс выщелачивания Sr^{90} в рассматриваемых условиях протекает весьма интенсивно.

Представлялось интересным выяснить, как будет идти процесс выщелачивания Sr^{90} в последующее время. Для этой цели с тех же площадок (т. е. с контрольной площадки [1] и с площадок, на которых вносили $CaCl_2$) были взяты пробы почв через десять месяцев после внесения $CaCl_2$. Относящиеся сюда данные показаны на рис. 4. При рассмотрении рисунка можно видеть, что процесс распределения Sr^{90} по профилю почв шел тем же фронтом, что и в первые месяцы после внесения $CaCl_2$. За этот промежуток времени еще больше уменьшилась удельная активность в поверхностном слое почвы — по сравнению с контролем она снизилась с 1000 до 400 *расп/(мин·ч)*. Кроме того, значительно глубже опустилась зона максимальной концентрации; пик кривой распределения Sr^{90} по профилю почвы сместился с глубины 25 *см* до 40—45 *см*.

Таким образом, в течение рассматриваемого времени под влиянием $CaCl_2$ и выпадающих осадков шел самопроизвольно процесс выщелачивания Sr^{90}, внесенного локально на поверхностные горизонты почв. В результате этого процесса происходило постепенное перемещение Sr^{90} из верхних горизонтов в нижние.

---

[1] За это время уровень удельной активности на контрольной площадке почти не изменился по сравнению с исходным уровнем.

Распределение Sr^{90} по профилю почвы, вызванное процессом выщелачивания, подчиняется определенным закономерностям, которые в первом приближении могут быть описаны при помощи указанных выше кривых.

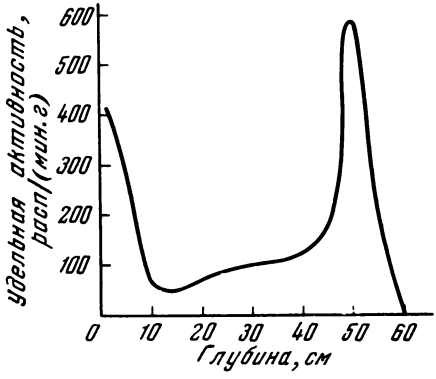


Рис. 4. Распределение Sr^{90} по глубине через десять месяцев после внесения $CaCl_2$

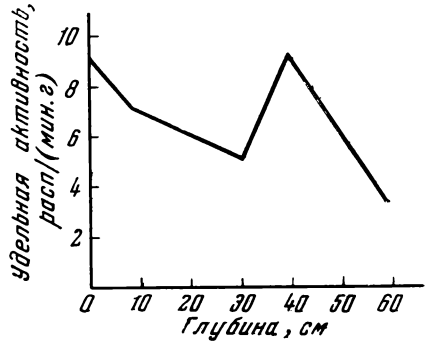


Рис. 5. Распределение Sr^{90} по глубине на слабоподзолистых супесчаных почвах (разрез I, 1963 г.)

Рассмотренные выше данные касаются распределения локальных количеств Sr^{90} по глубине под воздействием $CaCl_2$. Здесь мы опишем результаты наблюдений, которые проводились

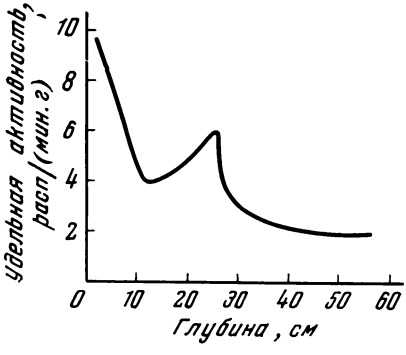


Рис. 6. Распределение Sr^{90} по профилю подзолистых пылеватых почв

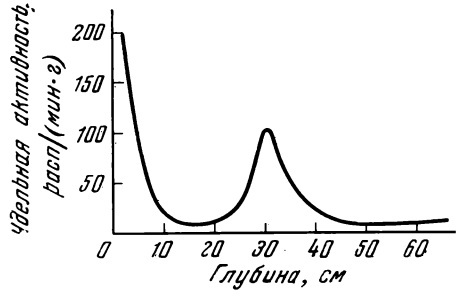


Рис. 7. Распределение Sr^{90} по профилю солонцовой почвы

в природных условиях, за распределением Sr^{90} глобального происхождения при отсутствии искусственно вносимых химических агентов. Эти наблюдения, как и следовало ожидать, дали различные результаты. На песчаных почвах подзолистого типа, в районах, где количество годовых осадков варьирует в пределах

500—550 *мм* (район Дарвинского заповедника), характер распределения Sr^{90} по глубине показан на рис. 5. Кривая эта характеризуется двумя пиками, один из которых отвечает поверхностному 20-сантиметровому горизонту, другой — горизонту, находящемуся на глубине 40 *см*. На подзолистых пылеватых почвах

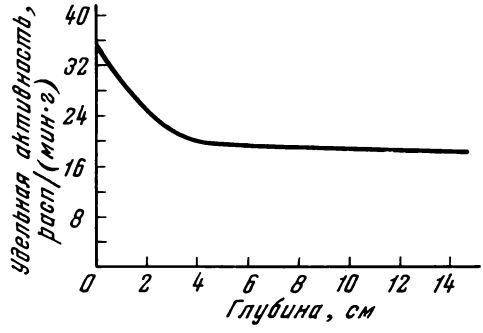


Рис. 8. Распределение Sr^{90} по профилю дерново-подзолистой почвы, бывшей в культуре (залежь)

Удельная активность $n \cdot 10^{-1}$

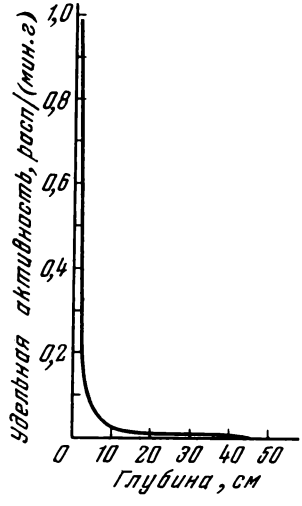


Рис. 9. Распределение Sr^{90} по профилю почв на широте Нью-Йорка (по Кульпу)

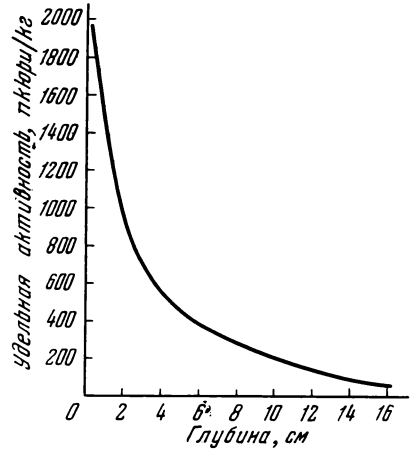


Рис. 10. Распределение Sr^{90} в сфагнумах в зависимости от глубины взятия образцов

распределение Sr^{90} по профилю почв может быть охарактеризовано при помощи кривой, показанной на рис. 6. Эта кривая геометрически подобна предыдущей.

На почвах солонцового типа распределение Sr^{90}, внесенного локально, по глубине может быть описано кривой, показанной на рис. 7. Эта кривая имеет два максимума. Первый максимум соот-

ветствует поверхностному горизонту, второй — той точке, которая расположена на глубине 28 *см*.

На дерново-подзолистых почвах, бывших в культуре (залежь), распределение Sr^{90} по глубине происходит по экспоненциальной кривой (рис. 8). Аналогичный характер распределения Sr^{90} был отмечен Кульпом (Kulp a. o., 1962) в почве на широте Нью-Йорка (рис. 9).

В заключение мы приводим кривую распределения Sr^{90} (рис. 10) в толще сфагнума, взятого в районе Дарвинского заповедника. Эта кривая составлена на основании радиохимического анализа проб, взятых в августе 1960 г. Она показывает, что изменение концентрации Sr^{90} по глубине может быть описано при помощи экспоненциальной функции. Обобщая все вышеизложенное, мы можем сказать, что распределение Sr^{90} по профилю почв зависит от многих факторов, среди которых наиболее важное значение имеют:

а) исходная концентрация Sr^{90} и форма его соединений;

б) химические свойства почв и характер их сложения;

в) водный фактор;

г) присутствие химических ингредиентов и ряд других менее изученных факторов.

Значение форм соединений Sr^{90}

Следует отметить, что распределение Sr^{90} в почвах по глубине зависит также и от форм, в которых он находится в твердой фазе почв и почвенном растворе. К сожалению, формы соединений Sr^{90} в почвах изучены недостаточно. Эти формы зависят не только от ядерной массы Sr^{90}, но и от условий его образования.

Как уже указывалось ранее, радиоактивный изотоп Sr^{90} образуется в результате деления ядер U^{235}, вызванного медленными нейтронами (Martell, 1959).

Отмечалось, что при ядерных взрывах большой мощности процесс конденсации стронция происходит на больших высотах, в результате чего образующиеся частицы не превышают субмикронных размеров. Эти частицы могут долго задерживаться в атмосфере, что и обусловливает распределение Sr^{90} по всему земному шару (Machta, List, 1959).

В литературе (Martell, 1959) высказывались мнения о том, что вначале Sr^{90} существует в виде окиси стронция. Через некоторое время окись стронция в результате воздействия атмосферной влаги переходит в гидроокись. Гидроокись в свою очередь под влиянием углекислоты воздуха переходит в бикарбонат и карбонат стронция. Было показано (Libby, 1958), что Sr^{90} выпадает главным образом в форме растворимых соединений. Этим, собственно, и объясняется его активная роль в биотическом цикле.

В почвах атомы стронция могут находиться в различных формах. Наиболее распространенной и относительно лучше изученной является обменная форма (Alexander a. o., 1960). Атомы обменного стронция распределяются по стенкам капилляров, а также по поверхности коллоидных частиц, образующих почвенные агрегаты. Они находятся в адсорбированном состоянии и легко десорбируются нейтральными солями. Их поведение в почве подчиняется законам ионообменных равновесий. Обменная форма стронция практически не вымывается атмосферными осадками, но легко выщелачивается нейтральными солями и кислотами.

Атомы стронция могут находиться и в необменной форме, т. е. в форме труднорастворимых соединений, которые не выщелачиваются водой или растворами нейтральных солей. Эта форма соединений стронция менее изучена, чем предыдущая. Выщелачивание стронция из этой формы соединений возможно лишь в результате растворения. И, наконец, некоторая часть стронция существует в легкорастворимой форме, которая обладает наибольшей подвижностью и химической активностью. Для практических целей важно не только констатировать существование этих форм, но и иметь возможность определять их количественное соотношение в почве. Однако решение этого вопроса связано с большими экспериментальными трудностями. Поэтому для количественной оценки связанных явлений до сих пор не существует надежных методов. Наши наблюдения проводились на образцах почв, в которых Sr^{90} находился в обменной форме.

Выводы

Исследовано значение водного фактора в процессах выщелачивания Sr^{90} из почв в колонках и в естественных условиях.

Выщелачивание Sr^{90} из почв в колонках производили путем последовательного добавления небольших объемов воды, содержащих элюирующие агенты. При взаимодействии элюентов с почвами происходит вытеснение поглощенных ионов Sr^{++} из твердой фазы и переход их в жидкую фазу, а затем перемещение из верхних горизонтов в нижележащие.

Для описания распределения Sr^{90} по глубине и для количественной оценки роли водного фактора использовалась математическая модель, при помощи которой была построена теоретическая кривая распределения Sr^{90} по профилю почвы. Оказалось, что теоретическая кривая в первом приближении согласуется с экспериментальными кривыми, полученными в колонках. Поэтому математическая модель может быть весьма полезной для прогнозирования поведения Sr^{90} в случае значительного накопления его в почвах.

Кажется вполне вероятным, что аналогичным образом идут процессы выщелачивания Sr^{90} и в природных условиях. Выпа-

дающие осадки всегда содержат, правда в весьма незначительных количествах, те или другие химические ингредиенты. Кроме того, в той или другой мере эти осадки растворяют химические соединения, которые находятся в верхних слоях почвы. Таким образом, водные потоки, создающиеся за счет осадков, можно рассматривать как выщелачивающие растворы заметной ионной силы, которые оказывают определенное влияние на поведение Sr^{90}, захваченного поверхностными горизонтами почв. Распределение Sr^{90} по профилю почв в этом случае зависит от многих факторов, среди которых наиболее важное значение имеют количество выпадающих осадков и физико-химические свойства почв.

ИОННЫЙ ОБМЕН И ПРОЦЕССЫ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ Sr^{90} ИЗ ПОЧВ

Явления обмена и поглощения атомов стронция на почвах подвергались за последние годы детальным и обстоятельным исследованиям. В результате этих исследований не только накоплен большой фактический материал, но и сделан ряд крупных теоретических обобщений и открытий. И тем не менее еще многие вопросы, касающиеся природы и механизма этих явлений, остаются спорными и недостаточно выясненными.

Методы исследования

Для изучения процессов поглощения и обмена атомов стронция могут применяться самые разнообразные методы. Выбор конкретного метода в каждом отдельном случае зависит от условий опыта и тех задач, которые ставит перед собой экспериментатор. Однако наибольшее распространение за последние годы получили те методы, в основе которых лежат законы ионного обмена. Следует отметить, что явления поглощения и обмена атомов стронция зависят не только от природы этих атомов, но и от других факторов, среди которых наиболее важную роль играют свойства почв (ионит) и температура. Как это ни странно, но о значении природы почв в явлениях обмена ионов в литературе нет единодушного мнения. Высказывались даже предположения о том, что почва (ионит) не оказывает существенного влияния на величину константы обмена и на другие критерии равновесия. Такое заключение делалось на основании того, что в известных в настоящее время уравнениях, применяемых для расчета константы обмена ионов, роль почвы не учитывается. При формальном анализе этих уравнений роль ионита действительно не учитывается. Однако роль ионитов в явлениях поглощения и обмена ионов очень большая, на что неоднократно указывали К. К. Гедройц (Гедройц, 1933) и другие исследователи. Разберем этот вопрос несколько подробнее.

Из элементарной химии хорошо известно, что ионы представляют собой электрически заряженные атомы (или группы атомов). Между положительными и отрицательными ионами существует огромная сила притяжения, поэтому во всех случаях, где существует положительный ион, должен существовать в непосредственной близости и ион отрицательный (и наоборот). Такая прочная связь между положительными и отрицательными зарядами не мешает, однако, замещать данный положительный заряд (ион) другим, произвольно выбранным, но тоже положительным зарядом (ионом) или данный отрицательный ион замещать тоже отрицательным ионом, взятым по нашему желанию. Такое замещение ионов называется обычно ионным обменом. Явления ионного обмена имеют свои интересные особенности, которые неоднократно описывались в обзорных и оригинальных статьях. Не входя в подробное описание этих особенностей, мы отметим лишь следующие моменты.

Обмен ионов в гетерогенной среде, каковой является почва, представляет собой обратимый процесс, протекающий между раствором и твердым веществом. Твердое вещество называется ионообменником (ионитом). Это вещество нерастворимо в воде и его роль заключается в том, что на его поверхности происходит замена одних ионов другими, обладающими одноименными зарядами. От каждого ионообменника требуется, чтобы он не растворялся в воде, имел способные к обмену ионы, обладал достаточно устойчивыми физическими и химическими свойствами и имел соответствующую пористость, благодаря которой ионы могут проникать внутрь ионообменника или покидать его. Этим требованиям в значительной мере отвечают синтетические катиониты. В известной мере им отвечают и почвы. Синтетические катиониты готовят из фенолформальдегидных и полистироловых смол путем обработки их серной кислотой.

Емкость поглощения этих смол варьирует в пределах 40—50 *мг·экв* на 100 *г* сухого вещества. Некоторые из этих смол, например смолы типа полистирола (дауэкс-50 и др.), обладают большой химической устойчивостью, а также хорошо противостоят нагреванию и воздействию кислот. Обменная емкость смол практически сохраняет постоянное значение в довольно широком интервале температур.

При работе с радиоактивными веществами, свободными от носителей, обменная емкость смол используется в незначительной степени. Поэтому при выборе смол в этом случае главное внимание уделяют тому, чтобы смола не набухала и не сжималась, а также не окрашивалась и не деформировалась в результате перехода из одной формы в другую (например, при переходе из водородной формы в аммонийную и наоборот).

Американские смолы типа дауэкс-50 и цеокарб-215, как показывают литературные источники, не вполне отвечают этим

требованиям. Цеокарб-215 заметно растворяется в воде. После нескольких дней выдерживания этой смолы в воде получается раствор оранжево-коричневого цвета, свидетельствующий о том, что при контакте смолы с водой происходит непрерывное растворение низших полимеров. Лучшими качествами обладает смола типа амберлит IR·100. Однако и эта смола при низких значениях pH подвергается заметному химическому изменению.

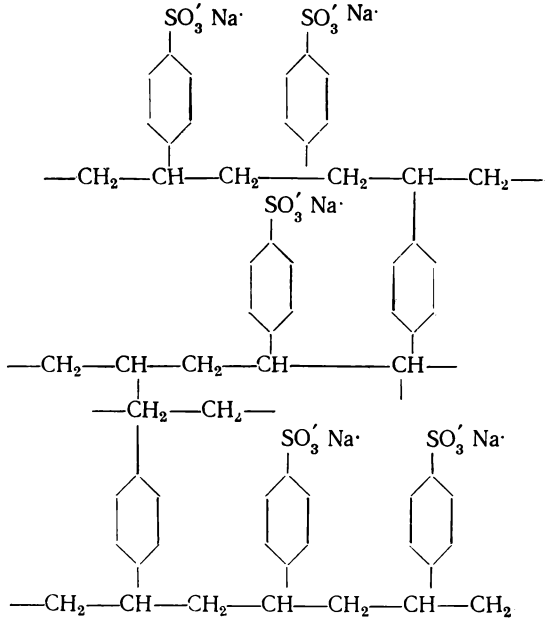
Советские синтетические катиониты обладают весьма ценными физико-химическими свойствами и могут быть использованы для решения очень многих вопросов, связанных с изучением ионообменных равновесий. Каждая молекула ионообменника содержит значительное количество атомов или групп атомов, которые соединены друг с другом в виде длинной цепочки и несут или положительные, или отрицательные заряды. Совокупность таких атомов, которые структурно связаны между собой, можно рассматривать как большой многократно заряженный макроион. Для нейтрализации этого заряда в ионообменнике имеется вторая группа более мелких ионов, обладающих зарядами противоположного знака. Эти ионы структурно не связаны с молекулами ионообменника, они способны обмениваться местами с ионами, имеющимися в растворе. Ионообменники классифицируются в зависимости от того, какой знак заряда имеют меньшие ионы. Если эти ионы заряжены положительно, ионообменник называют катионитом, если же они заряжены отрицательно — анионитом.

Ниже приводится схема строения катионита, у которого свободными ионами являются ионы натрия. Этот катионит представляет собой одну из катионообменных смол, очень часто применяемых на практике. Здесь группы атомов, несущих отрицательные заряды, связываются между собой бензольными ядрами. Расстояния между главными молекулярными цепями у этого ионообменника настолько велики, что здесь могут свободно диффундировать внутрь ионообменника и во внешнюю среду не только ионы металлов, но и ионы сравнительно крупных молекул, типа витамина B.

Поведение ионов внутри ионообменника и во внешней среде, окружающей ионообменник (например, в растворе), подчиняется определенному закону, который впервые был открыт английским химиком-почвоведом Уэйем более 100 лет назад. Этот закон чаще всего формулируется следующим образом: число зарядов на поверхности (и внутри) ионообменника представляет собой величину постоянную. Этот закон соответствует закону электронейтральности. Иначе он формулируется как закон об эквивалентном обмене ионов.

Почва, которая является основным объектом наших исследований, представляет собой природный ионообменник, обладающий в известном смысле теми же свойствами, что и рассмотрен-

Схема строения катионита



ная выше ионообменная смола. Ионообменная способность почв, как это установлено многочисленными опытами, обусловливается преимущественно минералами и органическими кислотами, которые содержатся в этих почвах.

Любые ионы, находящиеся в поглощенном состоянии в почве, строго говоря, не могут быть вымыты из почвы при помощи дистиллированной воды, так как, согласно рассмотренной выше схеме, нельзя отделить положительно заряженные ионы от тех цепочек атомов, которые образуют скелет (губку) почвы и несут отрицательные заряды. С этой точки зрения следует ожидать что, например, атомы кальция или калия, содержащиеся в поглощенном состоянии в почвах, могут вымываться дождевой водой в очень незначительной степени. Однако эти ионы легко вымываются, если в воде содержатся какие-либо другие ионы (например, натрия или магния). В этом случае происходит реакция обмена ионов, в результате которой ионы, ранее находившиеся в ионообменнике, поступают в раствор, а ионы, находившиеся в растворе, переходят в ионообменник. Обмен ионов происходит не в произвольных, а в строго определенных пропорциях, численное значение которых можно всегда определить или путем опыта, или расчетным способом, если известна константа обмена ионов (константа равновесия).

Наиболее важная эра в области применения ионообменников началась с тех пор, когда были изготовлены синтетические смолы, обладающие свойствами ионообменников. Синтетические смолы состоят из цепных или ячеистых молекул. Чтобы превратить эти смолы в ионообменники, их подвергают специальной обработке. В процессе обработки обращается, в частности, внимание на то, чтобы смола имела определенную проницаемость, заданную обменную емкость и желательную степень ионизации. Существенно также, чтобы смола обладала избирательной способностью захвата (т. е. одни ионы удерживала бы с большей силой, чем другие).

Ионообменники нашли широкое применение в различных отраслях промышленности и естествознания. В значительных количествах они применяются для умягчения воды. Вода всегда содержит (растворимые и взвешенные) примеси. Наиболее часто в воде обнаруживаются соли кальция и магния. В процессе кипячения такой воды происходит отложение солей на поверхности котельных установок, что приводит к уменьшению коэффициента полезного действия топлива и порче оборудования.

Для устранения этих явлений более 100 лет назад немецким химиком Г. Эйхгорном был впервые изготовлен искусственный ионообменник, который в больших масштабах стал применяться для умягчения воды. Этот ионообменник был получен путем смешения раствора силиката натрия с раствором алюмината натрия. Полученная таким образом белая гелеобразная масса высушивалась, измельчалась и использовалась для очистки воды от растворимых примесей. Ионообменник Эйхгорна (который обычно называют пермутитом) применяется для умягчения воды до настоящего времени.

Принципы ионного обмена используются в настоящее время не только для умягчения воды, но и для полной ее очистки от посторонних примесей. Процессы умягчения воды не удаляют из воды посторонних примесей, а заменяют одни примеси другими. Однако в некоторых производствах (изготовление медикаментов, питание котлов высокого давления) любые примеси вредны. Для удаления этих примесей можно, конечно, воспользоваться методом перегонки воды. Но во многих случаях этот способ очистки обходится более дорого, чем другой способ, основанный на тех принципах, которые лежат в основе ионообменных равновесий. В этом случае сырую воду, содержащую, например, соли кальция ($CaSO_4$, $CaH_2(CO_3)_2$), пропускают вначале через колонку, заполненную ионообменником, насыщенным ионами водорода. В результате реакции обмена ионообменник отдает ионы водорода и взамен этих ионов поглощает ионы кальция. В воде, таким образом, будут постепенно накапливаться ионы H^+, SO_4'', HCO_3'. Ион H^+ реагирует с отрицательно заряженным ионом бикарбоната и дает H_2CO_3. Для удаления

CO_2 воду пропускают через дегазатор, после чего в ней остаются лишь ионы $H^{\cdot}$ и SO''_4, т. е. ионы серной кислоты. Теперь воду пропускают через колонку, заполненную анионитом, который содержит свободно обмениваемые отрицательные ионы гидроксила OH'. Анионит поглощает ионы SO''_4 и взамен их выделяет в раствор отрицательные ионы гидроксила OH'. Ионы гидроксила взаимодействует с ионами $H^{\cdot}$ и дают воду. Таким образом, в первом цикле очистки воды из нее удаляются катионы, а во втором цикле — анионы. В конце очистки вода не содержит ни катионов, ни анионов, т. е. получается такая же чистая вода, как и дистиллированная. Такой способ очистки воды особенно рационален в том случае, когда в ней содержится 0,2—0,3% солей[1]. Запасы такой воды весьма значительны в районах сухих степей и в полупустынях. Однако из-за содержания солей они не пригодны для орошения, поэтому их приходится предварительно очищать, используя для этого колонны, загруженные катионитами и анионитами.

Используя принципы ионного обмена, можно производить очистку не только воды, но и других жидкостей от содержащихся в них ионных примесей. В качестве примера можно указать на очистку свекловичного сока от содержащихся солей при помощи ионообменников, через которые неионизированный сахар проходит беспрепятственно, тогда как соли и другие примеси остаются в ионообменнике.

Ионообменники применяются также для уменьшения содержания в молоке кальция, для извлечения органических соединений, а также в фармацевтическом производстве и медицине.

Для наших целей важно отметить одно весьма ценное свойство ионообменников. Мы уже указывали, что ионы, извлеченные ионообменником из раствора, в результате регенерации снова освобождаются и переходят в раствор. Причем концентрация этих ионов в растворе, полученном после регенерации, оказывается обычно более высокой, чем в том растворе, из которого они были извлечены. На этом принципе основываются способы выделения ценных металлов из разбавленных растворов, а также выделение и концентрирование растительных экстрактов из разбавленных растворов этих веществ.

Применение принципов ионного обмена сыграло большую роль при изучении биологических систем. При помощи ионообменников удалось идентифицировать продукты гидролиза белков, которые представляют собой сложную смесь аминокислот, обладающих различной энергией связи с ионообменником.

Если верхнюю часть ионообменника залить раствором, в котором содержится смесь аминокислот, то поверхностными слоями

---

[1] При очистке морской воды, где содержание солей достигает 3% и более, этот способ менее экономичен, чем способ перегонки.

ионообменника будут адсорбированы все аминокислоты. Пропуская затем через колонку растворитель (элюент), мы заметим, что аминокислоты будут перемещаться из верхних слоев колонки в нижние, причем те аминокислоты, которые менее прочно связаны с ионообменником, будут первыми перемещаться вниз, вдоль колонки. Естественно, они первыми покинут колонку, за ними последуют более прочно связанные аминокислоты и т. д. В конечном итоге каждая аминокислота будет вытекать из колонки в определенный промежуток времени, будучи полностью отделена от других аминокислот.

Роль ионного обмена в идентификации продуктов деления урана

Особую роль метод ионного обмена сыграл в организации производства урана. «Если бы не был открыт метод ионного обмена,— пишет американский исследователь В. Арден (Arden, 1956),— то получение урана во всем мире велось бы, возможно, в значительно меньших масштабах, чем мы имеем в настоящее время, так как объем работ и затраты труда, необходимые для получения урана методами осаждения, значительно больше, чем на ионообменной установке». Способ получения урана методом ионного обмена базируется на тех же самых принципах, которые были впервые открыты Уэйем при изучении ионообменных равновесий в почве. Уран в отличие от остальных металлов селективно адсорбируется в виде комплексного сульфата на анионообменных смолах. Это свойство урана весьма специфично, так как металлы адсорбируются обычно не анионообменными, а катионообменными смолами. Вместе с ураном адсорбируется из раствора трехвалентное железо, которое образует комплексный ион с группой UO_2. Однако сродство комплекса урана к смоле значительно превосходит сродство комплекса железа, поэтому из раствора, содержащего 10 частей железа и одну часть урана, можно получить, судя по литературным данным (Arden, 1956), продукт, содержащий 90% урана.

Следует отметить, что огромный опыт, накопленный за последние годы при идентификации продуктов деления урана, может быть с успехом использован для разработки методов выщелачивания Sr^{90} из почв. Идентификация продуктов деления урана базируется главным образом на методах хроматографии, и в простейших случаях она заключается в том, что смесь катионов, адсорбированная верхней частью ионита, находящегося в колонке, подвергается последовательному вымыванию растворами комплексообразующих соединений (или каких-либо других химических агентов). В результате многократного воздействия этих агентов происходит частичное или полное разделение продуктов распада и постепенный их переход из твердой фазы в

жидкую, что может быть легко установлено при помощи их анализа в промывном растворе (элюенте).

Степень разделения химических ингредиентов зависит от ряда факторов. Среди этих факторов особенно важными являются свойства ионообменника (которым загружается колонка) и различия в численных значениях констант диссоциации (или констант десорбции) тех соединений, которые образуются в результате воздействия промывных растворов на ионообменник. Метод идентификации продуктов деления урана дал очень хорошие результаты при разделении редких земель.

Однако, как это неоднократно отмечалось в литературе, это эмпирический метод, поэтому предсказать заранее наиболее оптимальные условия его применения не всегда возможно. Эти трудности в значительной мере были разрешены благодаря изучению критериев равновесия рассматриваемых реакций на колонках. При использовании колонок оказалось возможным оценить влияние различных факторов на распределение катионов между ионитом и жидкой фазой равновесного раствора. Поэтому, естественно, требовалась удовлетворительная теория для работы с колонками.

К вопросу о теории колонок

Вопрос о теории колонок имеет совершенно самостоятельное значение, поэтому мы не можем рассматривать его подробно. Мы отметим лишь те факты, которые имеют непосредственное отношение к разбираемому нами вопросу.

Было высказано предположение (Martin и Synge, 1941), что хроматографические колонки являются аналогами фракционирующих колонок, которые употребляются для дистилляции и экстрагирования. На основании этого допущения хроматографическая колонка рассматривалась как состоящая из множества тарелок. В пределах каждой тарелки устанавливается равновесное распределение катионов между твердой и жидкой фазами.

Было найдено, что при заданных условиях коэффициент распределения катионов между твердой и жидкой фазами в каждой тарелке представляет собой величину постоянную, которая не зависит от концентрации промывного раствора.

Принцип подобия колонок наиболее подробно был описан Майером и Томпкинсом (Mayer S., Tompkins E., 1947). Эти исследователи рассматривают хроматографическую колонку, состоящую из ряда «теоретических тарелок», причем каждая тарелка обладает обменной массой S и соответствующим ей объемом жидкой фазы v.

Таким образом, движение промывного раствора через колонку можно представлять как поток элементарных объемов v,

перемещающихся от одной тарелки к другой вплоть до выхода их из колонки.

Введем следующие обозначения, которые, помимо указанных выше[1], будут использованы для описания теории колонок:

$V = pv$ — общий объем раствора (жидкой фазы) в колонке;
n — число v, которое вошло в тарелку в данный момент времени t;
L — количество (концентрация) вещества в элементарном объеме раствора v;
S — обменная масса (количество вещества, содержащегося в твердой фазе тарелки);
$L_{n,\,p}$ — количество вещества в жидкой фазе колонки;
$S_{n,\,p}$ — количество вещества в твердой фазе колонки.

Распределение вещества между твердой и жидкой фазами в любой пластинке p может быть выражено при помощи отношения

$$S_{n,p}/L_{n,p} = C, \tag{2,1}$$

где C — коэффициент распределения вещества, который для данной системы, как уже указывалось, величина постоянная.

Если сохраняется материальный баланс, тогда

$$L_{n,p} + S_{n,p} = L_{n,p-1} + S_{n-1,p}. \tag{2,2}$$

На основании теории сочетаний и в соответствии с уравнением (2,2) можно написать

$$L_{n,p} = \frac{(n+p-1)!}{(n-1)!\,p!} \cdot \frac{C^{n-1}}{(1+C)^{n+p}} \tag{2,3}$$

и

$$S_{n,p} = \frac{(n+p-1)!}{(n-1)!\,p!} \cdot \frac{C^{n}}{(1+C)^{n+p}}. \tag{2,4}$$

При решении уравнений (2,3) и (2,4) надо знать факториалы n и p, которые обычно берутся из таблиц. Однако приближенные их значения можно найти при помощи уравнения Стирлингса (Stirlings):

$$n! = e^{-n} n^{n} \sqrt{2\pi n}.$$

Тогда уравнение (2,3) можно переписать следующим образом:

$$L_{n,p} = \frac{1(p+n-1)^{p+n-\frac{1}{2}}\; C^{n-1}}{\sqrt{2\pi}\,(n-1)^{n-\frac{1}{2}}\; p^{p+\frac{1}{2}}\; (1+C)^{p+n}}. \tag{2,5}$$

Путем определенных преобразований (которые здесь не рассматриваются) можно показать, что величина $L_{n,p}$ в уравнении

[1] Здесь и далее при выводе соответствующих математических зависимостей применяются те символы и способы начертания уравнений, которые были предложены Майером и Томпкинсом (Mayer, Tompkins, 1947).

(2,5) имеет свой максимум, когда $n=pC$

$$L_{max} = L_{n,p} = [2\pi pC(1 + C)]^{-\frac{1}{2}}. \qquad (2,6)$$

Из уравнения (2,6) Майер и Томпкинс (Mayer, Tompkins, 1947) вывели следующее соотношение:

$$L_{max} = C. \qquad (2,7)$$

Физический смысл этого выражения заключается в следующем. Обычная кривая вымывания, которая вычерчивается по экспериментальным точкам, выражает собой зависимость между концентрацией (активностью) вымываемого элемента (откладывается на вертикальной оси) и объемом раствора, который проходит через колонку (откладывается на горизонтальной оси).

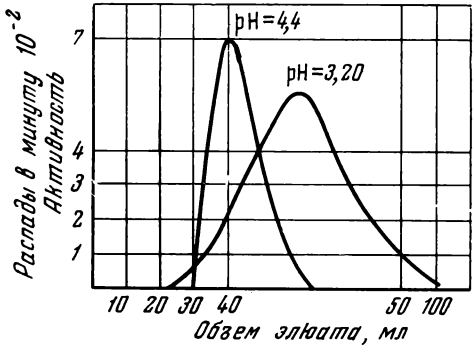


Рис. 11. Экспериментальные кривые элюирования цезия 5%-ной лимонной кислотой на смоле амберлит IR·100 (по Моргану). Колонка 0,5 *см*²×7,5 *см*

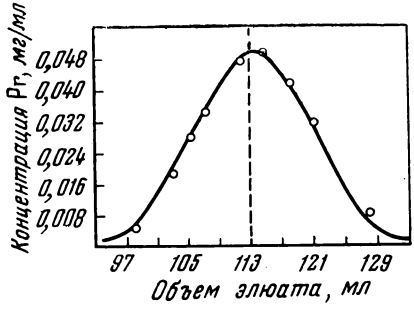


Рис. 12. Теоретическая кривая вымывания (по Томпкинсу)

На рис. 11 показаны экспериментальные кривые элюирования цезия 5%-ной лимонной кислотой на смоле амберлит IR·100. Эти кривые были получены американскими исследователями на колонке объемом 0,5 *см*²×7 *см* с 1 *г* смолы. В колонку вносили индикаторное количество цезия в возможно меньшем объеме (~0,1 *мл*) и производили промывку смолы лимонной кислотой указанной выше концентрации. При рассмотрении кривых легко видеть, что первая порция элюента идет на заполнение «мертвого» пространства колонки. Величина этой порции может быть определена в виде разности между поступившим в колонку и вышедшим из колонки объемом элюата. В рассматриваемом случае она равна ~30 *мл*.

После проскока кривая вымывания $C=f(v)$ принимает ту специфическую форму, которая показана на рисунке. Важно

подчеркнуть, что эта кривая имеет свою определенную точку максимума и численное значение этого максимума (величина пика) зависит не только от физико-химических свойств рассматриваемой системы, но и от pH промывного раствора[1], а также и от некоторых других факторов, о которых будет сказано несколько позднее.

Наряду с этой экспериментальной кривой мы приводим теоретическую кривую вымывания (рис. 12).

Кривая эта была построена Майером и Томпкинсом (Mayer, Tompkins, 1947) на основании тех данных, которые были получены при разделении Pr и Cs на колонке. Соответствующие точки для построения кривой были рассчитаны по уравнению (2,3)[2].

Сравнивая эти кривые, мы видим, что они относятся к одному и тому же типу кривых (нормальные кривые ошибок) и, следовательно, в основе тех явлений, которые описываются этими кривыми, лежат одни и те же физические законы. Таким образом, рассмотренная нами теория вполне применима для решения экспериментальных задач, связанных с разделением и вымыванием химических ингредиентов.

Характерно, что обе кривые асимметричны. Более резко асимметрия выражена в экспериментальной кривой, чем в теоретической, причем во всех случаях, строго говоря, пик отвечает не половине вымытого материала, а несколько меньшей величине (пик находится перед половиной вымытого материала).

Заметная асимметричность, как показали наши опыты, наблюдается также и при выщелачивании Sr^{90}. На рис. 13 показана кривая вымывания Sr^{90} из черноземной почвы, которая явно асимметрична. Значение $C=F_{max}$, полученное из кривой вымывания, составляет ~ 630. Далее будет показано, что на основании численного значения C легко рассчитать коэффициент распределения K_d. С другой стороны, величину K_d, как это хорошо известно, можно определить и в статических условиях. Таким образом, теория тарелок дает метод перехода от динамических расчетов к статическим, что, как будет показано ниже, значительно упрощает технику определения физико-химических характеристик (коэффициента распределения K_d и константы обмена K).

На рис. 13 приводится также кривая извлечения Sr^{90}, которая показывает, что процесс извлечения Sr^{90} может быть разбит на три стадии. На первой стадии выщелачивание Sr^{90} очень сла-

---

[1] С увеличением pH пик принимает более острую форму и процесс вымывания цезия становится более интенсивным.

[2] Численные значения p и C, которые требуются для решения уравнения (2,3), были найдены следующим образом: величина C получена опытным путем (при разделении атомов Pr и Cs) из расположения и максимума концентрации Pr, найденного в элюенте; величина p рассчитана по уравнению (2,6), исходя из того, что $C=F_{max}=113$.

бое. Отрезок кривой, отвечающий этой стадии элюирования, характеризуется линейной зависимостью между переменными q и V. На второй стадии интенсивность выщелачивания значительно возрастает. Здесь кривая извлечения в первом приближении может быть описана при помощи показательного уравнения типа $q=\sqrt{V}$. На третьей стадии процесс выщелачивания

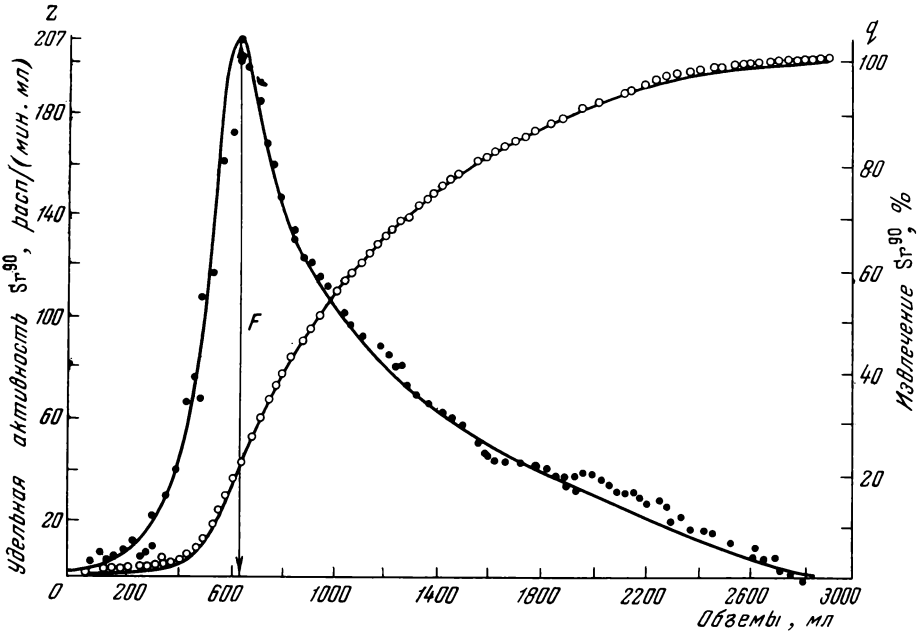


Рис. 13. Элюирование Sr^{90} 0,1 н. раствором $CaCl_2$ из колонки, загруженной черноземной почвой:

1 — кривая вымывания; *2* — кривая извлечения Sr^{90}

отвечает асимптотической кривой. При количественной интерпретации этой стадии выщелачивания возникают наибольшие трудности, так как в области асимптоты можно делать лишь приближенные расчеты. Практически это означает, что при выборе рабочих условий, которые требуются для эффективного и полного выщелачивания Sr^{90}, приходится руководствоваться не столько теоретическими, сколько эмпирическими данными. Поэтому сбор относящихся к этому вопросу опытных материалов представляет весьма важную задачу.

Мы рассмотрели общие принципы ионообменных реакций и теорию колонок. Чтобы оценить роль этих принципов в явлениях выщелачивания Sr^{90} из почв, рассмотрим количественные закономерности, лежащие в основе этих реакций.

Количественные закономерности ионообменных реакций

Изучение количественных закономерностей, лежащих в основе ионообменных реакций, имеет более чем столетнюю давность. Однако единодушного мнения по этому поводу в литературе нет и по настоящее время. Уже в самом начале изучения количественных закономерностей ионообменных реакций наметились две различные точки зрения. В одном случае эти зависимости выражались в форме степенных функций параболического типа (Boedecker, 1859), в другом — в форме гиперболических функций. Все эти уравнения чисто эмпирические и большинство из них представляют лишь исторический интерес.

Теоретическое обоснование уравнения ионного обмена впервые было предложено Гансом (Gans, 1913), который воспользовался для этой цели законом действующих масс. Независимо от Ганса в том же году аналогичное уравнение было предложено А. В. Раковским (1913). Подобного же типа уравнение, но значительно позднее, было предложено Венслоу (Vanselow, 1932), который, так же как и предыдущие исследователи, пользовался законом действующих масс.

Оригинальный вывод уравнения ионообменных реакций был предложен Б. П. Никольским (1939), который воспользовался для этой цели химическими потенциалами Гиббса.

Независимо от Никольского, на основании законов кинетики и теории активности для описания ионообменных реакций были предложены уравнения И. Н. Антиповым-Каратаевым (1936), Е. Н. Гапоном (1933), Керром (Kerr, 1928) и др.

Известный интерес представляют также уравнения Иенни (Jenny, 1936) и Девиса (Davis, 1945), выведенные на основании принципов математической статистики.

В последние годы в американской и английской литературе можно было встретить данные о новых модификациях этих уравнений (Уолтон, 1951; Бауман, 1951), основанных на принципах термодинамики и донанновского равновесия.

Далеко не полный перечень уравнений свидетельствует об исключительном разнообразии тех попыток, которые предпринимались различными исследователями для изучения количественных закономерностей ионообменных реакций.

Проверка уравнений

О соответствии уравнений и опытных данных в литературе нет единодушного мнения. Некоторые авторы, изучая обменные реакции на почвах, глинах и пермутитах, утверждали, что опытные данные лучше согласуются не с теоретическими, а с эмпирическими уравнениями типа уравнения Вигнера $y = KC^{\frac{1}{p}}$ (Wieg-

ner, 1912). Другая группа исследователей считала, что для характеристики количественных закономерностей ионообменных реакций лучше всего подходит эмпирическое уравнение Фрейндлиха ($y = KC^n$). Меджистед (Magistad, 1944) в результате проверки уравнений Гапона, Керра, Венслоу пришел к выводу, что уравнение Гапона лучше согласуется с опытными данными по сравнению с другими уравнениями. Эту точку зрения в дальнейшем подверг критике Девис (Davis, 1945), который пришел к выводу о том, что ни одно из этих уравнений не отвечает экспериментальным данным.

В работах И. Н. Антипова-Каратаева и его сотрудников (Антипов-Каратаев, Кадер, 1947) было показано, что при обмене ионов одинаковой валентности, а в некоторых случаях и при обмене ионов различной валентности, экспериментальные данные могут быть достаточно удовлетворительно описаны уравнением закона действующих масс.

Закон действующих масс и определение критериев равновесия

Значение закона действующих масс для изучения поведения микроколичеств вещества в водносолевых растворах неоднократно подчеркивалось в литературе. Отмечалось, в частности, что распределение микроколичеств вещества между твердой фазой и равновесным раствором может быть предсказано на основании закона действующих масс (Boyd, Schubert, 1947). В соответствии с законом действующих масс были рассчитаны константы диссоциации комплексных соединений Sr и Ba (Schubert a. o., 1950).

Рассмотрим значение этого закона на примере обмена ионов Ca, Sr. Если представить себе, что активные группы поверхности почвенных коллоидов насыщены исключительно атомами кальция и что стронций находится в ионной форме, тогда на основании литературных данных и наших прежних исследований (Поляков, 1959) уравнение ионного обмена кальция и стронция может быть схематически записано следующим образом:

$$\Pi\,Ca + Sr^{\cdot\cdot} \rightleftarrows \Pi\,Sr + Ca^{\cdot\cdot}, \qquad (2,8)$$

где ПCa, ПSr — обменные массы ионов кальция и стронция, отнесенные к единице веса сорбента; $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$ — равновесные концентрации этих ионов.

Константа равновесия этой реакции

$$K_a = \frac{\Pi\,Sr\,Ca^{\cdot\cdot}}{\Pi Ca\,Sr^{\cdot\cdot}} \qquad (2,9)$$

может быть вычислена по уравнению Б. П. Никольского (1947)

$$K_a = \frac{q_2^{\frac{1}{z_2}} a_1^{\frac{1}{z_1}}}{q_1^{\frac{1}{z_1}} a_2^{\frac{1}{z_2}}}, \qquad (2,10)^1$$

где символы q_1, q_2, a_1, a_2 соответственно эквивалентны ПСа, ПSr, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, а z_1 и z_2 — валентности ионов.

При отсутствии носителя и при условии, что концентрация [ПSr]→0, два слагаемых уравнения (2,8) — количество адсорбированного кальция (ПСа) и концентрация ионов кальция в равновесном растворе ($Ca^{\cdot\cdot}$) — можно рассматривать как величины постоянные. Следовательно, отношение между этими величинами также постоянно, т. е.

$$\frac{Ca^{\cdot\cdot}}{ПCa} = K_1.$$

Подставляя это выражение в уравнение (2,9), находим

$$K_a = K_1 \frac{ПSr}{Sr^{\cdot\cdot}}$$

или

$$K_a' = ПSr/Sr^{\cdot\cdot}. \qquad (2,11)$$

Таким образом, мы пришли к выводу, что между равновесной концентрацией стронция и его обменной массой существует линейная зависимость, которая при расчетах, не требующих большой точности, может быть выражена уравнением (2,11). Интерпретация этого уравнения приводит к таким следствиям: если $K_a' = 1$, то $ПSr/Sr^{\cdot\cdot} = 1$, т. е. количество Sr^{90} в твердой и жидкой фазах одинаково. Если $K_a' > 1$, тогда $ПSr > Sr^{\cdot\cdot}$, т. е. количество Sr^{90} в твердой фазе будет больше, чем в жидкой. И, наконец, если $K_a' < 1$, тогда $ПSr < Sr^{\cdot\cdot}$, т. е. количество Sr^{90} в твердой фазе будет меньше, чем в жидкой.

Ранее было показано (Поляков, 1959), что при определении константы обмена Ca, Sr на почвах наблюдается некоторый разброс экспериментальных данных относительно наиболее вероятного ее значения. Тем не менее, можно считать установленным, что ее численное значение находится в пределах 1,2—1,5 единицы.

Аналогичным образом за последние годы автором настоящей статьи были проведены экспериментальные и расчетные работы по определению констант обмена на почвах следующих пар ионов: Ca, Sr; Cs, Na; NH_4, Ca; Cs, NH_4; NH_4, K; Cs, K; NH_4, Sr; NH_4, Y; Sr, Y.

---

[1] При начертании уравнений (2,9) и (2,10) правая часть равенства берется числителем, левая — знаменателем. Таким образом, при экзотермической реакции $\Delta H < 0$.

Таблица 1

Численные значения констант обмена и величины изменений свободной энергии и энтропии *

Реакция	Ион		Константа равновесия (K)	Изменение свободной энергии $\Delta F^{0}_{298} = -RT \ln K$ при 25°С, *кал/моль*	Изменение энтропии $\Delta S^{0}_{298} = -\frac{\Delta F}{T}$, *кал/град*
	твердой фазы	исходного раствора			
1*	Cs	H	0,23	867,3	—2,91
2	Cs	NH_4	0,48	433,3	—1,45
3	Cs	K	0,83	110,1	—0,37
4	Cs	Na	0,53	374,8	—1,26
5	NH_4	Y	11,5	—1440	4,8
6	Sr	Y	1,78	—340	1,1
7	Cs	Sr	3,1	—666,4	2,2
8	Ca	Sr	1,2	—107,5	0,36
9	Cs	Ca	2,7	—586	1,9

* Величина константы обмена реакции 1 взята из работы Моргана (Morgan a. o., 1958). Термодинамические характеристики для этой реакции вычислены нами в предположении, что $\frac{d \ln K}{dT} = 0$. Более подробно этот вопрос рассматривается в другой работе (Поляков, 1966).

В табл. 1 приводятся численные значения констант обмена и величины изменений свободной энергии и энтропии. Данные об изменении свободной энергии и энтропии показывают, в частности, что при обмене ионов кальция и стронция на почвах реакция идет в сторону образования системы почва — Sr, соединения стронция с обменными группами поглощающего комплекса термодинамически более устойчивы, чем соединения кальция. Следует отметить, что константа обмена ионов Ca, Sr может быть использована для выяснения нескольких вопросов, представляющих интерес с точки зрения поведения Sr^{90} в окружающей среде. Мы рассмотрим значение этой величины для выяснения физической природы явлений дискриминации, а также и для прогнозирования поведения стронция в случае его выщелачивания химическими агентами и комплексообразователями. Действительно, коэффициент дискриминации $K_д$, согласно Комару, представляет собой отношение

$$K_д = \frac{\text{Sr/Ca в растении}}{\text{Sr/Ca во внешней среде}}.$$

С другой стороны, обратная величина константы обмена, как это следует из уравнения (2,9) и тех данных, которые приводятся в таблице,

$$\frac{1}{K} = \frac{Sr^{\cdot\cdot}/Ca^{\cdot\cdot}}{\Pi\, Sr/\Pi\, Ca} = \frac{1}{1{,}2} \sim 0{,}8.$$

Таким образом, если количество атомов Sr и Ca в твердой фазе одинаковое (ПSr/ПCa=1), то количество Ca в жидкой фазе будет больше, чем Sr. Далее, если исходить из общеизвестного положения о том, что величина адсорбции корневыми системами растений данного иона пропорциональна его концентрации и если считать элементы Ca и Sr физиологически идентичными, тогда естественно допустить, что растения будут брать больше кальция, чем стронция.

Коэффициент дискриминации ($K_д$), вычисленный на основании одних лишь критериев равновесия, оказался равным 0,8. Однако процесс поступления элементов питания (и других элементов) в растения зависит, как это хорошо известно, не только от концентрации этих элементов, но и от уровня жизнедеятельности растений. Поэтому величина $K_д$, найденная опытным путем, не всегда будет совпадать с теоретически рассчитанной величиной.

Выщелачивание Sr^{90} в рассматриваемом случае можно представить себе как процесс вытеснения ионов стронция ионами кальция, в результате которого ионы Sr^{90} переходят из твердой фазы в жидкую и передвигаются вместе с водным потоком из верхних горизонтов почвенного профиля в нижние. Стехиометрически этот процесс может быть описан при помощи простого уравнения $ПSr + Ca^{\cdot\cdot} - ПCa + Sr^{\cdot\cdot}$, которое показывает, что константа равновесия K рассматриваемой реакции будет равна

$$K = \frac{П\,Ca\,Sr^{\cdot\cdot}}{П\,Sr\,Ca^{\cdot\cdot}},$$

где ПSr — означает количество Sr^{90}, находящегося в твердой фазе (значение других символов указано выше).

Величину ПSr можно выразить как функцию K, ПCa, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$

$$П\,Sr = \frac{1}{K} \cdot \frac{П\,Ca\,Sr^{\cdot\cdot}}{Ca^{\cdot\cdot}}.$$

Легко видеть, что процесс выщелачивания можно считать законченным тогда, когда численное значение ПSr будет равно нулю или близко к нулю, т. е. $[ПSr] \to 0$.

Величины ПCa, $Sr^{\cdot\cdot}$ по условиям опыта не могут иметь нулевых значений. Следовательно, ПSr будет равно нулю (или будет стремиться к нулю) в том случае, когда $Ca^{\cdot\cdot} \to \infty$, т. е. концентрация ионов кальция в равновесном растворе будет очень высокая.

Предыдущее равенство показывает также, что эффективность выщелачивания зависит от величины константы равновесия. В общем виде можно сказать, что с увеличением константы эффективность выщелачивания увеличивается. Поэтому при прочих равных условиях, в качестве элюентов необходимо подби-

рать такие химические агенты, константы обмена которых с атомами стронция характеризуются относительно высокими величинами.

При обмене ионов цезия с водородом, натрием и аммонием во всех случаях атомы цезия дают более устойчивые соединения с поглощающим комплексом, чем водород, аммоний и натрий. Энергетические характеристики цезия объясняют, в частности, и тот общеизвестный факт, что при известных условиях микроколичества цезия могут переходить в необменные формы.

Изменения свободной энергии и энтропии при обмене ионов аммония и кальция на почвах показывают, что процесс образования соединения типа почва — Ca идет самопроизвольно, и это соединение термодинамически более устойчивое, чем соединение типа почва — NH_4. Значительный интерес представляют критерии равновесия и термодинамические характеристики, полученные для обменной адсорбции NH_4, Sr и NH_4, Y. На основании критериев равновесия этих реакций были рассчитаны изменения свободной энергии и энтропии обменной адсорбции атомов Sr, Y. Оказалось, что процесс замещения в почвах атомов стронция атомами иттрия идет с явным увеличением энтропии ($\Delta S = 11$). Таким образом, защитная роль почвы в отношении иттрия выражается более эффективно, чем в отношении Sr.

Оценивая эти данные в общем виде, следует отметить одну интересную их особенность. Они показывают, что очень многие наблюдаемые нами явления и процессы совершаются в почвах в очень узком интервале температур, концентраций и энергетических параметров. Этим, собственно, и объясняется их огромная динамичность, позволяющая использовать эти процессы в самых разнообразных направлениях.

Определение критериев равновесия в динамических условиях

Данные, приведенные в табл. 1, были получены, как уже указывалось, в статических условиях. Если использовать принципы ядерной методики и те закономерности, которые были установлены В. Г. Хлопиным и другими исследователями при расчетах так называемых коэффициентов распределения, можно получить уравнение, при помощи которого можно описать обмен ионов в почвах не только в статических, но и динамических условиях.

Это уравнение имеет следующий вид:

$$K = \left[\left(\frac{A_0}{A_r} - 1\right)\frac{V}{m}\right]^m \left(\frac{C_M}{Q_M}\right)^t, \qquad (2,12)$$

где $\left(\frac{A_0}{A_r} - 1\right)\frac{V}{m}$ — коэффициент распределения K_d; C_M — исходная

концентрация элюента; Q_M — емкость обмена; m и t — валентности ионов.

Уравнение (2,12) было использовано для определения константы обмена нескольких реакций, в том числе и для обмена ионов Sr, Ca (на почвах). Работа проводилась следующим образом. Образец почвы, насыщенный атомами стронция, меченного Sr^{90}, весом 1100 *г*, помещали в колонку (рис. 14) и промывали 0,1 н. раствором $CaCl_2$, Первые порции раствора, которые анализировались после проскока, содержали незначительные количества Sr^{90}. По мере увеличения объема промывного раствора происходило быстрое возрастание активности элюента и после пропускания 620 *мл* она достигла максимального значения. В последующих стадиях элюирования происходило уменьшение активности и в конечной стадии, когда объем промывного раствора достиг 2900 *мл*, активность убывала асимптотически. Поскольку максимум кривой эквивалентен $V = 620$ *мл*, величина K_d, вычисленная по Майеру и Томпкинсу, будет равна

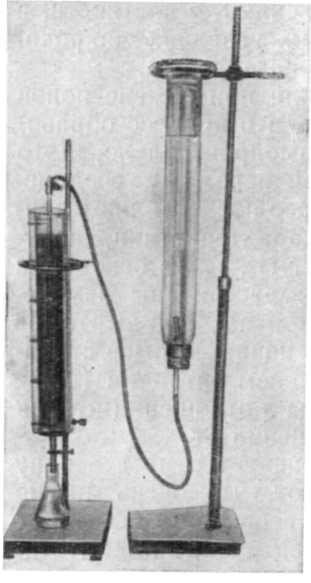


Рис. 14. Ионообменная колонка

$$K_d = \frac{620\ мл + 310\ мл}{1100\ г} = 0{,}84\ мл/г,$$

где численное значение второго слагаемого представляет собой объем элюента, поступившего в колонку до момента проскока.

Однако наиболее вероятной величиной, как это было показано, является величина K_d, вычисленная из константы обмена рассматриваемой реакции. Она оказалась равной $K_d = 1{,}638$ *мл/г*.

Емкость поглощения рассматриваемой почвы была равна

$$Q_M = 0{,}18\ мг \cdot экв/г.$$

Исходная концентрация $CaCl_2$ (макрокомпонент) равна

$$C_M = 0{,}1\ мг \cdot экв/мл.$$

Подставляя эти значения в уравнение (2,12), находим, что константа обмена ионов Sr, Ca будет равна

$$K = (1{,}638)^2 \cdot \left(\frac{0{,}1}{0{,}18}\right)^2 = 0{,}8.$$

Величина константы равновесия, как это явствует из вышеизложенного, отвечает реакции, которая может быть описана

при помощи следующего стехиометрического уравнения:

$$\Pi Sr + Ca^{\cdot\cdot} \rightleftarrows \Pi Ca + Sr^{\cdot\cdot}.$$

Ранее было показано, что при обратном ходе реакции (т. е. при реакции $\Pi Ca + Sr^{\cdot\cdot} \rightleftarrows + \Pi Sr + Ca^{\cdot\cdot}$) величина константы обмена оказалась равной $K' = 1{,}2$. Теоретически произведение KK' должно равняться единице. Фактически оказалось, что $KK' = 0{,}8 \cdot 1{,}2 = 0{,}96$.

Совпадение достаточно удовлетворительное.

О явлениях гистерезиса

При разъяснении природы и механизма обменных реакций существенное значение имеют также явления обратимости и возможного перехода обменных катионов в необменную форму.

Как известно, в качестве главного критерия прочности захвата (или степени закрепленности) того или иного катиона принимают обычно то его количество, которое, будучи внесено в почву в растворимой форме, сорбируется почвой так прочно, что в дальнейшем не обменивается в нейтральной среде на ионы аммония. В этом определении есть, конечно, элементы условности и неопределенности. Однако не в них заключается суть дела. Наиболее интересная сторона состоит в том, что рассматриваемый фактор находится в непосредственной зависимости от обратимости, т. е. от одного из важнейших параметров системы, при котором она находится в состоянии динамического равновесия. Следует отметить, что явление, о котором идет речь в данном случае, называют иногда явлением гистерезиса. Буквально этот термин означает «отставание».

В элементарной физике этот термин употребляется для характеристики цикла намагничивания, на основании которого вычисляется так называемый остаточный магнетизм железа. В почвенной химии это, по существу, графическая характеристика ионообменных реакций, показывающая, в какой мере отличаются друг от друга кривые изотерм, снятые для прямого и обратного хода реакции.

В почвенной химии (Антипов-Каратаев, Кадер, 1947) явления гистерезиса изучались в нескольких аспектах:

Во-первых, они изучались для выяснения природы ионообменных равновесий, т. е. выяснения вопроса о том, к какому типу следует отнести данную реакцию (кристаллохимическому, обменно-адсорбционному или поверхностному).

Во-вторых, для выбора уравнений, при помощи которых можно было бы описать изучаемые реакции, и, наконец, для решения вопросов об эквивалентности обмена и кинетики ионообменных равновесий.

В работах И. Н. Антипова-Каратаева с сотрудниками было показано, что при обмене ионов одинаковой валентности явления гистерезиса не наблюдаются. Наоборот, обмен ионов различной валентности очень часто сопровождается гистерезисом. Степень гистерезиса зависит от разности между валентностями обменивающихся ионов. При одной и той же разности валентности степень гистерезиса будет тем больше, чем сильнее различаются между собой радиусы гидратированных ионов.

Гистерезис создает значительные трудности при расчете констант обмена по промежуточным реакциям. Было установлено также, что при обмене одновалентных ионов численные значения констант обмена зависят не только от свойств ионов, но и от свойств сорбента (ионита).

Данный вывод имеет весьма существенное значение. Дело в том, что во всех уравнениях, при помощи которых описывается механизм ионного обмена, в конечном итоге фигурируют и учитываются лишь обменные массы и концентрации катионов, а также, если это оказывается необходимым, фактор емкости ионита. Другие свойства почв элиминируются при выводе уравнений и поэтому практически иногда не учитываются. На этом основании в литературе высказывались даже мнения о том, что при определении критериев равновесия сама почва, как таковая, не играет никакой роли и ее можно рассматривать не как физическую реальность, а как фактор, представляющий интерес при выполнении расчетных операций.

На примере реакций обмена одновалентных и двухвалентных ионов, в том числе и ионов тяжелых металлов, был установлен так называемый эффект неравноценности адсорбционных мест. Согласно этой гипотезе ионит имеет несколько групп активных мест, и для каждой группы мест должна существовать своя константа обмена и своя величина энергии захвата (энергии поглощения). Отсюда следует, что зависимость между обменными массами атомов и их равновесными концентрациями (изотермы реакций) может выражаться не одной, а несколькими прямыми.

Таким образом, данные, полученные И. Н. Антиповым-Каратаевым и сотрудниками при изучении явлений гистерезиса, дали возможность не только установить степень обратимости обменных реакций, протекающих в почвах, но и определить роль самих почв как ионитов.

Выводы

В процессах выщелачивания Sr^{90} из почв весьма важную роль играют явления ионного обмена, так как на основании изучения этих явлений можно прогнозировать распределение Sr^{90} между твердой фазой почв и почвенным раствором и его поведение в почвах.

Количественные закономерности, лежащие в основе этих явлений, могут быть описаны при помощи уравнения Б. П. Никольского, выведенного на основании закона действующих масс. Это уравнение может быть использовано для описания любой обменной реакции, если известна стехиометрия этой реакции и если она не сопровождается молекулярной адсорбцией и процессами гидролиза. При помощи уравнения Никольского были определены в статических условиях основные критерии равновесия для обмена ионов NH_4, K; NH_4, Ca; NH_4, Sr; Ca, Sr на почвах и глинах.

Критерии равновесия последней реакции ввиду ее большого практического значения были определены также и в динамических условиях. Оказалось, что численные значения констант обмена, найденные двумя независимыми методами, практически совпали.

На основании экспериментальных данных и некоторых литературных источников были найдены расчетным путем константы обмена ионов K, Cs и Sr, Y.

В соответствии с численными значениями ΔF^0_{298} получен следующий ряд адсорбционного сродства:

$$Y > Sr > Ca > Cs > K > NH_4.$$

ДИФФУЗИЯ ИОНОВ Sr^{90} В ПОЧВАХ

Мы уже отмечали, что скорость, с которой передвигаются ионы $Sr^{\cdot\cdot}$ в колонке или почве, оказывает большое влияние на их выщелачивание. Кроме того, хорошо известно, что фактор скорости передвижения ионов в почвах играет существенную роль в процессах питания растений. Поэтому изучению явлений диффузии ионов в почвах и других системах посвящено значительное количество исследований. Диффузия некоторых ионов в глинистых гелях была определена Лайем и Мортландом (Lai, Mortland, 1961), которые установили влияние глины на диффузию. Было показано, что коэффициенты диффузии ионов натрия и кальция и энергии активации диффузии понижались с обогащением образцов глиной.

Заметное понижение коэффициентов диффузии ионов объяснялось тем, что с увеличением в единице объема количества глины увеличивается число активных пунктов адсорбции, в связи с чем увеличивается количество случаев обмена диффундирующего иона с ионами, находящимися в поглощенном состоянии. Кроме того, с увеличением количества глины может значительно изменяться характер пути, по которому происходит диффузия иона.

Понижение энергии активации диффузии с повышением содержания глинистой фракции можно рассматривать, по мнению

этих авторов, как результат агрегации глинистых частиц. Используя коэффициенты диффузии и данные об энергиях активации, указанные выше авторы определили расстояние между соответствующими равновесными положениями диффундирующих катионов. Следует отметить, что явления диффузии в гетерогенной среде зависят не только от физико-химической природы среды и диффундирующих ионов, но и от присутствующих в среде посторонних ионов. Поэтому, чтобы исключить факторы неопределенности, все образцы почв, с которыми проводились опыты, предварительно насыщали ионами Са.

Приготовление образцов

Для изучения явлений диффузии были взяты образцы черноземной, серой лесной и аллювиальной почв. Образцы почв предварительно насыщали катионами Са или К, доводили до воздушно-сухого состояния, измельчали и просеивали через сито ($d=0{,}5$ *мм*). Из образцов приготовляли пасту, содержащую заданное количество влаги ($\sim 30\%$).

Измерение коэффициентов диффузии

Для измерения коэффициентов диффузии была использована методика, описанная Лайем и Мортландом (Lai, Mortland, 1961). Почвенную массу, насыщенную, как уже указывалось, ионами кальция и свободную от избытка солей, помещали в рабочую камеру прибора, показанного на рис. 15. Были приняты меры, исключающие появление пузырьков воздуха. Излишний объем образца отделялся при помощи ножа. Капля каждого раствора хлоридов Са или Sr, меченных соответственно Ca^{45} и Sr^{90}, была нанесена в виде тонкой пленки на поверхность того образца, который находился в камере. В каждом опыте брали такое количество радиоактивного индикатора, которое обеспечивало надлежащую точность счета. При счете каждого образца брали от 0,5 до 1 *мккюри* радиоактивного индикатора. Количество стабильной соли, которое использовалось в различных вариантах опыта, варьировало от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ *мг·экв*. В литературе отмечалось, что коэффициент диффузии не зависит от концентрации соли. После внесения радиоактивного раствора поверхность пробы закрывали полиэтиленовой пленкой, чтобы защитить от испарения. Спустя некоторое время (обычно через 4—6 дней), образец почвы, находящийся в рабочей камере в форме цилиндра, ставили прямо под счетчик для измерения активности. Это была активность при нулевом расстоянии ($x=0$). Далее образец почвы выталкивали из рабочей камеры и разделяли на отдельные сегменты. После записи расстояния (x), на которое перемещали какую-то часть образца, эту часть срезали ножом

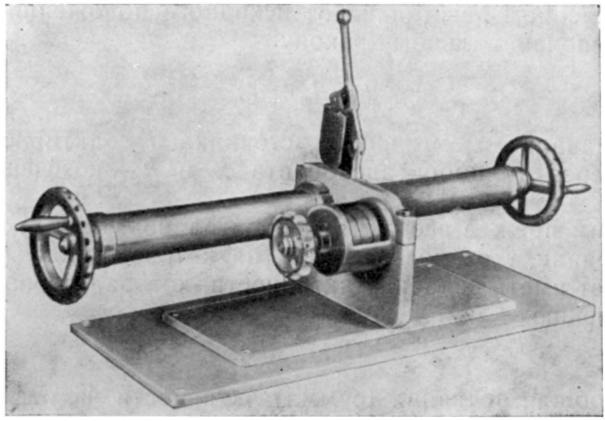


Рис. 15. Прибор для изучения процессов диффузии Sr^{90}

и прессовали. Поверхность оставшейся части пробы просчитывали на содержание радиоактивности. Параллельно просчитывали активности тех сегментов, которые были получены из этих проб после их отпрессовывания. Данные, полученные при просчете сегментов, хорошо согласовывались с данными для открытых поверхностей пробы.

Теория вопроса

При описании диффузии мы пользовались соответствующими уравнениями, которые приняты в работах Рида и Скотта (Reed, Scott, 1962), а также в исследованиях Лайя (Lai, Mortland, 1961).

Закон диффузии Фика может применяться к различным системам при различных граничащих условиях. Если количество вещества Q рассматривать как однородный и бесконечно тонкий слой на данной поверхности и если это вещество может диффундировать в бесконечно толстую среду, тогда границы перемещения вещества в данной среде могут быть определены при помощи следующего уравнения:

$$C_x = \frac{Q}{\sqrt{\pi D t}} e^{-x^2/4Dt}, \qquad (3,1)$$

где C_x — концентрация диффундирующего вещества за время t на расстоянии x от первоначальной границы и D — коэффициент диффузии. При выводе этого уравнения была использована та экспериментальная техника, которая применялась Ридом и Скоттом (Reed, Scott, 1962). В этом случае величина радиоактивности

на определенном расстоянии от исходного положения будет отвечать экспоненциальному закону

$$I = I_0 e^{-kx}, \tag{3,2}$$

где I_0 — начальная активность источника; I — активность, измеренная через толщину адсорбента x и k — коэффициент адсорбции.

Отметим прежде всего, что любой радиоактивный индикатор на расстоянии x от поверхности (на которой производится отсчет) будет иметь величину активности, которая пропорциональна выражению

$$C_x e^{-kx}\, dx. \tag{3,3}$$

Поэтому общая величина (сумма) активности A_0, отнесенная ко всей поверхности почвенной пробы, может быть записана следующим образом:

$$A_0 = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^\infty e^{-(x^2/4Dt + kx)\, dx}. \tag{3,4}$$

Аналогично, когда проба, представляющая форму цилиндра, делится на сегменты, радиоактивность нового сегмента, расположенного на расстоянии x от первоначальной плоскости, будет определяться уравнением

$$A_x = \frac{Q}{\sqrt{\pi Dt}} \int_x^\infty e^{-(x^2/4Dt + kx)\, dx}. \tag{3,5}$$

Предположим, что

$$y = \frac{x}{2\sqrt{Dt}} + k(\sqrt{Dt}), \tag{3,6}$$

тогда, интегрируя (3,4) в пределах $y = y_0 = k\sqrt{Dt}$ и $y = \infty$, мы должны получить следующее выражение:

$$A_0 = Qe^{k^2 Dt(1 - \operatorname{erf} y_0)}, \tag{3,7}$$

где $\operatorname{erf} y_0$ есть так называемая ошибка функции (или вероятность интеграла).

Уравнение (3,5) может быть также записано в форме

$$A_x = Qe^{k^2 Dt(1 - \operatorname{erf} y)}. \tag{3,8}$$

Сопоставляя уравнения (3,7) и (3,8), находим

$$\frac{A_x}{A_0} = \frac{Qe^{k^2 Dt(1 - \operatorname{erf} y)}}{Qe^{k^2 Dt(1 - \operatorname{erf} y_0)}} = \frac{1 - \operatorname{erf} y}{1 - \operatorname{erf} y_0}. \tag{3,9}$$

Условия, при которых $A_x/A_0 \leqslant 1$, выполняются тогда, когда активность данной поверхности образца становится меньше начальной активности. Очевидно, это условие может соблюдаться в том случае, когда поверхность, выбранная для ее измерения, находится на каком-то расстоянии от исходной (начальной) поверхности. Так как erf $y_0 < 1$, уравнение (3,9) может быть выражено в более простом виде

$$\operatorname{erf} y = 1 - \frac{A_x}{A_0}. \qquad (3,10)$$

Величины A_0 и A_x могут быть получены из экспериментальных данных и тогда на основании уравнения (3,10) рассчитывается erf y. С другой стороны, зная численное значение erf y по стандартным таблицам, легко определить y.

Поступая таким именно образом, Лай и Мортланд (Lai, Mortland, 1961) получили (для диффузии ионов Cs, Na в вермикулите) ряд значений y, отвечающих тем значениям x, которые были взяты из опыта. Строя затем кривую $y=f(x)$ (нанесение y против x), они получили прямую линию, проходящую через начало координат. Численные значения y определялись не только расчетным, но и опытным путем, а затем строили вторую кривую $\acute{y}=f(x)$. И в этом случае была получена прямая. Тот факт, что в обоих случаях получились прямые линии, показывает, что опытные данные удовлетворяют требованиям теории.

Экспериментальные данные

В результате произведенных нами опытов были получены данные, которые приводятся в табл. 2.

Из данных таблицы видно, что численные значения коэффициентов диффузии (среднеарифметические) в почвах, насыщенных ионами $K^{\cdot}$, оказались соответственно равными: в черноземной почве $D_k' = 1{,}4 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*, серой лесной $D_k'' = 1{,}3 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*, аллювиальной $D_k''' = 15{,}5 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*, т. е. в черноземной и серой лесной почвах они одинаковые, а в аллювиальной почве значительно больше (примерно в 10 раз).

Следует отметить, что в процессе постановки опытов, из-за их громоздкости оказалось невозможным все время поддерживать одну и ту же температуру. Поэтому в приведенных данных имеется какая-то доля неопределенности. Однако порядок величин и установленное между ними отношение можно считать статистически достаточно достоверными, так как колебания температуры не выходили за пределы заданного уровня более чем на 3—4° С.

Несколько другая картина получилась в тех вариантах опыта, где образцы почв насыщали ионами $Ca^{\cdot\cdot}$. Здесь среднеарифметические значения коэффициентов диффузии были равны:

Таблица 2

Диффузия ионов Sr^{90} *в черноземной и серой лесной почвах, насыщенных ионами* $Ca^{\cdot\cdot}$ *и* $K^{\cdot}$, *и в аллювиальных отложениях при температуре 25°С*

Вариант	Почва	Ион в поглощенном состоянии	Диффундирующий ион	Коэффициент диффузии (*D*) 10^{-7} *см²/сек*
1	Черноземная	K	Sr^{90}	1,8
		Ca		6,2
2		K	Sr^{90}	1,1
		Ca		7,2
3		K	Sr^{90}	1,4
		Ca		8,1
1	Серая лесная	K	Sr^{90}	0,9
		Ca		4,2
2		K		2,1
		Ca		5,4
3		K	Sr^{90}	1,1
		Ca		6,0
	Аллювиальная	Образец не насыщался	Sr^{90}	20,0
			Sr^{90}	14,0
			Sr^{90}	17,0

в черноземной почве $D'_{Ca} = 7{,}1 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*, серой лесной $D''_{Ca} = 5{,}2 \cdot 10^{-7}$ *см²/сек*.

Сопоставляя эти данные с предыдущими, можно видеть, что состав поглощенных оснований оказывает большое влияние на величину *D*. Характерно, что ионы кальция, находясь в начальный момент в поглощенном состоянии, в дальнейшем создают условия, при которых интенсивность диффузии ионов стронция в почве возрастает (если принять почву, насыщенную ионами калия, в качестве контроля) в 4—5 раз.

Вопрос о влиянии поглощенных ионов на процессы диффузии неоднократно обсуждался в литературе (Lai, Mortland, 1961). Так, при изучении диффузии ионов натрия и цезия в бентоните, насыщенном тремя видами обменных катионов (содержание глины во всех системах было одинаковое), было найдено, что наиболее высокие коэффициенты диффузии всех ионов были установлены в калий-бентоните, наиболее низкие — в литий-бентоните. Промежуточное положение занимал натрий-бентонит. Высказывались соображения (Lai, Mortland, 1961), что возрастание величины коэффициента диффузии в почвах и глинах, в зависимости от вида насыщающих ионов следует обычному лиотропному ряду: H>Ca>K>Na.

Полученные нами данные не противоречат этому мнению. Однако связанные с этими наблюдениями явления отвечают, по-видимому, более сложным закономерностям, которые, как нам представляется, невозможно разъяснить, исходя лишь из принципов лиотропного ряда.

Энергия активации для диффузии ионов Sr^{90}

Зависимость между коэффициентом диффузии (D) и температурой (T) может быть выражена при помощи следующего уравнения:

$$D = Ae^{-E/RT}, \qquad (3,11)^1$$

где E — энергия активации; A — константа активации; R — газовая постоянная. Установление энергии активации E позволяет определить D при различных T.

С другой стороны, прологарифмировав выражение (3,11), находим

$$\ln D = \ln A - E/R \frac{1}{T} \ln e.$$

Так как $\ln e = 1$, то предыдущее выражение можно переписать следующим образом:

$$\ln D = \ln A - E/R \frac{1}{T},$$

откуда

$$\ln \frac{D}{A} = -E/R \frac{1}{T}.$$

Но A и R — постоянные, следовательно, откладывая по вертикальной оси $\ln \frac{D}{A}$, а по горизонтальной $\frac{1}{T}$, мы получим прямую, по тангенсу угла наклона которой определяли E.

Определяя энергию активации для диффузии цезия и натрия, Бойд с соавторами (Boyd, Soldano, 1954) установили, что энергия активации для диффузии ионов натрия была больше, чем для ионов цезия. Совершенно противоположные результаты получил Лай (Lai, Mortland, 1961). По его данным, во всех случаях энергия активации для диффузии цезия была больше, чем энергия активации для ионов натрия.

Приведенные в табл. 3 наши данные показывают, что величина энергии активации находится в определенной зависимости от природы адсорбента. Во всяком случае данные для двух почв

---

[1] Способ начертания этого уравнения заимствован из работы Лайя и Мортланда (Lai, Mortland, 1961).

Таблица 3

Приближенные численные значения энергии активации

Почва	Адсорбированный ион	Диффундирующий ион	Коэффициент диффузии (D), 10^{-7} *см²/сек*	Энергия активации, *кал/моль*
Черноземная	K	Sr^{90}	1,4	6222
	Ca	Sr^{90}	7,1	5121
Серая лесная	K	Sr^{90}	1,3	6112
	Ca	Sr^{90}	5,2	5324
Аллювиальные отложения	Образец не насыщался	Sr^{90}	15,5	3458

и аллювиальных отложений явно отличаются друг от друга. Следует отметить, что для объяснения рассматриваемых явлений очень часто привлекается теория о фиксации диффундирующих ионов минералами. Хорошо известно, что находящиеся в почвенном растворе ионы подвергаются неодинаковой фиксации минералами. В соответствии с этим можно ожидать, что при диффузии фиксирующихся катионов они будут находиться в адсорбированном состоянии более длительный период, чем катионы нефиксирующиеся, так как первые более прочно захватываются активной поверхностью почвенных коллоидов и минералов. Кроме того, фиксирующиеся катионы могут проникнуть с активной поверхности почвенных коллоидов в гексагональную сетку атомов кислорода, что, разумеется, тоже будет оказывать замедляющее действие на диффузию катионов.

Существенное значение в процессах фиксации, как это неоднократно отмечалось в литературе, имеют размеры ионных диаметров. С чисто качественной точки зрения легко представить себе, что если ион имеет слишком большой диаметр, он не может проникнуть в отверстие в кислородном гексагональнике. И наоборот, если он слишком мал, то может свободно входить и выходить через эти отверстия. Последний случай будет соответствовать минимальному коэффициенту диффузии и максимальному значению энергии активации по сравнению с теми ионами, которые не фиксируются и не могут проникать в гексагональную сетку атомов кислорода.

Зависимость между временем τ, в течение которого ион находится в фиксированном состоянии, и энергией активации может быть выражена при помощи следующего уравнения:

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT}, \qquad (3,12)^1$$

где τ_0 — константа, численно равная 10^{-13} *сек*.

[1] Подробнее о значении этого уравнения см. в работе Лайя и Мортланда (Lai, Mortland, 1961).

Основываясь на этом, некоторые исследователи рассматривали и газовую диффузию как результат поверхностной миграции, при помощи которой адсорбируемое вещество передвигается из одного пункта активной поверхности в другой. Кажется вполне вероятным, что подобным же образом можно характеризовать и движение атомов стронция, представляя это движение как скачок из одной адсорбционной точки в другую, находящуюся на границе с первой.

Зависимость между коэффициентом диффузии (D) и расстоянием между адсорбционными точками (a) при поверхностной миграции может быть выражена при помощи следующего соотношения:

$$D = {}^1/_4 \frac{a^2}{\tau}. \qquad (3,13)$$

Комбинируя уравнения (3,11), (3,12) и (3,13) и решая их относительно a, получаем

$$a = 2\sqrt{D\tau_0 e^{E/RT}}. \qquad (3,14)$$

Численные значения a были рассчитаны (Lai, Mortland, 1961) для диффузии ионов Na и Cs в бентоните, насыщенном ионами Li, Na и K. Во всех случаях (т. е. независимо от того, какими ионами производили насыщение бентонита) величина a_{Cs}, найденная для Cs, была больше величины a_{Na}, которая соответствовала Na.

В нашей работе величина a не вычислялась, так как невозможно, как нам представляется, рассчитать вполне достоверное значение τ_0.

Данные табл. 3 показывают, что диффундирующий катион стронция будет наиболее сильно адсорбироваться на K-черноземе, чем на Ca-черноземе. Этот вывод непосредственно следует не только из данных таблицы, но и из сопоставления констант равновесия, найденных соответственно для обменных реакций: 1) $2K - \text{почва} + Sr^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Sr - \text{почва} + 2K^{\cdot}$ и 2) $Ca - \text{почва} + Sr^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Sr - \text{почва} + Ca^{\cdot\cdot}$. Однако этот вопрос имеет самостоятельное значение и рассматривается в другой работе автора (Поляков, 1955).

В статье Лайя и Мортланда (Lai, Mortland, 1961) приводится зависимость между величиной a и количеством глины C. Она выражена следующим уравнением:

$$a = Ae^{-K_1 \cdot C}, \qquad (3,15)$$

где K_1 и A постоянные.

Уравнение (3,15) показывает, что с увеличением C величина a уменьшается. Найденная зависимость между величиной a и количеством глины C достаточно хорошо согласуется с теорией двойного электрического слоя. На основании этой зависимости

можно, в частности, представить себе, что диффузия стронция в почвах происходит в результате чередующихся перескоков ионов стронция от одной частицы в другую.

Рассмотренные данные свидетельствуют о том, что диффузия Sr^{90} в почвах отвечает закону Фика и в первом приближении может быть описана при помощи уравнения (3,1). Эти данные, как указывалось, были получены при оптимальных условиях увлажнения почв и при относительно высокой температуре (25° С). Будут ли явления диффузии стронция в почвах отвечать закону Фика при других уровнях увлажнения и температуры (в особенности при тех, которые очень существенно отличаются от указанной), сказать трудно. Вполне возможно, что при малом содержании влаги и другом механическом составе, при большем, в частности, содержании высокодисперсных фракций (глины), процессы диффузии могут идти не тем путем, который отвечает закону Фика, а каким-то другим, более сложным.

Принимая, однако, что явления диффузии Sr^{90} в наших конкретных системах отвечают закону Фика, мы можем на основании полученных данных и литературных материалов сделать следующие выводы.

Выводы

Диффузия ионов Sr^{90} в почвах зависит от многих факторов. В самой общей форме можно отметить, что коэффициент диффузии (D) Sr^{90} является функцией температуры, вязкости и диэлектрической постоянной среды, диаметра иона диффундирующего вещества и силы поля коллоидальных частиц.

В рассматриваемом случае значительную роль в явлениях диффузии играют тип почвы и ее физические свойства: сложение, содержание высокодисперсных фракций, уровень увлажнения и температура (величина D, как уже указывалось, варьировала в зависимости от свойств почв в пределах $1—15 \cdot 10^{-7}$). Существенное влияние на процессы диффузии оказывает состав поглощенных оснований. Во всех случаях величина D на К-почвах была меньше, чем на Са-почвах.

Состав поглощенных оснований достаточно хорошо коррелирует с энергией активации E. Величина E при диффузии Sr^{90} в К-почвах была больше, чем в Са-почвах (возможно, что здесь мы имеем дело с частным случаем правила лиотропного ряда).

Степень влияния обменных катионов на величину коэффициента диффузии отвечала ряду Са>К, т. е. величина коэффициента диффузии стронция в Са-почвах была больше, чем в К-почвах.

В литературе неоднократно отмечалось, что с увеличением в почвах количества высокодисперсных фракций (глины) величина энергии активации уменьшается. В наших исследованиях это

положение не нашло четкого подтверждения (возможно, из-за того, что численные значения E, на основании которых можно судить о содержании глины, не удалось определить с достаточной степенью точности). Однако исключительно важное значение глины в явлениях диффузии не подлежит, конечно, никакому сомнению. Дело в том, что величина коэффициента диффузии зависит, как отмечалось выше, от вязкости и диэлектрической постоянной среды. С другой стороны, диэлектрическая постоянная увеличивается пропорционально кубу расстояния двойного слоя. Но, как это хорошо известно, изменение в содержании глины существенным образом изменяет диэлектрическую постоянную среды. Таким образом, в конечном итоге даже незначительное увеличение или уменьшение глинистой фракции приводит к существенному изменению диэлектрических свойств среды[1] и соответственно к уменьшению или увеличению коэффициента диффузии.

С практической точки зрения наибольший интерес представляют те данные, которые могли бы быть использованы для максимально возможного увеличения коэффициента диффузии в почвах и грунтах. При определенных условиях это позволило бы значительно ускорить процессы выщелачивания стронция, что представляет существенный интерес при разработке средств дезактивации почв.

Увеличение коэффициента диффузии (если не считать температурного фактора, который в природных условиях практически не поддается регулированию), может быть достигнуто несколькими путями: 1) подбором соответствующих катионов, введение которых в состав поглощающего комплекса повышает коэффициент диффузии; 2) изменением сложения почв, в результате которого переменная a в равенстве $D = {}^1/_4 \frac{a^2}{\tau}$ приняла бы максимальное значение (в этом случае даже относительно небольшое увеличение a приводит к существенному увеличению D). Но величина a находится, как уже указывалось, в обратной зависимости от количества глинистой фракции. Следовательно, чтобы увеличить a, следует уменьшить C, т. е. «обезглинить» почву или почвообразующую породу, что практически сделать невозможно.

---

[1] Из литературных источников (Антипов-Каратаев, Антипова-Каратаева, 1936) известно, что когда содержание глины достигало 100% (абсолютно сухая глина), то, например, ионы SO_4'' совсем не диффундировали, хотя ионы $Na^{\cdot}$ при этих же условиях диффундировали. Объясняется это весьма просто. Когда содержание глинистой фракции увеличивается, то одновременно увеличивается и сила, с которой происходит отталкивание анионов (за счет отрицательно заряженных частиц глины). Таким образом, отталкивающее действие глины и большой ионный радиус аниона SO_4'' исключали возможность передвижения его по диффузионным путям.

Таким образом, изменение D при помощи изменения C (количества высокодисперсной фракции) в более или менее широких масштабах неосуществимо.

Выше было отмечено, что величина D зависит от природы адсорбента. Следовательно, если речь идет о проведении каких-то практических мероприятий, связанных с выщелачиванием Sr^{90} из почв, необходимо подбирать такие почвы и грунты, где величина D стремится к максимуму, т. е. почвы, имеющие легкий механический состав с максимальным содержанием кальция в поглощающем комплексе.

Величина D, как это видно из уравнения (3,11), увеличивается при уменьшении энергии активации E согласно экспоненциальному закону. Следовательно, в системе с минимальным значением E процесс выщелачивания Sr^{90} будет идти наиболее интенсивно.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ Sr^{90} ИЗ ПОЧВ

Метод выщелачивания Sr^{90} из почв комплексообразующими агентами можно рассматривать как частный случай хроматографического анализа. Согласно Тизелиусу (Tiselius, 1943), различают три модификации метода хроматографического анализа: прямой анализ, метод замещения и метод элюирования. Все эти модификации хорошо известны в ионообменной хроматографии. Для наших целей наиболее эффективны методы элюирования и замещения. Важно отметить, что для проведения процесса элюирования требуется относительно малая степень насыщения ионита (1—2% от емкости обмена) и что вытеснение иона из твердой фазы в жидкую осуществляется при помощи введения иона, обладающего меньшим сродством к иониту, чем сродство вытесняемого иона.

Более высокое насыщение ионита приходится делать в том случае, если применяется метод замещения. Этот метод осуществляется при помощи иона, обладающего бóльшим сродством к иониту, чем выделяемый (десорбированный) ион.

Метод элюирования оказывается весьма эффективным при разделении ионов одинаковой валентности, хотя для этого не требуется полного насыщения колонки. Метод элюирования не применим для систем, содержащих одновалентные и многовалентные ионы, что обусловлено сильным влиянием состава раствора на обменное равновесие (Торр, 1956). Метод элюирования комплексообразующими агентами наиболее широкое применение получил при изучении и разделении редкоземельных элементов. Применение этого метода дало возможность Маринскому (Marinsky a. o., 1947) впервые выделить элемент прометий.

Как показали работы Спеддинга (Spedding a. o., 1954), хорошие результаты при разделении редкоземельных элементов дает цитратный метод. Большой эффективностью обладают также синтетические амино-карбоксильные кислоты, которые были использованы для разделения элементов цериевой группы (Fitch a. o., 1951).

Особый интерес представляет ЭДТА и некоторые ее производные. Этот комплексообразователь дал прекрасные результаты при разделении элементов иттрия и скандия (Vickery, 1952). Весьма перспективен он и для выщелачивания Sr^{90} из почв.

Теория комплексообразования

Рассмотрим следующий случай. Катионообменная смола или почва сорбирует в виде узкой полосы смесь элементов (или один элемент, например стронций) в верхней части колонки. Затем сорбированные элементы (или один элемент) элюируют аммонийной солью комплексообразователя. Происходящая при этом реакция обмена может быть записана следующим образом:

$$\overline{Sr}^{\cdot\cdot} + 2\,NH_4^{\cdot} \rightleftarrows Sr^{\cdot\cdot} + \overline{2\,NH_4^{\cdot}}, \qquad (4,1)$$

где чертой отмечены ионы, находящиеся в поглощенном состоянии.

Распределение ионов стронция между твердой и жидкой фазами может быть выражено отношением

$$K_d = \frac{\overline{Sr}^{\cdot\cdot}}{Sr^{\cdot\cdot}}, \qquad (4,2)$$

где K_d — коэффициент распределения атомов стронция в твердой и жидкой фазах без комплексообразователя.

Коэффициент распределения обычно относят к единице объема раствора и единице веса ионита (смолы или почвы). В этом случае его размерность будет выражаться в *мл/г*. Если же величину K_d отнести к единице объема раствора и единице объема ионита, тогда она будет безразмерной. В литературе неоднократно проводились данные (Торр, 1956), показывающие, что комплексообразователь, содержащийся в растворе, реагирует со свободными катионами. На основании этих данных кажется вполне вероятным, что реакция между свободными ионами $Sr^{\cdot\cdot}$ и ЭДТА будет отвечать следующему уравнению:

$$Sr^{\cdot\cdot} + \gamma'''' \rightleftarrows Sr\gamma'', \qquad (4,3)$$

где γ — анион ЭДТА.

Константа ассоциации этой реакции (K_a) может быть определена при помощи следующего уравнения:

$$K_a = \frac{[Sr\,\gamma'']}{[Sr^{\cdot\cdot}]\,[\gamma'''']}. \qquad (4,4)$$

В результате многочисленных работ с комплексообразователями было установлено, что добавка комплексообразователя увеличивает концентрацию металла в жидкой фазе.

Таким образом, фактически в жидкой фазе будут находиться не только ионы $Sr^{\cdot\cdot}$, как это непосредственно следует из уравнения (4,1), но и $Sr\,\gamma''$. Следовательно, количество свободных ионов в жидкой фазе будет равно сумме двух ингредиентов: $Sr^{\cdot\cdot}+Sr\,\gamma''$. В соответствии с этим уравнение (4, 2) примет другой вид, а именно:

$$K'_d = \frac{[\overline{Sr}^{\cdot\cdot}]}{[Sr^{\cdot\cdot}]+[Sr\,\gamma'']}, \tag{4,5}$$

где K'_d — коэффициент распределения атомов стронция между твердой и жидкой фазами в присутствии комплексообразователя.

Практически концентрация $Sr^{\cdot\cdot}$ в присутствии комплексообразователя будет настолько мала, что ее можно приравнять к нулю. В таком случае уравнение (4,5) можно записать следующим образом:

$$K'_d = \frac{[\overline{Sr}^{\cdot\cdot}]}{[Sr\,\gamma'']}. \tag{4,6}$$

На основании уравнения (4, 4) можно написать

$$[Sr\,\gamma''] = K_a\,[Sr^{\cdot\cdot}]\,[\gamma'''']. $$

Подставляя это выражение в предыдущее уравнение, находим

$$K'_d = \frac{[\overline{Sr}^{\cdot\cdot}]}{[Sr^{\cdot\cdot}]\,[\gamma'''']\,K_a}. \tag{4,7}$$

Решая совместно уравнения (4, 2) и (4, 7), окончательно получаем

$$K'_d = \frac{K_d}{[\gamma'''']\,K_a}. \tag{4,8}$$

Следует отметить, что в уравнении (4,8) абсолютная концентрация катионов не содержится, что делает его весьма универсальным и достаточно удобным для выполнения соответствующих расчетов. При рассмотрении этого уравнения легко видеть, что величина K'_d находится в обратной зависимости от концентрации комплексообразователя и величины константы ассоциации K_a.

В работе Уилрайта (Wheelwright a. o., 1953) было показано, что численные значения констант ассоциации для редкоземельных элементов варьируют (в зависимости от порядкового номера) от 10^{14} до 10^{19}. Пределы изменения этой величины для элементов второй группы на 6 — 8 порядков меньше указанных значений.

По литературным данным, величина константы ассоциации стронция и ЭДТА равна $6{,}3 \cdot 10^8$ *л/М*. С другой стороны, по данным

Генри (Henry, 1958), величина K_d для супесей колеблется в пределах 0,1 — 0,6 *л/г*. Если взять для расчета среднее арифметическое значение $K_d \sim 0{,}3$ *л/г*, тогда для концентрации комплексообразователя, равной, например, $\gamma'''' = 10^{-4}$ м., мы получаем, согласно уравнению (4,8), следующую величину коэффициента распределения K_d'

$$K_d' = \frac{0{,}3\ л/г}{6{,}3 \cdot 10^8\ л/М. \cdot 10^{-4}\ М/л} = \frac{0{,}3\ л}{6{,}3 \cdot 10^4\ г} = 4{,}7 \cdot 10^{-6}\ л/г.$$

Величина K_d' может быть использована для решения практических задач дезактивации почв, загрязненных радиоактивным изотопом Sr^{90}. Однако этот вопрос имеет совершенно самостоятельное значение и поэтому здесь не рассматривается.

При интерпретации уравнения (4,8) и рассмотрении вышеуказанных расчетных данных легко видеть, что даже при относительно невысоких концентрациях комплексообразователя произведение $[\gamma'''']\cdot K_a$ представляет собой довольно большую величину. Отсюда следует, что присутствие комплексообразователя уменьшает коэффициент распределения Sr между твердой и жидкой фазами. Это уменьшение будет тем больше, чем больше концентрация комплексообразователя и чем больше величина константы ассоциации.

Уравнение (4,8), помимо теоретического интереса, представляет большое практическое значение, так как оно определяет границы возможного использования комплексообразователей для дезактивации почв. Действительно, поскольку K_d в этом уравнении представляет собой практически постоянную величину, то коэффициент распределения K_d' можно рассматривать как функцию переменных γ'''', K_a.

Ясно, что K_d' будет иметь нулевое значение (отсутствует в твердой фазе) лишь в том случае, если произведение этих переменных будет равно бесконечности. Однако это условие практически неосуществимо, поэтому невозможно представить себе систему, в которой величина K_d' была бы равна нулю.

Таким образом, при помощи одних комплексообразователей невозможно полностью удалить $Sr^{\cdot\cdot}$ из почв и других ионитов, хотя, как это показывает приведенный пример, можно в очень сильной степени понизить концентрацию стронция в твердой фазе ионита (почвы или смолы), т. е. выщелочить стронций (из почв или смолы) в такой мере, что оставшаяся в твердой фазе доля этого элемента будет численно равна весьма малой величине.

При выводе уравнения (4, 8) мы исходили из предположения о том, что в начальном состоянии ионит (почва) был насыщен одним катионом. В природных условиях приходится иметь дело с гораздо более сложными системами, характерной особенностью которых является, в частности, то, что емкость поглощения этих систем насыщения в преобладающей части атомами кальция. Таким образом, выяснение роли кальция в рассматриваемой

системе представляет не только теоретический, но и практический интерес.

Итак, рассмотрим случай, когда в твердой фазе ионита находится не один, а два катиона: Sr и Ca. Обозначим их константы ассоциации с ЭДТА соответственно через K_{Sr} и K_{Ca}. Тогда, рассуждая как и в предыдущем случае, мы будем иметь для системы I, в состав которой в качестве одного из ингредиентов входит стронций,

$$K_d' = \frac{K_{d\,Sr}}{[\gamma''''] K_{Sr}}, \tag{4,9}$$

где K_d' и $K_{d\,Sr}$ — соответственно коэффициенты распределения атомов стронция в присутствии комплексообразователя и без комплексообразователя; K_{Sr} — константа ассоциации Sr с ЭДТА; γ'''' — концентрация комплексообразователя. Для системы II, в состав которой входит кальций

$$K_d'' = \frac{K_{d\,Ca}}{[\gamma''''] K_{Ca}}, \tag{4,10}$$

где символы K_d'', $K_{d\,Ca}$, K_{Ca} имеют тот же физический смысл, что и в предыдущем случае.

В конечном итоге коэффициент распределения атомов Sr, Ca между твердой и жидкой фазами в присутствии комплексообразователя (K_p) будет численно равен отношению коэффициентов K_d'/K_d''.

Таким образом,

$$K_p = K_d'/K_d'' = \frac{K_{d\,Sr}}{[\gamma''''] K_{Sr}} \Big/ \frac{K_{d\,Ca}}{[\gamma''''] K_{Ca}} = \frac{K_{d\,Sr} K_{Ca}}{K_{d\,Ca} K_{Sr}}. \tag{4,11}$$

При некоторых условиях величины $K_{d\,Sr}$, $K_{d\,Ca}$ могут сохранять постоянное значение. В этом случае уравнение (4,11) принимает более простой вид:

$$K_p' = \frac{K_{Ca}}{K_{Sr}}. \tag{4,12}$$

При рассмотрении уравнения (4,12) легко увидеть, что величина K_p' зависит от отношения констант ассоциации K_{Ca}/K_{Sr}. Но, как отмечалось выше, каждая из этих констант определяется характером взаимодействия металлических ионов с комплексообразователем, причем по мере возрастания порядкового номера иона металла ее численное значение увеличивается. Порядковый номер стронция больше, чем кальция, поэтому величина $K_{Sr} > K_{Ca}$.

Следовательно, отношение $\frac{K_{Ca}}{K_{Sr}} < 1$, а отсюда, согласно уравнению (4,12) и $K_p' < 1$.

Но K_p, как указывалось, равно отношению: $K_p = \frac{K_d'}{K_d''}$, поэтому $K_d' < K_d''$. При рассмотрении последнего неравенства легко видеть,

что стронций образует более прочный комплекс (комплекс, которому отвечает более высокое значение константы ассоциации).

На основании этих данных можно полагать, что присутствие в почве естественных комплексообразователей, а также внесение, например, ЭДТА и цитратов будут ускорять процессы выщелачивания микроколичеств Sr^{90} из верхних горизонтов в нижние. Проведенные опыты на колонках показали, что на песчаных почвах (или на почвах, смешанных с песком) присутствие комплексообразователей, в особенности цитратов, действительно ускоряет процессы выщелачивания Sr^{90}, тогда как на почвах черноземного типа, содержащих большое количество органических веществ и обладающих тяжелым механическим составом, интенсивность процессов выщелачивания Sr^{90} не увеличивается, а уменьшается. Объясняется этот факт побочными явлениями, возникающими в результате взаимодействия комплексообразователей с почвенными коллоидами (набухание, уменьшение скорости потока рабочего раствора в колонке, захват ионов стронция неизотопными носителями и др.), которые приводят в конечном итоге не к увеличению, а к уменьшению интенсивности выщелачивания Sr^{90}.

Следует отметить, что количественные закономерности, лежащие в основе явлений комплексообразования, неоднократно обсуждались в литературе. Несомненный интерес представляют, в частности, данные, полученные Шубертом (Schubert, 1950). Для определения коэффициента распределения ионов металлов между твердой и жидкой фазами Шуберт дает следующее уравнение:

$$K_d = \frac{K_d^0}{K_f(A)+1},$$

где K_d и K_d^0 — коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие комплексообразующего агента; K_f — константа образования комплексного соединения; A — концентрация комплексообразователя. Это уравнение аналогично уравнению (4, 9) и отличается от него лишь тем, что численное значение знаменателя здесь больше на единицу, чем в уравнении (4, 9).

Выводы

Рассмотрены количественные закономерности, лежащие в основе явлений комплексообразования. Показано, что стронций образует более прочные комплексы, чем кальций. На некоторых почвах в присутствии комплексообразователей стронций будет иметь более резко выраженную тенденцию переходить из твердой фазы в жидкую. В этом случае комплексообразователи

можно использовать как весьма эффективное орудие для выщелачивания микроколичеств стронция из почв. Однако эффект применения комплексообразователей зависит от свойств почв. На почвах глинистых, с большим содержанием органического вещества, этот эффект не обнаруживается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из рассмотренных выше литературных материалов и экспериментальных данных непосредственно вытекает, что выщелачивание микроколичеств стронция из почв представляет собой весьма сложный процесс, который зависит от значительного количества факторов. Среди этих факторов наиболее важную роль играют уровень увлажнения почв (водный фактор), явления ионного обмена, процессы диффузии и физико-химические свойства почв и грунтов. Существенное значение имеют также формы соединений стронция, его исходная концентрация, pH почвенного раствора и некоторые биологические факторы, связанные с жизнедеятельностью растительных и животных организмов.

На почвах подзолистого типа, расположенных в умеренно-северной широтной полосе (Молого-Шекснинское междуречье), с уровнем годовых осадков 500—550 *мм* кривые выщелачивания Sr^{90} по глубине имеют следующий характер. На песчаных и супесчаных подзолистых почвах кривые выщелачивания отвечают линейной функции. На дерново-подзолистых гумусированных почвах распределение Sr^{90} по глубине происходит по экспоненциальному закону. На сфагнумах, а также торфянистых почвах распределение Sr^{90} по глубине может быть описано при помощи закона обратной пропорциональности. И, наконец, на почвах с резко выраженным подзолистым горизонтом распределение Sr^{90} по профилю почв может быть охарактеризовано при помощи кривой, имеющей два максимума (на дневной поверхности и на глубине залегания аллювиального горизонта). При выщелачивании Sr^{90} с помощью химических агентов и комплексообразователей, помимо указанных факторов, большое значение имеют химическая природа и исходные концентрации этих агентов (и комплексообразователей), а также константы ассоциации и константы обмена ионов Sr^{90} с ионами электролитов.

Выщелачивание Sr^{90} из почв может представлять не только теоретический, но и практический интерес, особенно тогда, когда возникает необходимость в рассредоточении опасных количеств Sr^{90}. В этом случае критерии равновесия Sr^{90} с указанными компонентами почвенного раствора могут быть использованы для выбора условий, при которых процесс выщелачивания протекает с наибольшей эффективностью. Как показывают приведенные выше данные, эффективность выщелачивания Sr^{90} будет тем больше, чем больше константа обмена и чем выше концентрация

десорбента (дезактиватора). Существенное значение имеют также коэффициент диффузии и скорость нисходящих потоков воды. Повышение численных значений этих характеристик увеличивает эффективность выщелачивания Sr^{90}.

Только при учете всех этих обстоятельств можно выбрать рабочие условия, которые могут обеспечить наибольший эффект выщелачивания Sr^{90} из почв и почвообразующих пород.

ЛИТЕРАТУРА

Антипов-Каратаев И. Н. и Антипова-Каратаева Т. Ф. О десорбции катионов из почв.— Химизация соц. земледелия, 1936, № 4.

Антипов-Каратаев И. Н. и Кадер Г. М. О природе поглощения ионов глинами и почвами. Статья I. Поглощение одновалентных и двухвалентных катионов бентонитовой глиной и натролитом.— Коллоидный ж., 1947, т. 9, № 2.

Бауман В. Основные свойства ионообменных смол. В кн.: Ионный обмен. М., ИЛ, 1951.

Гапон Е. Н. К теории обменной адсорбции в почвах. Статья I. Ж. общей химии, 1933, т. 3, вып. 2.

Гедройц К. К. Учение о поглотительной способности почв. Изд. 4, испр. и доп. М., Сельхозгиз, 1933.

Никольский Б. П. Методы исследования адсорбции почвами из растворов.— В кн.: Современные методы исследования физико-химических свойств почв, вып. 3. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1947.

Никольский Б. П. и Парамонова В. И. Законы обмена ионов между твердой фазой и раствором.— Успехи химии, 1939, т. 8, вып. 10.

Поляков Ю. А. Применение радиоизотопной методики для изучения обменной адсорбции ионов $Ca^{\cdot\cdot}$ и $NH_4^{\cdot}$ на почвах.— Почвоведение, 1955, № 7.

Поляков Ю. А. О поглощении ионов стронция и кальция почвами.— Коллоидный ж., 1959, т. 21, № 2.

Поляков Ю. А. Ионный обмен и процессы выщелачивания микроколичеств стронция и цезия из почв.— Радиобиология, № 9, 1966.

Раковский А. В. К учению об адсорбции. М., 1913.

Уолтон Г. Равновесие при обмене ионов.— В кн.: Ионный обмен. М., ИЛ, 1951.

Alexander L. T., Hardy E. P., Hollister H. L. Radioisotopes in soils, particularly with reference to strontium-90.— Sympos. Radioisotopes in the Biosphere Univ. Minnesota, 1959. Minneapolis, Minn., 1960.

Arden T. V. The concentration of uranium from low grade ores. Industrial chemist., 1956, vol. 32, N 376.

Boedecker L. Über das Verhältnis zwischen Masse und Wirkung beim Kontakt ammoniakalischer Flüssigkeiten mit Ackererde und mit kohlensaurem Kalk.— J. Landwirtsch., 1859, 7.

Boyd G. E., Schubert J., Adamson A. W. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. Ion-exchange equilibria.— J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, N 11.

Boyd G. E., Soldano B. A. Self-diffusion of cations in and through sulfonated polystyrene cation-exchange polymers.— J. Amer. Chem. soc., 1954, 75, N 24.

Davis L. E. Theories of base-exchange equilibriums.— Soil Sci., 1945, 59, N 5.

Fitch F. T., Russell D. S. The separation of the rare earths by ion-exchange procedures.— Canad. J. Chem., 1951, 29, N 5.

Gans R. Über die chemische oder physikalische Natur der kolloidalen wasserhaltigen Tonerdesilikate.— Cbl. Mineral., Geol., Palaeontol., 1913.

Jenny H. Simple kinetic theory of ionic exchange. I. Ions of equal valency.— J. Phys. Chem., 1936, **40**, N 4.
Kerr H. W. The identification and composition of the soil alumino-silicate active in base exchange and soil acidity.— Soil Sci., 1928, **26**, N 5.
Kulp I. L., Kaufman A., Slacter R., Hipshman, Schulert A. R. Strontium-90 in soils of the New York city area.— Ann. New York Academy of Science, 1962, vol. 93, art 18.
Lai T. M., Mortland M. M. Diffusion of ions in bentonite and vermiculite.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1961, **25**, N 5.
Libby W. F. Radioactive fall-out.— Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A., 1958, **44**, N 8.
Machta L., List R. I. Analysis of stratospheric strontium-90 measurements.— J. Geophys. Res., 1959, **64**, N 9.
Magistad O. C., Fireman M., Marby B. Comparison of base-exchange equations founded on the law of mass action.— Soil Sci., 1944, **57**, N 5.
Marinsky J. A., Glendenin L. E., Coryell C. D. The chemical identification of radioisotopes of neodymium and of element 61.— J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, N 11.
Martell E. A. Atmospheric aspects of strontium-90 fall-out.— Science, 1959, **129**, N 3357.
Martin A. J. P., Sunge R. L. M. A new form of chromotogram employing two liquid phases. 1. A theory of chromatography. 2. Application of the micro-determination of the higher monoaminoacids in proteins.— Biochem. J., 1941, **35**, N 12.
Mayer S. W., Tompkins E. R. Ion-exchange as a separations methos. IV. A theoretical analysis of the column separations process.— J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, N 11.
McHenry J. R. Ion-exchange properties of strontium in a calcareous soil.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1958, **22**, N 6.
Morgan F., Sidlend M. Fission product separation by ion-exchange. Berkshire, 1957.
Reed M. G., Scott A. D. Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenylboron solutions.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1962, **26**, N 5.
Schubert I., Edvin R., Russel, Myers S. Dissociation constant of radium-organic acid complexes measured by ion-exchange.— J. Biol. Chem., 1950, **185**, N 1.
Spedding F. H., Powell J. E., Wheelwright E. F. The separation of adjacent rare earths with ethylenediamine-tetraacetic acid by elution from an ion-exchange resin.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, N 2.
Thornthwaite C. W., Mather I. R., Nakamure J. K. Movement of radiostrontium in soils.— Sci., 1960, **131**, N 3406.
Tiselius A. Displacement development in adsorption analysis.— Arkiv kemi, mineral. och geol., 1943, **16A**, N 18, 1—11.
Topp N. E. The use of complexing agents for rare earth separation by ion-exchange techniques.— Chem. and Ind., 1956, N 45.
Vanselow A. P. The utilization of the base-exchange reaction for the determination of activity coefficients in mixed electrolytes.— J. Amer. Chem. Soc., 1932, **54**, N 4.
Vickery R. C. Separation of the lanthanons by ion exchange. A comparison of eluants.— J. Chem. Soc., 1952, N 11.
Wheelwright E. I., Spedding F. H., Schwarzenbach G. The stability of the rare earth complexes with ethylenediamine-tetraacetic acid.— J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, N 17.
Wiegner G. Zum Basenaustausch in der Ackererde.— J. Landwirtsch., 1912, H. 60.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ПОЧВЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ СТРОНЦИЯ С ФОСФАТАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЕГО РАСТЕНИЯМИ

М. К. Мельникова, А. Д. Куделя

ВВЕДЕНИЕ

За последние 15—20 лет в различных областях науки возникли новые проблемы, связанные с появлением ранее не известных искусственных радиоактивных изотопов. Перед агрофизикой и агрохимией встал вопрос о взаимодействии с почвами и растениями микроколичеств долгоживущих продуктов деления урана и плутония, выпадающих из атмосферы, в которой они накопились главным образом в результате испытаний ядерного и термоядерного оружия (Поляков и др., 1962; Collins a. o., 1961; Hardy, Alexander, 1962; Hvinden, Lillegraven, 1961; Krebs, 1962; Kuroda a. o., 1961; Martell, 1964; Mattern, Strackee, 1962; Siegel, 1959; Walton, 1963) [1].

Один из наиболее долгоживущих и биологически вредных продуктов деления — Sr^{90} (период полураспада 28 лет) — выпадает из атмосферы преимущественно (до 96%) в растворимой форме (Martell, 1959; Schulz a. o., 1958; Welford, Collins, 1960). Попадая в почву, микроколичества Sr^{90} включаются в состав обменных катионов, участвуют в ионообменных реакциях и, подобно соединениям кальция, хорошо поглощаются корневой системой растений (Гулякин, Юдинцева, 1962). Усваивается Sr^{90} и листовой поверхностью растений, на которую он выпадает непосредственно из атмосферы (Herbst u. a., 1957).

В полевых условиях лишь незначительная доля Sr^{90} (около 5%), взаимодействуя с почвой, переходит в необменное состояние и становится малодоступной растениям (Roberts, Menzel, 1961).

Накопление Sr^{90} в растениях — вредный фактор, так как через растения он проникает в организмы людей и животных (Bryant, Loutet, 1964; Krey a. o., 1963; Kulp, Schubert, 1962). В связи с этим были предложены и испытаны различные приемы очистки почвы и предохранения растений от загрязнения Sr^{90}, например промывка почвы различными растворами (Мельникова и др., 1961; Тимофеева, Титлянова, 1959 а; Schulz a. o., 1959), усиленное известкование почвы (Fredriksson a. o., 1958; Romney a. o., 1959), различные приемы обработки почвы (Russel, Milbourn, 1957), перевод стронция в нерастворимое состояние в

---

[1] В ссылки включены только работы, не вошедшие в книгу «Радиоактивные загрязнения внешней среды» под ред. В. П. Шведова и С. И. Широкова (М., Госатомиздат, 1962).

момент ядерного или термоядерного взрыва (Bryant a. o., 1960) и другие (Ames a. o., 1958), пока не давшие обнадеживающих результатов.

Мы сделали попытку осуществить перевод микроколичеств Sr^{90} в малорастворимую форму после проникновения его в почву, используя для этого обменные реакции стронция с подходящими химическими соединениями, вводимыми непосредственно в почву (Мельникова и др., 1960).

К наименее растворимым солям стронция принадлежат карбонаты, фосфаты и сульфаты; ниже приводим значения произведений растворимости этих солей:

$SrCO_3$	$9{,}42 \cdot 10^{-10}$
$Sr(HCO_3)_2$	$1{,}83 \cdot 10^{-6}$
$SrSO_4$	$2{,}8 \cdot 10^{-7}$
$SrSO_4 \cdot H_2O$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$
$Sr_3(PO_4)_2$	$4{,}04 \cdot 10^{-28}$
$SrHPO_4$	$4{,}2 \cdot 10^{-7}$

Лабораторные опыты по внесению в почву, содержавшую Sr^{90} в ионообменной форме, растворов хорошо растворимых солей (щелочных металлов и аммония) фосфорной и угольной кислот показали, что большая часть стронция при значениях $pH > 6$ при такой обработке переходит в малорастворимую форму. Применение этих же солей в поисковых вегетационных опытах позволило значительно уменьшить поглощение растениями стронция из почв. Получить аналогичные результаты с сульфатами щелочных металлов нам не удалось, так как микроколичества сульфата стронция не выпадают в осадок в условиях наших опытов даже в присутствии избытка кальция. Малая эффективность внесения сульфата калия для уменьшения поглощения Sr^{90} растениями из почв была впоследствии показана Либби (Libby, 1958).

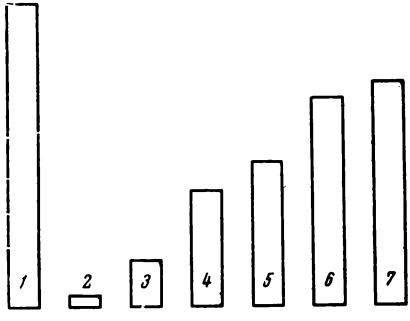


Рис. 1. Влияние различных добавок, внесенных в почву в количестве, эквивалентном обменной емкости почвы, на содержание стронция в зерне овса:

1 — контроль (без добавок); *2* — K_3PO_4; *3* — K_2CO_3; *4* — суперфосфат + известь; *5* — $Ca(OH)_2$; *6* — суперфосфат; *7* — фосфоритная мука

В дальнейшем мы испытали в вегетационных опытах действие различных добавок (извести, суперфосфата и др.), но самый высокий эффект (рис. 1) — уменьшение поглощения Sr^{90} растениями овса в десятки раз — был получен с фосфатом ще-

лочного металла. Поэтому исследования почвенных условий, в которых осуществляется максимальный переход иона стронция из обменного в необменное состояние и подавляется поглощение его растениями, были проведены с фосфатами калия, натрия и аммония.

МЕТОДИКА ЛАБОРАТОРНЫХ И ВЕГЕТАЦИОННЫХ ОПЫТОВ

Как лабораторные, так и вегетационные опыты проводились с дерново-подзолистой среднесуглинистой почвой (Ленинградская обл.) и двумя черноземами: мощным глинистым (Курская обл.) и тяжелосуглинистым выщелоченным (Урал). Агрохимические характеристики этих почв приведены в табл. 1.

Таблица 1

Агрохимическая характеристика почв

Почва	pH водный	pH солевой	Гидролитическая кислотность	Обменная кислотность	Сумма поглощенных оснований	Обменный Ca^{++}	Обменные $Ca^{++}+Mg^{++}$	Гумус по Тюрину, %	Частицы <0,01 мм, %
			мг·экв/100 г почвы						
Дерново-подзолистая среднесуглинистая (Ленинградская обл.)	6,7	6,3	1,19	0,25	10,7	7,6	10,6	2,94	31,6
Чернозем мощный глинистый (Курская обл.) . .	6,8	6,35	0,96	—	37,6	28,2	32,2	6,86	60,7
Чернозем выщелоченный тяжелосуглинистый . .	6,7	—	—	—	33,1	25,6	30,4	—	46,6

Sr^{90} был применен в виде азотнокислой соли, радиохимически чистый, без носителя. Опыты по сорбции и десорбции показали что из общего количества внесенного в почву азотнокислого Sr^{90} до 5% находится в воднорастворимом состоянии, до 90% переходит в солевую и до 2% — в солянокислую вытяжку.

Лабораторные опыты для выяснения условий образования в почве необменной формы Sr^{90} проводились в специальных полиэтиленовых пробирках (во избежание сорбции микроколичеств Sr^{90}, происходящей на стекле) при отношении твердой фазы к жидкой 1 : 2. Такая концентрация суспензии удобна для работы и не создает экспериментальных трудностей.

Следует отметить, что выбор отношения т : ж должен производиться с большой осторожностью, так как сильное разбавление суспензий при работе с микроколичествами вещества может привести к ошибке из-за полного перехода в раствор даже трудно-

растворимых продуктов реакции. На рис. 2 сопоставлены результаты двух опытов по вытеснению Sr^{90} из мощного глинистого чернозема, обработанного фосфатами, проведенных нами при отношениях т : ж, равных 1 : 2 (кривые *1* и *3*) и 1 : 100 (кривые *2* и 4). Вытеснение производилось 0,005 н. раствором хлористого

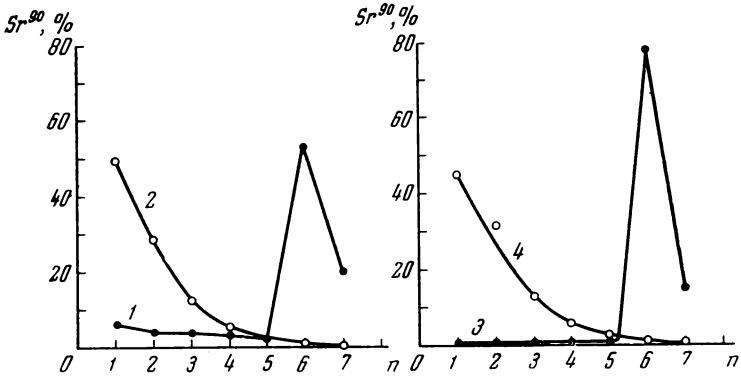


Рис. 2. Количество Sr^{90} в процентах от внесенного, перешедшее в раствор в зависимости от отношения т : ж и числа последовательных вытяжек (*n*) из курского чернозема, насыщенного кальцием:

1—5 сделаны 0,005 н. раствором $CaCl_2$; *6* и *7* — 1 н. HCl. *1* — т : ж=1 : 2; *2* — т : ж=1 : 100; *3* — после внесения K_2HPO_4 при т : ж=1 : 2; *4* — то же, что и 3, но при т : ж=1 : 100

кальция. При большом разбавлении, несмотря на малую концентрацию вытеснителя, практически весь стронций был последовательно извлечен из почвы пятью вытяжками, как при отсутствии (кривая *2*), так и при наличии (кривая *4*) фосфата. При малом разбавлении стронций в одинаковых условиях вытеснения почти целиком остался в почве и для извлечения его после обработки почвы фосфатом понадобилось применение солянокислой вытяжки. Аналогичные результаты получила Г. Н. Целищева (1963), применившая сильно разбавленные суспензии (т : ж=1 : 100). Это привело к переходу в солевую вытяжку всего стронция, оказавшегося в растворенном и частично обменном состоянии[1].

[1] Это нетрудно подтвердить простейшим расчетом: концентрация Sr^{90} в опытах Г. Н. Целищевой соответствовала 30 000 *имп/(мин · мл)*; взято было 10 *мл*, что дает $3 \cdot 10^5$ *имп/мин* или, при эффективности счета порядка 10%, $3 \cdot 10^6$ *расп/мин*$=1{,}4 \cdot 10^{-6}$ *кюри*$=9 \cdot 10^{-9}$ *г* Sr^{90}. Произведение растворимости первого продукта реакции фосфат-иона со стронцием $SrHPO_4=4{,}2 \cdot 10^{-7}$. Следовательно, в насыщенном растворе должно быть $\sqrt[3]{4{,}2 \cdot 10^{-7}}=7{,}5 \cdot 10^{-3}$ *г*-ионов стронция на 1 *л* или $6{,}75 \cdot 10^{-1}$ *г* Sr^{90} *л* или $6.75 \cdot 10^{-3}$ *г* Sr^{90} в 10 *мл*. Взято же было в реакцию $9 \cdot 10^{-9}$ *г* стронция на 10 *мл*, т. е. недостаточно для получения осадка.

Для опытов по сорбции и десорбции Sr^{90} мы брали навески по 3 *г* почвы. При исследовании сорбции навески почвы заливались 6 *мл* стандартного раствора азотнокислого Sr^{90} без носителя с общей активностью 3 *мккюри* $Sr^{90}+Y^{90}$ и растворами соответствующих химических соединений заданной концентрации. Суспензия после тщательного перемешивания и при периодическом встряхивании выдерживалась в течение суток — времени, достаточного для установления равновесия между твердой фазой и раствором. Центрифугирование производилось в тех же полиэтиленовых пробирках до полного осветления раствора. Из раствора отбирались пробы для определения остаточной активности раствора и вычисления количества сорбированного почвой Sr^{90}.

Изучение десорбции Sr^{90} в зависимости от внесенных в почву добавок проводилось путем 6—7 последовательных вытяжек. Первая вытяжка делалась дистиллированной водой (для извлечения воднорастворимой формы), пять вытяжек — 4 н. раствором азотнокислого натрия (для извлечения обменной формы), шестая и седьмая вытяжки — 1 н. соляной кислотой (для извлечения кислотнорастворимой формы стронция).

Sr^{90} в вытяжках определялся радиометрически через 14 дней (после установления равновесия с дочерним Y^{90}). Радиометрический анализ проводился на установке ПС-10 000 с фотоумножителем типа ФЭУ-13 и сцинтиллирующим пленочным датчиком Агрофизического института (Зубарева, Лю Чжун-вень, 1963), при эффективности счета порядка 20%.

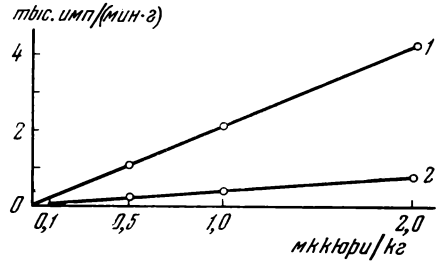


Рис. 3. Поглощение Sr^{90} растениями овса (в тыс. *имп/(мин · г)* воздушно-сухого вещества) в зависимости от удельной активности почвы (*мккюри/кг*):

1 — надземная часть растений; *2* — зерно

Вегетационные опыты проводились в трехкратной повторности в фарфоровых сосудах емкостью на 3 *кг* почвы. Сосуды размещались в специальном вегетационном домике на 300 сосудов, обеспечивавшем нормальные условия роста и развития растений. Посев производился в почву, предварительно увлажненную

раствором азотнокислого Sr^{90} и тщательно с ним перемешанную. Поисковые опыты были проведены с разными концентрациями Sr^{90}: от 0,1 до 100 *мккюри/кг* почвы. В этих опытах выявилась пропорциональность между поглощением Sr^{90} растениями и его содержанием в почве (рис. 3). Такие же данные приведены у И. В. Гулякина и Е. В. Юдинцевой (1962). Поэтому для серийных опытов была выбрана удобная для анализа удельная активность почв в 1 *мккюри/кг*. Кроме Sr^{90}, в каждый сосуд было внесено полное минеральное удобрение.

В каждый сосуд было высеяно по 20 семян овса сорта «золотой дождь». После появления всходов в каждом сосуде было оставлено по восемь растений. Растения были убраны в состоянии восковой спелости, озолены и подвергнуты анализу на $Sr^{90}+$ $+Y^{90}$ (по описанной выше радиометрической методике), на Ca — титрованием трилоном-Б, на K — на пламенном фотометре.

Все химические соединения, примененные для уменьшения поглощения растениями Sr^{90}, вносились в количествах, отнесенных к обменной емкости почв.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ОПЫТОВ

Литературные данные о свойствах фосфатов стронция немногочисленны; даже в обширной современной монографии Ван Везера (1962) отсутствуют ссылки на стронциевые соли ортофосфорной кислоты. Мало данных в литературе и о взаимодействии микроколичеств фосфатов стронция с почвами. В работе Родса (Rhodes, 1957) есть указания на то, что внесение небольших количеств фосфатов натрия в суспензию почва — раствор соли Sr^{90} увеличивает коэффициент распределения последнего, т. е. способствует сорбции его почвой; при этом сорбция быстро возрастает при повышении значения pH от 5 до 8.

О взаимодействии обменного почвенного стронция с фосфатами щелочных металлов в известной степени можно судить по поведению фосфатов кальция — близкого аналога стронция, образование и поведение которых в почвах хорошо изучено (см., например, у Аскинази, 1949). Первым продуктом реакции при внесении в почву хорошо растворимых фосфатов щелочных металлов является дикальцийфосфат (Moreno a. o., 1960). Аналогичное соединение образуется при взаимодействии фосфорной кислоты с соединениями стронция, как это было показано Фрером (Frere, 1962). Произведения растворимости фосфатов кальция и стронция имеют близкие величины: для дифосфатов соответственно $2{,}77 \cdot 10^{-7}$ (Moreno a. o., 1960) и $4{,}2 \cdot 10^{-7}$ (Frere, 1962), но фосфаты стронция несколько более растворимы.

При гидролизе дикальцийфосфата, который протекает тем полнее, чем выше pH исходного раствора (Moreno a. o., 1960),

образуется ортокальцийфосфат $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 3H_2O$, который осаждается при pH>6,38 и имеет низкую растворимость. По-видимому, дистронцийфосфат ведет себя аналогичным образом и поэтому pH среды имеет важное значение для перевода в почве микроколичества обменного стронция в малорастворимое состояние.

Переход Sr^{90} из обменного в малорастворимое состояние при обработке почвы фосфатами щелочных металлов исследовался нами с помощью радиохимической методики определения коэффициента распределения, а также последовательных вытяжек

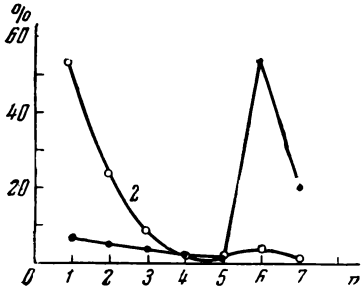


Рис. 4. Извлечение Sr^{90} (в % от внесенного), сорбированного курским черноземом, различными вытеснителями (вытяжки *1—5*) и 1 н. HCl (вытяжки *6—7*) в зависимости от числа вытяжек (*n*), при т : ж = 1 : 2:

1 — вытяжка 0,005 н. раствором $CaCl_2$; *2* — вытяжка 4 н. раствором $NaNO_3$

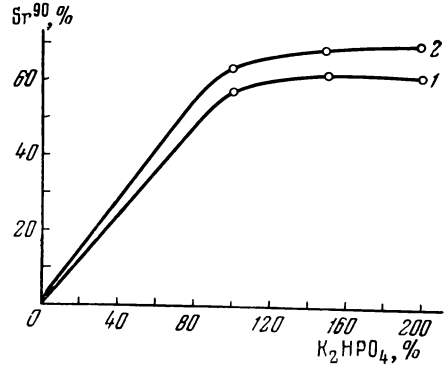


Рис. 5. Переход Sr^{90} (в % от внесенного) в необменную форму в зависимости от внесенного в почву количества фосфата калия (в % от обменной емкости почвы):

1 — дерново-подзолистая среднесуглинистая почва; *2* — выщелоченный чернозем

различными десорбентами при различных pH растворов, что позволяет определить количество воднорастворимого, обменного и необменного Sr^{90} по радиоактивности вытяжек.

Микроколичества растворимых соединений стронция практически нацело сорбируются почвами, что было показано при исследовании коэффициента распределения Sr^{90} в различных почвах при различных почвенных условиях (Кокотов и др., 1961), а также наблюдалось и нами в описываемых опытах. Разбавленные растворы солей (0,005 н.) слабо вытесняют стронций из почвенного поглощающего комплекса, но нормальные растворы (уксуснокислого аммония, нитрата натрия, хлористого кальция и др.) практически извлекают из почвы весь Sr^{90}, введенный в нее в виде растворимых соединений. На рис. 4 показано извлечение стронция из мощного глинистого чернозема последовательными вытяжками различными вытеснителями. 0,005 н. раствор

хлористого кальция (кривая *1*) оказывает слабое действие на поглощенный стронций, но 4 н. раствор азотнокислого натрия (кривая *2*) извлекает его почти полностью. Внесение в почву фосфатов щелочных металлов заметно изменяет поведение стронция: количество его, вытесняемое 4 н. раствором $NaNO_3$, по мере увеличения дозы фосфата постепенно падает (рис. 5), свидетельствуя о возрастающем переходе стронция в необменную

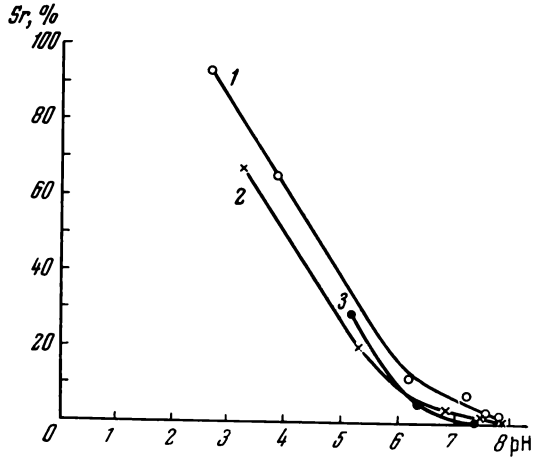


Рис. 6. Переход в раствор стронция (в % от внесенного) из почвы, обработанной фосфатами щелочных металлов (100% по обменной емкости почвы), в зависимости от pH среды:

1 — среднесуглинистая дерново-подзолистая почва; *2* — курский чернозем; *3* — выщелоченный чернозем

форму. Но лишь при внесении фосфатов в количестве, эквивалентном емкости обмена почвы (32 *мг · экв*/100 *г*), доля необменного стронция достигает постоянной величины, которая не меняется заметным образом при дальнейшем увеличении концентрации фосфата щелочного металла. Из рис. 5 следует, что около 32% от внесенного в почву Sr^{90}, несмотря на избыток в растворе иона PO_4''', остается в обменной форме.

Исключительно важное значение для образования малорастворимой формы стронция имеет pH почвенного раствора. При значениях pH<6,0 фосфаты стронция растворимы и происходит быстрый переход Sr^{90} в раствор; при pH=2,5 практически весь стронций находится в растворе (рис. 6).

Необходимость внесения в почву относительно больших количеств (эквивалентных обменной емкости почвы) растворимых фосфатов для перевода микроколичеств Sr^{90} в необменную форму мы объяснили тем, что взаимодействию аниона фосфорной кислоты с ионом стронция должно предшествовать вытеснение

последнего из почвенного поглощающего комплекса. Как известно, одновалентные катионы могут полностью вытеснить двухвалентный катион из поглощенного состояния лишь при большом их избытке в почвенном растворе. Поэтому требуется применение нескольких вытяжек 4 н. раствором $NaNO_3$ (см. рис. 4) для практически полного извлечения микроколичеств стронция из почвенного поглощающего комплекса. Вытеснение стронция, поглощенного почвой, щелочными катионами, введенными в виде растворимых фосфатов, подчиняется тем же закономерностям; возможно лишь, что в данном случае процесс протекает несколько благоприятнее, так как скорость его не затухает благодаря выпадению фосфата стронция в осадок. Более сильный вытеснитель, чем Na и K, при благоприятном pH должен был бы способствовать образованию необменной формы стронция в присутствии фосфат-иона. В качестве такого вытеснителя мы применили ион трехвалентного железа.

Таблица 2

Десорбция Sr^{90} последовательными вытяжками 4 н. раствором $NaNO_3$ из дерново-подзолистой среднесуглинистой почвы

Вариант	pH	Водорастворимый Sr^{90}, % от внесенного	Sr^{90}, оставшийся в почве после обработки почвы 4 н. раствором $NaNO_3$, %		
			1-я вытяжка	2-я вытяжка	3-я вытяжка
Контроль	6,2	7,3	65,1	14	4,3
K_2HPO_4—100% по обменной емкости	7,4	1,5	84,2	72,7	66,2
K_2HPO_4—150% » » »	7,6	1,1	80,9	72,8	63,7
K_2HPO_4—100%+$CaCO_3$ по обменной емкости	7,6	1,1	78,2	68,9	63,8
K_2HPO_4—150%+$CaCO_3$ по обменной емкости	7,6	1,0	81,8	73,3	68,7
K_2HPO_4—100%+$Fe(NO_3)_3$ 25% по обменной емкости	6,2	0,8	78,8	69,0	62,4
K_2HPO_4—100%+$Fe(NO_3)_3$ 25%+$CaCO_3$ по обменной емкости	7,2	0,6	84,4	74,2	67,6
K_2HPO_4—150%+$Fe(NO_3)_3$ 25%+$CaCO_3$ по обменной емкости	7,2	0,9	81,8	74,4	70,9

Однако добавка в почву азотнокислого железа при одновременном введении фосфатов лишь незначительно уменьшила количество ионообменного стронция. Приводим табл. 2, в которой сопоставлены данные по количеству стронция, остающемуся в дерново-подзолистой почве после троекратной обработки ее 4 н. раствором $NaNO_3$ в зависимости от внесенных добавок и их сочетания. Это количество при близких значениях pH меняется лишь незначительно и колеблется между 64 и 71% от внесенного

в растворимой форме стронция. Аналогичные данные (рис. 7) получены и для выщелоченного чернозема, но ввиду большей поглощающей способности этой почвы по сравнению с дерново-подзолистой действие иона железа как вытеснителя проявилось здесь сильнее. Увеличение добавки $FeCl_3$ с 10 до 50% по обменной емкости почвы привело к увеличению количества необменного стронция с 65 до 72%.

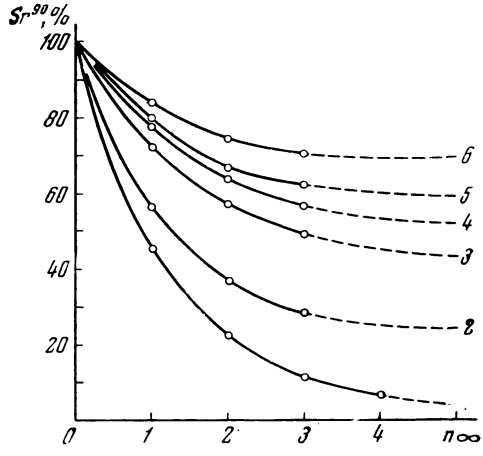


Рис. 7. Количество недесорбированного Sr^{90} (в % от внесенного) при многократной обработке выщелоченного чернозема 4 н. раствором $NaNO_3$ (Количества приведены в процентах от обменной емкости почвы):

1 — контроль; *2* — 100% K_2HPO_4; *3* — 150% K_2HPO_4; *4* — 200% K_2HPO_4; *5* — 150% K_2HPO_4 + 10% $FeCl_3$; *6* — 150% K_2HPO_4 + 50% $FeCl_3$

Внесение в почву ионов трехвалентного железа несколько понижает pH почвенного раствора, с чем может быть связано небольшое снижение количества необменного Sr^{90} в почве. Опыты с дополнительным введением в почву $CaCO_3$ (табл. 3) несколько улучшили действие добавок и повысили долю необменного Sr^{90}, однако относительное увеличение необменной формы стронция не превысило 8—10%.

Таким образом, микроколичества стронция, присутствующие в почве, в условиях наших опытов не могли быть полностью переведены в труднорастворимое состояние. Ни увеличение количества фосфата сверх емкости поглощения почвы, ни внесение извести или солей железа не влияют сколько-нибудь существенно на долю ионообменного Sr, которая во всех опытах составляла около 30% от общего количества внесенного в почву азотнокислого стронция. Эти 30%, в условиях наших опытов по сорбции

Таблица 3

Влияние $CaCO_3$ на образование необменной формы Sr^{90} в присутствии $Fe(NO_3)_3$ и K_2HPO_4, внесенных соответственно в количестве 25 и 150% от емкости поглощения почвы

Количество внесенного $CaCO_3$, *мг/3 г* почвы	pH раствора	Sr^{90}, перешедший в вытяжки, % от внесенного		
		водная	солевая (4 н. $NaNO_3$)	кислотная (1 н. HCl)
Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва				
0	6,6	1,4	40,4	51,4
10	6,7	1,5	32,6	66,8
30	7,2	1,6	30,4	65,6
60	7,4	1,4	36,2	63,5
Выщелоченный чернозем				
0	6,8	0,5	26,4	69,7
15	6,9	0,4	27,9	65,7
75	7,4	0,3	26,2	76,0
150	7,6	0,3	26,6	76,5

и десорбции составлявшие примерно $2 \cdot 10^{-8}$ *г* Sr^{90} на 1 *г* почвы, должны быть отнесены за счет условий равновесия между осадком фосфата стронция, почвенным раствором и почвенным поглощающим комплексом, возникающих в результате сочетания процессов ионообменного поглощения и химического осаждения фосфатов, что отмечено В. М. Клечковским и Г. Н. Целищевой (1955). Эти результаты противоречат вегетационным опытам, в которых фосфаты щелочных металлов уменьшали поглощение Sr^{90} растениями в десятки раз. Как будет показано ниже, высокий эффект от внесения фосфатов обусловлен антагонизмом между ионами $K^{\cdot}$ и $Na^{\cdot}$, с одной стороны, и $Ca^{\cdot\cdot}$ и $Sr^{\cdot\cdot}$ — с другой, наблюдавшимся при поглощении их растениями.

ВЕГЕТАЦИОННЫЕ ОПЫТЫ

Реакция растения на переход стронция из ионообменного в труднорастворимое состояние проверялась вегетационными опытами, в которых радиоактивность контрольных растений, выращенных на почве, содержавшей Sr^{90}, сравнивалась с радиоактивностью растений, выращенных в различных вариантах опыта. Помимо почв, использованных для радиохимических опытов, для вегетационных опытов были взяты и другие почвы (тяжелосуглинистая каштановая почва, тяжелосуглинистый серозем и др.).

Растения овса поглощают Sr^{90} из всех исследованных нами почв, но количество поглощенного стронция находится в обрат-

ной зависимости от емкости поглощения почвы и уменьшается с повышением pH (табл. 4). Это позволяет считать, что поглощению растениями микроколичеств стронция тоже должны предшествовать реакции вытеснения его из почвенного поглощающего комплекса, которые зависят как от особенностей минералогического и химического состава почвы, так и от жизнедеятельности растений и их корневой системы.

Таблица 4

Поглощение Sr^{90} *растениями овса из различных почв.*
Содержание $Sr^{90}+Y^{90}$ в почве 1 *мккюри/кг*

Почва	pH почвы	Емкость поглощения, *мг·экв*/100 *г* почвы	Sr^{90} в растениях, *расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухого веса	
			зерно	солома
Додзолистая песчаная	5,8	0,8	28 721	219 220
Дерново-подзолистая суглинистая . . .	6,6	10,9	4374	31 621
Каштановая тяжелосуглинистая . . .	6,6	26,2	820	—
Серозем тяжелосуглинистый	8,4	11,9	2271	17 241
Мощный тяжелосуглинистый чернозем	6,8	37,7	1255	9595
Южный тяжелосуглинистый чернозем	8,0	36,3	676	4997
Деградированный тяжелосуглинистый чернозем	6,7	33,1	910	5660

Действие фосфатов оказалось примерно одинаково эффективным для подавления поглощения стронция на всех исследованных почвах (табл. 5) при условии внесения фосфатов в количестве, эквивалентном обменной емкости почвы, и значении pH почвенного раствора не ниже 6,5. Радиоактивность растений при этом не превышала нескольких процентов (от 0,5 до 6) от радиоактивности контрольных растений; колебания эти зависят в большой мере от pH среды, подобно тому, как от pH зависела доля ионообменного стронция в радиохимических опытах. Поэтому на кислых почвах известкование улучшает эффективность действия фосфатов. В табл. 6 сопоставлены данные по поглощению Sr^{90} растениями овса из двух дерново-подзолистых почв с разным значением pH водной вытяжки. Изменение pH с 7,4 до 6,6 увеличило вынос стронция, а повышение pH с 6,6 до 7,2 благодаря внесению $CaCO_3$ снизило активность растений по сравнению с контролем с 9 до 3,2%. При pH=5,1 эффективность действия фосфата резко упала и растения овса на этом варианте опыта вынесли всего в 1,6 раза меньше Sr^{90}, чем контрольные растения.

Внесение фосфата в количестве, меньшем, чем эквивалентное обменной емкости почвы, приводит к резкому увеличению

Таблица 5

Поглощение Sr^{90} *и других элементов минерального питания растениями овса на различных почвах в присутствии фосфатов.* K *и* Na *дозированы по емкости поглощения почв*

Почва	Вариант	Зерно					Солома				
		зола	Ca	K	Sr^{90}		зола	Ca	K	Sr^{90}	
		%			*расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухой массы	% к контролю	%			*расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухой массы	% к контролю
Среднесуглинистая дерново-слабоподзолистая (Ленинградская обл.)	Контроль к K_3PO_4	4,1	0,25	0,65	5480	100	12,0	1,14	3,53	27 575	100
	K_3PO_4 (150% по емкости)		0,06	1,92	227	4,5	19,1	0,13	5,85	403	1,46
	K_3PO_4	6,5	0,11	1,53	514	9,4	16,2	0,18	4,9	1090	3,96
	Контроль к K_2HPO_4	4,03	0,25	0,57	3410	100,0	11,2	0,84	3,5	20 400	100,0
	K_2HPO_4	3,8	0,075	1,06	4	0,075	15,2	0,065	6,2	103	0,50
Тяжелосуглинистый мощный чернозём (Курская обл.)	Контроль к кислым фосфатам	4,3	0,23	0,53	484	100	12,6	0,43	2,3	3019	100
	K_2HPO_4	4,9	0,11	1,0	17	3,6	15,8	0,12	6,0	21	0,69
	KH_2PO_4	6,5	0,2	1,56	56	11,5	21,3	0,20	5,1	290	9,6
	NaH_2PO_4 водная	5,4	0,18	1,0	27	5,7	13,9	0,35	0,59	60	1,98
	Контроль к K_3PO_4	5,0	0,2	0,44	1965	100,0	10,3	0,83	1,4	10 060	100
	K_3PO_4	4,9	0,08	0,72	41	2,08	18,6	0,36	5,75	197	1,9
	$K_3PO_4+CaCO_3$	5,2	0,1	1,2	33	1,9	16,6	0,20	4,8	145	1,4
Глина легкая, чернозем (Ростовская обл.)	Контроль	5,1	0,2	0,53	1255	100	9,4	0,83	2,0	9 060	100
	K_3PO_4	3,7	0,12	2,0	180	14,3	14,9	0,19	4,85	450	4,8
	K_2HPO_4	6,0	0,17	1,0	83	6,6	19,8	0,25	5,2	185	2,0
	$CaCO_3$	5,2	0,17	0,48	970	77,2	10,5	0,84	2,4	7840	86,5
Каштановая тяжелосуглинистая (Саратовская обл.)	Контроль	6,9	0,20	0,37	813	100	9,2	0,38	2,3	2130	100
	K_2HPO_4	8,6	0,10	0,43	122	15	12,0	0,17	3,5	260	12,2
	K_2HPO_4+40 *г* $CaCO_3$	4,7	0,14	0,45	86	10,5	10,0	0,16	3,6	140	6,5
	KH_2PO_4	12,1	0,17	0,41	7	0,8	21,9	0,13	5,7	78	3,6
	KH_2PO_4+40 *г* $CaCO_3$	6,8	0,15	0,52	2	0,24	12,4	0,16	3,6	87	4,8

Таблица 6

Поглощение Sr^{90}, Ca *и* K *растениями овса из двух среднесуглинистых дерново-подзолистых почв, отличающихся по кислотности*

Вариант	pH	Урожай на сосуд, *г*	Зерно					Солома				
			зола	Ca	K	Удельная активность без K-фона		зола	Ca	K	Удельная активность без K-фона	
			%			*расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухого вещества	% к контролю	%			*расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухого вещества	% к контролю
Почва с pH водной вытяжки 6,2												
Контроль неактивный	6,2	6,2	3,3	0,22	0,4	7	—	6,4	0,53	1,65	19	—
Контроль радиоактивный	6,4	9,2	3,4	0,22	0,32	2920	100	—	0,53	2,5	6800	100
K_2HPO_4—100% по обменной емкости	7,4	11,1	5,8	0,07	0,87	31	1,1	16,3	0,18	5,7	124	1,8
K_2HPO_4—150% по обменной емкости	7,6	8,5	4,4	0,04	0,95	12	0,4	15,9	0,11	7,7	55	0,81
Почва с pH водной вытяжки 4,5												
Контроль неактивный	4,5	6,3	4,2	0,16	0,35	17	—	7,8	0,38	2,72	14	—
Контроль радиоактивный	4,5	2,5	3,7	0,25	0,34	2180	100	8,6	0,33	3,2	5135	100
K_2HPO_4—100% по обменной емкости	6,6	5,6	4,4	0,14	1,57	130	5,9	13,6	0,22	7,6	464	9,0
K_2HPO_4—100% по обменной емкости+15 *г* $CaCO_3$	7,2	4,6	4,6	0,09	1,35	108	4,9	12,9	0,33	8,2	164	3,2
K_2HPO_4—100% по обменной емкости+15 *г* $Ca(OH)_2$	5,1	3,3	6,4	0,38	1,68	1170	53,8	23,1	0,94	11,8	3146	61,3

поглощения стронция растениями (рис. 8), аналогично увеличению доли обменной формы стронция в радиохимических опытах (рис. 5).

Однако, помимо сходства, между радиохимическими и вегетационными опытами имеются и существенные различия. При внесении фосфатов в почву, как это рассмотрено выше, не удается осуществить полный перевод Sr^{90} в труднорастворимую форму. Около 30% его остается в ионообменном состоянии, в котором катионы обычно доступны корневой системе растений. Между тем присутствие в почве фосфатов щелочных металлов уменьшает содержание стронция в растениях не на $^2/_3$, а в десятки раз. Кроме того, фосфаты калия, натрия и аммония, в радиохимических опытах дававшие одинаковые результаты, в вегетационных опытах оказались неравноценными: эффективность действия фосфата аммония была значительно меньше, чем фосфатов калия и натрия. Для сравнения приводим результаты опыта, проведенного с пшеницей на выщелоченном тяжелосуглинистом черноземе (табл. 7); эффект от внесения фосфата аммония оказался в 2,5—3 раза меньше, чем от внесения фосфатов калия и натрия.

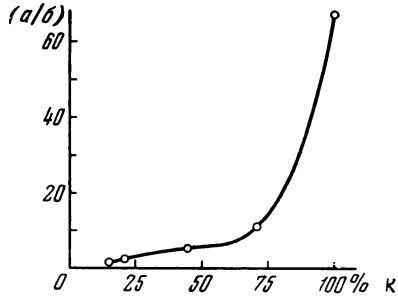


Рис. 8. Радиоактивность растений (*а/б*) в зависимости от внесенного в почву калия (в процентах от обменной емкости почвы):

а — радиоактивность контрольных растений; *б* — радиоактивность растений в опыте с фосфатом

Этот опыт привел нас к выводу, что действие фосфатов усиливается в вегетационных опытах благодаря дополнительному

Таблица 7

Действие фосфатов щелочных металлов и аммония на поглощение растениями пшеницы Sr^{90} из выщелоченного чернозема

Вариант	Урожай на сосуд, *г*	Удельная активность соломы		K, % к воздушно-сухой массе	Ca, *мг·экв* на 100 *г* воздушно-сухой массы
		расп/мин на 1 *г* воздушно-сухой массы	% к контролю		
Контроль	6,9	842	100	1,80	12,5
K_2HPO_4 по обменной емкости	11,4	58	7	1,80	7,0
Na_2HPO_4 » »	9,0	47	5	1,00	3,8
$(NH_4)_2HPO_4$ » »	13,1	153	18	0,92	6,3

антагонистическому действию ионов $H^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ и $Na^{\cdot}$ на поглощение растениями катионов второй группы периодической системы. Ион аммония не является антагонистом для ионов кальция и стронция, а наоборот, в известных условиях способствует их поглощению и потому оказывается менее эффективной добавкой.

Анализ растений на Ca, K и Sr показывает (см. табл. 5), что внесение в почву больших количеств фосфатов ведет к значительному увеличению зольности соломы, к подавлению поглощения кальция и параллельного с ним поглощения стронция и к резкому возрастанию количества калия в золе. В присутствии же фосфата аммония содержание K в растениях в 2 раза ниже, чем в контрольных растениях (см. табл. 7). Внесение в почву $CaCO_3$ в присутствии фосфатов не приближает состав золы к составу золы контрольных растений. Но внесение подвижного кальция (в виде $CaCl_2$) препятствует усвоению калия (табл. 8), уменьшает его антагонистическое влияние и способствует поступлению в растения стронция.

Таблица 8

Влияние фосфатов калия и аммония, внесенных в количестве, эквивалентном обменной емкости почвы, на поглощение Sr^{90} *растениями овса из тяжелосуглинистой каштановой почвы*

(Содержание $Sr^{90}+Y^{90}$ в почве 1 *мккюри/кг*)

Вариант	Удельная активность без K-фона			
	зерно		солома	
	расп/мин на 1 *г* воздушно-сухой массы	% к контролю	*расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухой массы	% к контролю
Контроль	813	100	2130	100
K_2HPO_4	120	15	260	12
K_3PO_4	7	1	78	3,2
$(NH_4)_3PO_4$	224	28	648	30
$(NH_4)_2HPO_4$	30	4	254	12
$(NH_4)H_2PO_4$	—	—	150	7
$(NH_4)_2HPO_4+4$ *г* $CaCl_2 \cdot 6H_2O$	—	—	730	34

Наименьшего эффекта можно было ожидать от трехзамещенного фосфата аммония, что подтвердилось в вегетационных опытах (табл. 8). Присутствие диссоциированного иона водорода, сильного антагониста для ионов кальция и стронция (Сабинин, 1955), оказывает влияние и в присутствии иона аммония, сильно понижая содержание их в растениях, но трехзамещенный фосфат аммония оказывает одинаковое действие как в радиохимических,

так и в вегетационных опытах: радиоактивность растений в опыте с $(NH_4)_3PO_4$ составила 30% от радиоактивности контрольных. Действие иона водорода сказалось и на эффективности действия фосфатов калия при внесении их в каштановую почву. На подзолистой почве эффект этот заметен в меньшей степени благодаря меньшей буферности почвы и некоторому понижению pH в присутствии однозамещенной соли.

В табл. 8 обращает на себя внимание резкое повышение радиоактивности растений в присутствии подвижного кальция. Результат этот не случайный и неизменно наблюдается в присутствии подвижного кальция (см. также табл. 9). Если известкование почвы может служить приемом для уменьшения поступления стронция в растения за счет разбавления его кальцием, то внесение подвижного кальция, ведущее к резкому повышению содержания Ca в растениях (табл. 9), может быть использовано для стимуляции выноса стронция растениями. Различное действие различных форм кальция проявилось и в опытах с добавками иона трехвалентного железа к фосфату (табл. 9). Внесение азотнокислого железа, независимо от pH почвенного раствора, во всех случаях стимулировало поглощение стронция растениями, особенно в присутствии хлористого кальция. Лимоннокислое железо оказалось полезной добавкой и при одинаковом pH почвенного раствора снизило поступление стронция в растения в 2 раза против опыта с одним K_2HPO_4. Внесение $CaCl_2$ и в этом случае повысило содержание как Ca (с 0,167 до 0,57%), так и Sr (с 0,84 до 31,2% по сравнению с контролем) в растениях.

Одновременное внесение с фосфатами микроэлементов (B, Mo, Mn) эффекта не дало.

Наблюдения за последействием фосфатных добавок (табл. 10) показали, что на всех вариантах опыта произошло некоторое понижение активности растений, что может объясняться кинетикой процесса образования фосфатов стронция. В некоторые сосуды при проверке последействия был внесен хлористый кальций, чтобы компенсировать убыль кальция, происшедшую из-за выноса его растениями и образования нерастворимых соединений. Во всех случаях это вызвало резкое повышение активности растений (см. табл. 10, 4-й год действия K_3PO_4) в результате уменьшения антагонистического действия K.

Оценивая результаты исследования влияния фосфатов щелочных металлов на поглощение растениями микроколичеств стронция из почвы, следует подчеркнуть, что внесение даже очень высоких доз фосфатов (эквивалентных обменной емкости почв) при благоприятном pH среды приводит лишь к частичному (на 60—70%) переходу стронция в необменную форму. Ни увеличением дозы фосфата (например, в 2 раза против обменной емкости почвы), ни предварительным вытеснением стронция из ионо-

Таблица 9

Поглощение Sr^{90} растениями овса при внесении в подзолистую почву (pH6,2) растворимых соединений железа и фосфата калия

Вариант опыта	pH	Урожай на сосуд, *г*	Зерно					Солома				
			зола	Ca	K	Удельная активность без K-фона		зола	Ca	K	Удельная активность без K-фона	
			%			*расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухого вещества	% к контролю	%			*расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухого вещества	% к контролю
Контроль неактивный	6,2	6,2	3,3	0,22	0,4	7	—	6,4	0,53	1,65	19	—
Контроль активный	6,4	9,2	3,4	0,22	0,32	2920	100	—	0,53	2,5	6800	100
K_2HPO_4—100% по обменной емкости	7,4	11,1	5,8	0,072	0,87	31	1,06	16,3	0,175	5,7	124	1,8
K_2HPO_4—100%, $Fe(NO_3)_3$—25%	6,2	12,3	5,7	0,096	1,03	280	9,6	18,5	0,27	11,5	425	6,25
K_2HPO_4—100% по обменной емкости, $Fe(NO_3)_3$—25%, $CaCO_3$—15 *г*	7,2	9,5	4,1	0,19	1,08	347	11,8	18,1	0,36	8,8	788	11,6
K_2HPO_4—100%, $Fe(NO_3)_3$—25% $CaCl_2$—15 *г*	5,6	6,0	11,8	0,54	4,5	940	27,4	25,0	1,5	11,1	2158	31,7
K_2HPO_4—100%, Fe лимоннокислое 25%	7,4	11,2	4,8	0,167	0,75	41	1,4	16,3	0,14	5,3	57	0,84
K_2HPO_4—100%, Fe лимоннокислое 25% $CaCO_3$—15 *г*	7,5	11,3	4,5	0,13	0,77	63	2,6	15,0	0,18	8,0	73	1,07
K_2HPO_4—100%, Fe лимоннокислое 25%, $CaCl_2$—15 *г*	5,85	8,1	11,5	0,57	4,9	1250	42,8	25,2	1,04	12,5	2125	31,2

Таблица 10

Последействие фосфатных добавок на поглощение Sr^{90} *растениями овса из почв*

Почва	Вариант	Год после внесения добавки	Удельная активность, *расп/мин* на 1 *г* воздушно-сухого вещества	
			зерно	солома
Дерново-подзолистая среднесуглинистая	Контроль, 1 *мккюри*	Первый	3820	24400
	То же	Второй	2440	20650
	» »	Третий	4390	22180
	$K_3PO_4+CaCO_3$	Первый	780	2180
	То же	Второй	235	1400
	K_3PO_4	Третий	760	2040
	То же	Четвертый	610	1185
	$K_3PO_4+CaCl_2$	Четвертый	2050	9770
	K_2HPO_4	Первый	480	2200
	То же	Второй	360	1395
Чернозем, легкая глина	Контроль, 2 *мккюри*	Первый	1255	8560
	То же	Второй	910	7470
	K_3PO_4	Первый	180	450
	То же	Второй	120	310

обменного состояния, ни повышением pH почвенного раствора нам не удалось увеличить долю необменной формы стронция.

Однако при аналогичных условиях действие фосфатов на поглощение стронция растениями значительно сильнее: высокая концентрация в почвенном растворе ионов калия и натрия, тормозящих поступление щелочноземельных элементов, в сочетании с действием фосфатов в десятки раз уменьшает поступление стронция в растения. Действие фосфатов сохраняется в течение нескольких лет.

На подзолистых легко- и среднесуглинистых почвах с незначительной обменной емкостью — порядка 10—15 *мг·экв*/100 *г* почвы — достаточно внести 4—5 *т* фосфата калия или натрия на 1 *га*, чтобы уменьшить поступление Sr^{90} на 95—98% и более по сравнению с контрольными растениями. В полевых условиях может быть применен дешевый технический продукт Na_2HPO_4 и получен высокий урожай. Для почв с высокой обменной емкостью (30—32 *мг·экв*/100 *г* почвы) доза фосфата должна составлять 10—12 *т/га*, что практически неприемлемо, так как приводит к резкому ухудшению физических и химических условий, характерных для засоленных почв.

ВЫВОДЫ

1. С помощью радиохимических методик проведены исследования взаимодействия микроколичеств поглощенного почвой стронция с фосфатами щелочных металлов и аммония. Показано, что при внесении фосфатов в количестве, эквивалентном обменной емкости почвы, до 70% стронция, находившегося в ионообменном состоянии, при значениях pH порядка 6 и выше переходит в необменную форму. Понижение pH ведет к постепенному переходу стронция в раствор.

2. Показано, что присутствие в почве ионов водорода или трехвалентного металла (например, железа) способствует образованию необменной формы стронция; это позволяет считать, что реакции фосфат-иона с ионом стронция должно предшествовать вытеснение последнего из почвенного поглощающего комплекса. Этим может быть объяснена и необходимость внесения высокой дозы фосфатов щелочных металлов для образования максимального количества необменной формы стронция: двухвалентные катионы вытесняются из поглощенного состояния одновалентными катионами лишь при большом избытке последних в почвенном растворе.

3. Внесение в почву фосфатов щелочных металлов в количестве, эквивалентном обменной емкости почвы, ведет к резкому — в десятки раз — уменьшению поглощения растениями микроколичеств стронция. Этот эффект обусловлен сочетанием действия фосфатов с антагонистическим действием калия и натрия на поглощение растениями щелочноземельных металлов.

4. Внесение в почву фосфатов для уменьшения поглощения растениями радиостронция может оказаться полезным на подзолистых легко- и среднесуглинистых почвах с невысокой обменной емкостью (порядка 8—12 *мг·экв*/100 *г*). Необходимое количество фосфата на таких почвах составляет 4—5 *т/га*; физические свойства почвы при этом не ухудшаются и растения развиваются нормально. На почвах с высокой обменной емкостью (30—35 *мг·экв*/100 *г*) доза фосфата должна составлять 10—12 *т/га*, что приводит к созданию неблагоприятных физических и химических условий в почве.

ЛИТЕРАТУРА

Аскинази Д. Л. Фосфорный режим и известкование почв с кислой реакцией. М., Изд-во АН СССР, 1949.

Ван Везер Д. Р. Фосфор и его соединения. М., ИЛ, 1962.

Гулякин И. В., Юдинцева Е. В. Радиоактивные продукты деления в почве и растениях. М., Госатомиздат, 1962.

Зубарева И. Ф., Лю Чжун-вень. Сцинтилляторы для бета-счета на основе полистирола.— Приборы и техника эксперимента, 1963, № 5.

Клечковский В. М., Целищева Г. Н. Поглощение и изотопное вытеснение фосфат-ионов в почвах.— Почвоведение, 1955, № 9.
Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., Урбанюк А. П. Сорбция долгоживущих продуктов деления почвами и глинными минералами.— Радиохимия, 1961, № 3, вып. 2.
Мельникова М. К., Доценко Л. С., Зубарева И. Ф. и др. Радиоактивные выпадения и приемы борьбы с загрязнением ими почвы и растений.— Труды Научно-методического совещ. ученых соц. стран по применению изотопов и излучений в сельском хоз-ве. М., ВАСХНИЛ, 1961.
Мельникова М. К., Доценко Л. С., Куделя А. Д. Возможности уменьшения поглощения растениями радиоактивного стронция из почв. Докл. сов. почвоведов к VII Междунар. конгр. в США. М., Изд-во АН СССР, 1960.
Поляков Ю. А., Леонтьев А. М., Мельников Л. К. К вопросу о выпадении стронция-90 в средних широтах СССР.— Почвоведение, 1962, № 11.
Радиоактивные загрязнения внешней среды. Под ред. В. П. Шведова и С. И. Широкова. М., Госатомиздат, 1962.
Сабинин Д. А. Физиологические основы питания растений. М., Изд-во АН СССР, 1955.
Тимофеева Н. А., Титлянова А. А. Сорбция стронция-90 почвами.— Изв. АН СССР, серия биол., 1959а, № 1.
Тимофеева Н. А., Титлянова А. А. О подвижности соединений кобальта, стронция и цезия в почве.— Почвоведение, 1959б, № 3.
Целищева Г. Н. О действии фосфата калия на подвижность сорбированного почвой радиостронция.— Изв. Моск. с.-х. акад. им. К. А. Тимирязева, 1963, вып. 5.
Чухланцев В. Г., Алямовская К. В. О растворимости фосфатов щелочноземельных элементов.— Ж. неорг. химии, 1961, 6, вып. 2.

Ames L. L., McHenry J. R., Honstead J. F. The removal of Sr from wastes by a calcite-phosphate mechanism.— United Nat. Peaceful Uses of Atomic Energy, Proc. 2-nd Internat. Conf. Geneva, v. 18, 1958.
Bryant E. A. a. oth. Biological availability of Sr^{90} from atomic tests.— Science, 1960, s. **132**, № 3423.
Bryant F. J., Loutit F. R. S. The entry of Sr-90 into human bone.— Proc. Roy. Soc. B, 1964, **159**.
Collins W. R., Welford G. A., Morse R. S. Fall-out from nuclear tests.— Science, 1961, s. **134**, № 3484.
Fredriksson L. a. oth. Studies on soil-plant-animal interrelationships with respect to fission products.— United Nat. Peaceful Uses of Atomic Energy, Proc. 2-nd Internat. Conf. Geneva, v. 18, 1958.
Frere M. The solubility of some strontium phosphates.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1962, **26**, № 1.
Handbook of chemistry and physics. Ed. by Ch. D. Hodgman. Cleveland, Ohio, 1940.
Hardy E., Alexander L. T. Rainfall and deposition of Sr^{90} in Clallam county.— Science, 1962, s. **136**, № 3519.
Herbst W., Langendorff K., Philipp K., Sommermeyer K. Untersuchungen über die Radioaktivität der Vegetation.— Atomkernenergie, 1952, **2**.
Hvinden T., Lillegraven A. Cs^{137} and Sr^{90} in precipitation, soil and animals in Norway.— Nature, 1961, s. **192**, № 4808.
Krebs A. T. Radioactivity in man, beast and food.— Nature, 1962, **193**, № 4816.
Krey P., Bogen D., French E. Plutonium in man and his environment.— Nature, 1963, s. **195**.

Kulp M., Schulert A. R. Strontium-90 in man.— Science, 1962, s. **136**, № 3516.
Kuroda P. K., Hodges H. L., Moore H. E. Fallout from nuclear detonations of February and April 1960.— Science, 1961, s. **133**, № 3459.
Libby W. F. Beneficiation of soils contaminated with Sr^{90}. Beneficial effects of potassium.— Science, 1958, s. **128**, № 3332.
Martell E. A. Atmospheric aspects of Sr^{90} fall-out.— Science, 1959, s. **129**, № 3357.
Martell E. A. Iodine-131 fall-out from underground tests.— Science, 1964, s. **143**, № 3602.
Mattern F. C. M., Strackee L. Sr^{90} in unprocessed liquid milk in the Netherlands: uptake from soil and direct absorption by grass.— Nature, 1962, s. **193**, № 4816.
Moreno E. C., Brown R., Osborn F. Solubility of dicalcium phosphate dihydrate in aqueous systems.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1960, **24**, № 2.
Rhodes D. W. The effect of pH on the uptake of radioactive isotopes from solution by a soil.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1957, **21**.
Roberts Jr. J., Menzel R. G. Availability of exchangeable and non-exchangeable Sr^{90} to plants.— J. Agric. and Food Chem., 1961, **9**, № 2.
Romney E. M., Alexander G. V., Rhoads W. A., Larson K. H. Influence of Ca on plant uptake of Sr^{90} and stable Sr.— Soil Sci., 1959, s. **87**, № 3.
Russel S., Milbourn G. M. Rate of entry of radioactive Sr into plants from soil.— Nature, 1957, s. **180**, № 4581.
Schulz R. K., Overstreet R., Babcock K. L. On the soil chemistry of radiostrontium.— Hilgardia, 1958, **27**, № 13.
Schulz R. K., Moberg J. P., Overstreet R. Some experiments on the decontamination of soils, containing Sr^{90}.— Hilgardia. 1959, **28**, N 17.
Siegel O. Über den Gehalt der Böden der Bundesrepublik Deutschland an Sr^{90} and Ra^{226}.— Landwirtsch. Forsch., 1959, **12**, Sonderheft.
Walton A. Distribution in soils of radioactivity from weaponstests.— J. Geophys. Res., 1963, **68**.
Welford G A., Collins W. R. Fall-out in New York City during 1958.— Science, 1960, s. **131**, № 3415.

Глава III

ПОСТУПЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В РАСТЕНИЯ

РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ В ПОЧВАХ И ИХ ДОСТУПНОСТЬ РАСТЕНИЯМ

И. В. Гулякин, Е. В. Юдинцева

Для научного обоснования разработки приемов по уменьшению накопления радиоактивных изотопов в урожае большое значение имеет исследование поведения их в почве, поглощения растениями и факторов, определяющих переход радиоактивных изотопов из почвы в растения.

Из радиоактивных изотопов наиболее серьезную опасность представляют Sr^{90} и Cs^{137}. Одним из наиболее важных каналов, через которые радиоактивные изотопы включаются в пищевые цепочки, является почва — растение.

Исследованиями советских и зарубежных авторов установлено, что Sr^{90} отличается большой подвижностью при переходе из почвы в растение. Одним из существенных барьеров, препятствующих включению многих радиоактивных изотопов в биологический цикл, является почва, которая прочно их сорбирует, вследствие чего значительно снижается поступление в растения и накопление в урожае. В отличие от большинства продуктов деления Sr^{90}, будучи поглощен почвой в ионообменной форме, легко десорбируется катионами нейтральных солей (Гулякин, Юдинцева, 1962; Клечковский, Целищева, 1956; Клечковский и др., 1958). Поэтому он интенсивнее поступает в растения и в значительных количествах может накапливаться в хозяйственно ценной части урожая растений.

Cs^{137} в отличие от Sr^{90} прочнее сорбируется почвами (Гулякин, Юдинцева, 1962; Клечковский, Целищева, 1956; Клечковский и др., 1959; Титлянова, 1962). Cs^{137} также участвует в реакциях ионообменного поглощения, но, находясь в почве в микроколичествах, в значительной части переходит в необменную форму, труднее десорбируется из поглощенного состояния катионами нейтральных солей и поэтому сравнительно слабо поступает из

почвы в растения. В большинстве почв и глинистых минералов прочно сорбированного цезия оказывается больше, чем катионообменного (Титлянова, 1962; Schulz a. o., 1960).

Если из водного раствора Cs^{137} концентрируется растениями примерно на 2—3 порядка выше (Гулякин, Юдинцева, 1962), то коэффициент концентрации Cs^{137} растениями из почвы обычно <1. Однако в определенных условиях поглощение Cs^{137} из почвы может увеличиваться. Из почвы, насыщенной водой, Cs^{137} поступает значительно интенсивнее, чем из почвы с меньшей влажностью (Pendleton, Uhler, 1960). Японские авторы (Tensho, Kiyoshi a. o., 1961) показали, что на затопляемых рисовых полях содержание Cs^{137} в урожае выше, чем на суходольных полях.

В последнее время установлено (Гулякин, Юдинцева, 1962; Nishita a. o., 1960), что добавление стабильного цезия в почву значительно усиливает поступление Cs^{137} в растения. Даже при небольшом увеличении количества стабильного цезия в почве накопление Cs^{137} в урожае может сильно повышаться и опасность от него возрастать.

В природной обстановке могут быть условия, как благоприятствующие поступлению радиоактивных изотопов в растения, так и снижающие их содержание в сельскохозяйственной продукции. Кроме внешних факторов, содержание продуктов деления в растительной продукции обусловливается биологическими особенностями растения, физико-химическими свойствами радиоактивных изотопов, концентрацией их во внешней среде и другими условиями.

Изучение сложных процессов взаимовлияния и взаимообусловленности различных внутренних факторов и условий внешней среды, с точки зрения перехода радиоактивных изотопов, особенно Sr^{90} и Cs^{137} из почвы в растения, позволяет ближе подойти к научному обоснованию возможных агротехнических, агрохимических и биологических приемов воздействия на процессы накопления продуктов деления в растениях.

Исследование поведения радиоактивных изотопов в системе почва — растение имеет большое значение и в другом аспекте. Многие представители группы продуктов деления тяжелых ядер — радиоактивные изотопы так называемых редких и рассеянных химических элементов, которые в микроколичествах содержатся в растениях и животных. Изучение закономерностей поведения редких и рассеянных элементов в почвах, процессов накопления в растениях и распределения в растительном организме при помощи их радиоактивных изотопов играет важную роль в познании возможной роли этих элементов в жизнедеятельности растений.

В настоящее время в литературе имеется много данных по изучению закономерностей поведения радиоактивных изотопов в почвах, поступления их в растения и влияния различных условий

и факторов на переход их из почвы в растения. В ряде работ показано, что накопление Sr^{90} в растениях находится в обратной зависимости от концентрации кальция в почве (Фредриксон и др., 1958; Romney и др., 1961). Однако за известным пределом насыщения почвы кальцием добавление его в почву практически не влияет на поступление Sr^{90} в растения (Фредриксон и др., 1958). На интенсивность поглощения Sr^{90} растениями из почвы оказывают влияние фосфаты, карбонаты, сульфаты и гидраты окиси калия (Гулякин, Юдинцева, 1963; Мельникова и др., 1961; Ширшова, 1962; Юдинцева, Левина, 1963). Накопление Cs^{137} в растениях обусловливается содержанием калия в почвах: чем выше содержание калия в почве, тем меньше цезия поступает в растения (Гулякин, Юдинцева, 1962; Ширшова, 1962; Юдинцева, 1963; Nishita a. o., 1960).

Исследование закономерностей поступления в растения радиоактивных изотопов и распределения в растительном организме проведено нами в ряде опытов с водными, песчаными и почвенными культурами. Во всех опытах, проведенных с этой целью, при изучении поглощения радиоизотопов растениями дозы радиоактивных веществ применялись такие, которые не оказывали заметного отрицательного влияния на рост и урожай растений. Следовательно, вопросы поступления радиоактивных продуктов деления исследовались на нормально развивающихся растениях.

В отношении поглощения радиоактивных изотопов растениями, накопления их в урожае и распределения по отдельным органам растительного организма обнаруживаются как общие закономерности, так и определенные различия в поглощении растениями разных изотопов. Различное поступление в растения радиоактивных изотопов прежде всего обусловливается свойствами этих элементов, а также условиями внешней среды и особенностями растений.

Sr^{90} и Cs^{137} в условиях водных и песчаных культур поступают в растения интенсивнее и в большем количестве накапливаются в надземных органах, чем другие продукты деления. Коэффициент концентрации Sr^{90} и Cs^{137} в урожае растений в отдельных случаях превышает на два порядка их концентрацию в питательной среде, тогда как коэффициент концентрации Ce^{144}, Ru^{106}, Zr^{95} и Nb^{95} в большинстве случаев значительно <1.

Относительное накопление Sr^{90} в надземных органах растений достигает 90%, а Cs^{137} соответственно 60% общего содержания в растении (табл. 1).

Такие радиоактивные изотопы, как Co^{60}, Y^{91}, Ce^{144}, Ru^{106}, Zr^{95}, Nb^{95}, поступают в надземные органы растений очень слабо, концентрируются преимущественно в корневой системе (более 90% общего содержания) и очень небольшое количество их накапливается в семенах растений.

Таблица 1

Распределение радиоактивных изотопов по органам пшеницы в стадию молочной спелости (водная культура)

Изотоп	Надземная часть	Корни	Листья	Стебли	Колосья без зерна	Зерно
	% от общего содержания в растении		% от содержания в надземной части растения			
Sr^{90}	80,68	19,32	35,89	53,35	6,75	4,01
Cs^{137}	59,14	40,86	27,43	49,87	17,95	4,75
Ru^{106}	0,03	99,97	45,46	45,46	9,08	0
Ce^{144}	0,79	99,21	33,33	45,87	16,64	4,16
Y^{91}	0,55	99,45	41,86	39,54	18,60	0
Zr^{95}	0,08	99,92	23,26	69,77	4,64	2,33
Nb^{95}	3,84	96,16	25,00	75,00	0	0
Co^{60}	8,92	91,08	4,27	66,21	16,70	12,82

Несмотря на резкое различие радиоактивных изотопов в отношении поглощения их растениями и распределения между корневой системой и надземной частью растения, при передвижении их по различным органам надземной части сохраняется общая закономерность. Все указанные радиоактивные изотопы, поступившие в наземную часть растения, концентрируются главным образом в вегетативных органах и значительно меньше в зерне. Исключение представляет Cs^{137} (Гулякин, Юдинцева, 1962), относительное содержание которого в семенах достигает 10% и выше общего количества его в надземной части растения.

Общей для радиоактивных продуктов деления и Co^{60} является динамика их накопления в урожае растений. Накопление радиоактивных изотопов в растениях в течение всего вегетационного периода повышается с нарастанием надземной массы растений (табл. 2). Содержание же продуктов деления и Co^{60} на единицу вещества снижается по мере увеличения органической массы растений. Отмеченная закономерность наблюдалась у разных растений: пшеницы, гороха, овса, фасоли в опытах, проведенных в условиях водных, песчаных и почвенных культур. Поэтому при использовании в корм молодых растений, выращенных на загрязненной почве, в ряде случаев в организм животных будет переходить больше Sr^{90} и Cs^{137}, чем с кормом из созревших растений.

Следует отметить, что в отношении накопления общего количества радиоактивных продуктов деления и их содержания на единицу сухого вещества в процессе роста растений обнаруживается примерно такая же закономерность, как у азота, фосфора, калия и других биологически важных элементов.

Таблица 2

Динамика накопления радиоактивных изотопов в надземной массе пшеницы (тыс. *имп/мин*, водные культуры)

Радиоактивный изотоп	На одно растение			На 1 *г* сухого вещества		
	25.VI	16.VII	созревшие растения	25.VI	16.VII	созревшие растения
Sr^{90}	115,2	209,0	610,20	350,7	220,0	125,0
Cs^{137}	249,0	1259,2	2007,20	802,9	1354,0	425,3
Ru^{106}	0,3	0,3	1,50	1,0	0,30	0,28
Ce^{144}	1,9	1,8	5,10	5,0	2,30	1,00
Y^{91}	4,3	3,5	4,50	12,4	3,30	1,00
Zr^{95}	0,1	0,1	0,90	0,30	0,15	0,17
Nb^{95}	0,1	0,2	0,66	0,2	0,27	0,13
Co^{60}	23,4	52,1	73,70	68,0	25,50	14,50

Интенсивность поглощения радиоактивных продуктов деления растениями зависит в значительной степени и от биологических особенностей самого растения. Бобовые растения, содержащие больше кальция, при прочих равных условиях накапливают и больше Sr^{90}, чем злаковые культуры. Растения, которые содержат повышенное количество калия, поглощают значительно больше Cs^{137}.

В связи с поглощением и закреплением в почве продуктов деления поступление их в растение из почвы значительно снижается по сравнению с поступлением из водного раствора. Особенно резкое различие в этом отношении наблюдается в случае Cs^{137} (табл. 3). Разница в поступлении Sr^{90} из почвы и водного раствора значительно меньше, чем в поступлении Cs^{137}. Объясняется это главным образом тем, что радиоактивные изотопы стронция сорбируются почвой в ионообменной форме и сравнительно легко десорбируются катионами нейтральных солей, чем и обусловливается сравнительно высокое его поступление из почвы.

Радиоактивный цезий при поглощении почвой частично подвергается процессу фиксации, т. е. закреплению в необменном состоянии, в котором он становится недоступным растениям. Это является одной из основных причин различия в поступлении радиоактивного цезия из почвы и из водного раствора по сравнению с радиоактивным изотопом стронция. Такие радиоактивные изотопы, как Zr^{95} и Ru^{106} имеют иную природу поглощения почвой, отличную от ионообменной реакции. Они прочно закрепляются при поглощении почвой и слабо или почти не вытесняются из сорбированного состояния растворами нейтральных солей.

Все почвы сорбируют радиоактивные продукты деления, но

Таблица 3

Содержание продуктов деления в урожае пшеницы
(*мккюри* на 1 *г* сухого вещества)

Радиоактивный изотоп	Дозы, *мккюри* на 1 *кг* почвы или на 1 *л* раствора	В соломе		В зерне	
		из почвы	из воды	из почвы	из воды
Sr^{90}	0,05	10,7	416,2	0,7	17,7
Cs^{137}	0,05	1,4	947,3	0,1	132,3
Ru^{106}	0,05	2,0	20,5	0	0,5
Zr^{95}	0,05	0,2	20,6	0	1,2
Ce^{141}, Ce^{144}	0,50	13,2	586,9	0,8	6,6
Cs^{134}	0,50	14,1	22135,3	1,0	Нет зерна

прочность закрепления их на разных почвах неодинакова. Свойства почвы: минералогический и механический состав, реакция, емкость поглощения, содержание гумуса, состав поглощенных оснований и ряд других показателей, оказывают значительное влияние на поглощение продуктов деления и на прочность их закрепления в почве и тем самым на поступление радиоактивных изотопов в растения и на накопление в урожае.

Почвы черноземной зоны, обладающие высоким содержанием обменного кальция, перегноя, большой емкостью поглощения и низкой концентрацией водородных ионов, отличаются и наиболее высокой способностью (по сравнению с подзолистыми почвами) закреплять в поглощенном состоянии радиоактивные изотопы. Лабораторные исследования, проведенные на двух дерново-подзолистых почвах на смеси песка с 10% тяжелого суглинка и на черноземе (табл. 4), показали, что чернозем более прочно закрепляет Sr^{90} и Cs^{137}, чем дерново-подзолистые почвы.

Таблица 4

Сорбция радиоактивных изотопов почвами и десорбция их из почв

Почва	Поглощено, % от внесенного		Вытеснено, % от поглощенного			
			Sr^{90}		Cs^{137}	
	Sr^{90}	Cs^{137}	$CaCl_2$	KCl	$CaCl_2$	KCl
Песок+10% тяжелого суглинка	82,0	95,5	81,4	73,8	4,1	64,3
Дерново-подзолистая:						
среднесуглинистая	81,8	99,0	100	88,3	1,8	48,5
тяжелосуглинистая	91,6	99,2	74,0	65,5	1,3	29,6
Чернозем	94,7	97,2	59,3	48,8	1,0	19,6

С данными почвами в течение ряда лет были проведены вегетационные опыты по изучению поступления продуктов деления в растения. Результаты проведенных исследований показали (табл. 5), что радиоактивные изотопы более интенсивно поглощаются из дерново-подзолистых почв и значительно слабее из чернозема.

Таблица 5

Коэффициент концентрации Sr^{90} и Cs^{137} растениями

Почва	Sr^{90}		Cs^{137}	
	горох	овес	горох	овес
Песок+10% тяжелого суглинка	46,5	15,6	0,20	0,28
Дерново-подзолистая:				
супесчаная	40,0	10,3	0,13	0,06
среднесуглинистая	24,2	7,7	0,11	0,11
тяжелосуглинистая	8,8	3,2	0,06	0,04
Чернозем	1,8	0,5	0,05	0,08

В этих опытах дозы радиоактивных изотопов на дерново-подзолистых почвах и черноземе несколько различались. Поэтому в данном случае сравнение интенсивности поступления продуктов деления из разных почв нами проведено по коэффициенту концентрации, т. е. содержанию радиоактивных изотопов в единице веса сухой массы надземных органов растений к содержанию в единице веса почвы.

Sr^{90} в растениях концентрируется в большем количестве, чем его содержится в почве. Более высокий коэффициент концентрации Sr^{90} наблюдается на дерново-подзолистой супесчаной почве и самый низкий — на черноземе.

Содержание Cs^{137} на единицу урожая получилось значительно меньше, чем было внесено его на единицу веса почвы. Коэффициент концентрации Cs^{137} в урожае растений на самой легкой дерново-подзолистой супесчаной почве не превышает 0,13, а на черноземе составляет только 0,05.

С течением времени поступление Sr^{90} и смеси продуктов деления снижается. Коэффициент концентрации продуктов деления, за исключением Cs^{137}, растениями на третий и четвертый год опыта заметно уменьшался по сравнению с первым годом. Как показывают наши исследования и работы некоторых других авторов, это обусловлено в основном тем, что поглощенные продукты деления со временем более прочно закрепляются почвой. Накопление Sr^{90} в урожае растений происходит в значительно больших количествах на дерново-подзолистых почвах, чем на черноземе. В пределах дерново-подзолистых почв этот изотоп больше концентрируется растениями на легких супесчаных почвах и значительно меньше — на тяжелых суглинистых почвах.

Аналогичная закономерность в отношении резкого различия между поступлением радиоактивных изотопов в растения из черноземов и дерново-подзолистых почв наблюдалась со Sr^{90} и в ряде других опытов. Накопление Sr^{90} в урожае пшеницы и гороха (Гулякин, Юдинцева, 1962) на разных почвенных типах и торфе увеличивается в следующем порядке: чернозем, торф, солонец, серозем, дерново-подзолистая среднесуглинистая и дерново-подзолистая супесчаная почва. По прочности закрепления поглощенного стронция эти почвы располагаются в обратном порядке: дерново-подзолистая супесчаная, дерново-подзолистая суглинистая, серозем, солонец, торф, чернозем, т. е. чем сильнее при прочих равных условиях десорбируется из почвы поглощенный Sr^{90}, тем интенсивнее он поступает в растения и в большем количестве накапливается в урожае.

В опытах с проростками ржи нами исследовалось поглощение растениями Sr^{90} из различных почв. Некоторые агрохимические показатели этих почв приведены в табл. 6. По кислотности, емкости поглощения, содержанию кальция и органического вещества почвы существенно различаются.

Таблица 6

Агрохимические показатели почв

Почва	Место взятия образца	pH солевой вытяжки	Емкость поглощения	Обменный кальций	Гумус по Тюрину, %
			мг·экв/100 *г* почвы		
Дерново-подзолистая:					
супесчаная	Соликамское оп. поле . . .	4,1	7,1	3,11	0,83
среднесуглинистая	Полевая оп. ст. ТСХА . .	4,9	10,1	5,86	2,69
тяжелосуглинистая	Совхоз «Битцы» Московской обл.	4,9	12,5	8,69	1,78
Серозем	Восточная часть Апшеронского п-ва	8,1	14,7	8,23	1,38
	Западная часть Апшеронского п-ва	7,6	32,2	10,20	1,76
	Ак-Кавакская оп. ст. . . .	7,5	18,6	9,82	1,16
Серозем солонцеватый	АзССР	7,2	24,6	11,18	0,79
Каштановая	АзССР	7,1	22,4	11,65	4,70
Краснозем	Батуми	4,0	29,9	8,69	1,43
	Район Института чая и субтропических культур . . .	3,7	6,3	3,31	—
Желтозем	Астаринский район АзССР	5,0	28,1	15,45	3,61
Чернозем	Мироновская оп. ст. . . .	5,8	29,0	15,12	5,01
	Гораковское оп. поле . . .	6,0	50,0	32,93	6,28
	Каменная степь	5,8	55,9	34,54	8,66

Таблица 7

Содержание Sr^{90} *в проростках ржи*
(доза 0,1 *мккюри* на 150 *г* почвы)

Почва	Место взятия образца	Sr^{90} в *мккюри*		Sr^{90} *мккюри/г* кальция	Поглощено проростками, % от внесенного
		на 1 *г* сухого вещества	в 50 проростках		
Дерново-подзолистая:					
супесчаная	Соликамское оп. поле	81,2	54,8	14,5	5,48
среднесуглинистая	Полевая оп. ст. ТСХА	53,8	41,2	4,8	4,12
тяжелосуглинистая	Совхоз «Битцы» Московской обл. . . .	37,6	33,4	3,2	3,34
Серозем	Восточная часть Апшеронского п-ва . . .	27,3	21,4	2,7	2,14
	Западная часть Апшеронского п-ва . . .	14,0	9,6	1,4	0,96
	Ак-Кавакская оп. ст.	13,0	11,5	1,4	1,15
Серозем солонцеватый	АзССР	8,0	3,6	0,8	0,36
Каштановая	АзССР	6,0	3,8	0,8	0,38
Краснозем	Батуми	6,2	2,4	0,6	0,24
	Район Института чая и субтропических культур	25,7	13,7	4,0	1,37
Желтозем	Астаринский р-н АзССР	7,0	7,4	1,1	0,74
Чернозем	Мироновская оп. станция	7,5	5,1	0,7	0,51
	Граковское оп. поле	5,2	3,8	0,5	0,38
	Каменная степь . . .	4,0	2,9	0,3	0,29

Наблюдается существенная разница при прочих равных условиях в поглощении радиоактивного стронция из почв проростками ржи (табл. 7). Содержание Sr^{90} в проростках ржи на различных почвах колеблется от 0,24 до 5,48% внесенного в почву количества. Наибольшее поступление Sr^{90} в растения наблюдается на дерново-подзолистых почвах и наименьшее — на черноземе. На дерново-подзолистых почвах в проростках ржи накапливается примерно на порядок больше Sr^{90}, чем на черноземе.

Меньше всего Sr^{90} растения поглощают из мощных черноземов, солонцеватых сероземов и каштановых почв. Однако в пределах одного и того же типа почв в зависимости от механического состава и некоторых агрохимических свойств растения накапливают различное количество Sr^{90}. Разница в поступлении Sr^{90}

в проростки ржи наблюдается и на дерново-подзолистых почвах, что в основном обусловлено механическим составом. Содержание Sr^{90} в проростках ржи на красноземе Института чая и субтропических культур было примерно в 4 раза выше, чем на батумском красноземе, что, очевидно, обусловлено различием в емкости поглощения этих почв. Аналогичное явление наблюдалось для серозема из восточной и западной части Апшеронского п-ва. Серозем восточной части характеризуется более низкой емкостью поглощения (см. табл. 6), чем серозем западной части, и поступление Sr^{90} в проростки ржи более высокое было из почвы восточной части.

Сопоставление агрохимических свойств почв (см. табл. 6) и содержания Sr^{90} в растениях (см. табл. 7) показывает зависимость между емкостью поглощения, содержанием обменного кальция в почвах и накоплением Sr^{90} в растениях, а именно поглощение Sr^{90} растениями из почв повышается с уменьшением емкости поглощения и содержания обменного кальция. Следовательно, накопление Sr^{90} в растениях может сильно различаться не только для почв разных типов, но и для почв в пределах одного и того же типа. Почвы различных типов в отношении уменьшения поступления из них Sr^{90} в проростки ржи можно расположить в следующем порядке: дерново-подзолистые, сероземы, желтоземы, красноземы, каштановые и черноземы. Однако в зависимости от агрохимических свойств, механического состава почвы и других показателей этот порядок может изменяться.

При известковании кислых почв, внесении органических, минеральных удобрений, различных химических соединений изменяются свойства почв, в результате чего может изменяться прочность закрепления радиоактивных изотопов в почвах и доступность их растениям.

В опытах, проведенных в течение трех лет с различными сельскохозяйственными растениями на дерново-подзолистой среднесуглинистой почве, известь и перегной значительно снижали поглощение растениями продуктов деления. Эта почва имела pH солевой вытяжки 4,5; гидролитическую кислотность 3,78 *мг · экв*, сумму поглощенных оснований 3,05 *мг · экв* и подвижного алюминия 10,1 *мг*/100 *г* почвы. Известь вносили из расчета 1,5 дозы по гидролитической кислотности и перегноя 1 *кг* на сосуд объемом 7 *кг* почвы. Применяемые дозы Sr^{89}, Sr^{90}, Ce^{144}, Ru^{106} и смеси продуктов деления, в которой большую часть составлял Sr^{90}, не оказывали отрицательного влияния на рост и урожай растений как в первый год проведения опытов, так и в последующие два года.

Поступление радиоактивных продуктов деления в растения пшеницы и гороха снижалось при внесении в почву извести или перегноя, особенно при их совместном внесении (табл. 8). Поступление рутения в растения на фоне извести и органического

вещества снизилось примерно в 14 раз, а церия более чем в 50 раз. В меньшей степени снизилось поглощение растениями Sr^{90}. При совместном внесении извести и перегноя поступление стронция уменьшалось примерно в 2,5—3 раза.

Таблица 8

Содержание Sr^{90} *в растениях*
(тыс. *имп/мин* на 1 *г* сухого вещества)

Растение	Почва			
	без извести и перегноя	+ известь	+ перегной	+ известь, + перегной
Пшеница 1-й год				
солома	373,8	303,8	170,0	155,9
зерно	14,9	17,8	12,9	8,8
Горох, 1-й год				
солома	2570,5	1490,9	833,8	862,5
зерно	34,2	13,1	10,7	6,9
Овес, 2-й год				
солома	259,9	304,3	171,3	187,2
зерно	17,8	15,5	9,3	6,7
Вика, 2-й год				
солома	619,4	400,2	371,5	268,2
зерно	32,6	17,5	18,1	12,3
Кукуруза, 3-й год				
листья	281,0	242,7	173,6	140,3
стебли	38,0	25,4	22,8	13,9
зерно	1,1	1,7	0,7	0,2

Отмеченная закономерность влияния извести и перегноя на поступление продуктов деления в растения наблюдалась в течение всего периода вегетации и сохранилась до созревания растений. Известь и перегной при совместном внесении в почву уменьшили содержание Sr^{90} в соломе пшеницы в 2,4 раза и гороха в 3 раза, а в зерне соответственно в 1,7 и 5 раз. При внесении в почву извести и перегноя радиоактивные изотопы церия и рутения в зерне растений практически не обнаружены.

На второй год изучалось последействие извести и перегноя на поступление продуктов деления в растения вики и овса и на третий год — на поступление в растения кукурузы. Аналогично опытам с пшеницей и горохом под влиянием извести и перегноя значительно снижалось накопление продуктов деления в урожае овса и вики. Влияние последействия извести и перегноя на

поступление в растения продуктов деления сказывалось и на третий год после внесения в почву. При совместном внесении извести и перегноя в почву содержание Sr^{90} в растениях кукурузы через месяц после всходов было в 2,5 раза, рутения в 6 раз и церия в 35 раз меньше, чем в растениях, которые выращивались на почве без внесения извести и перегноя.

Аналогичные данные были получены и в других опытах (Гулякин, Юдинцева, 1962), где известь вносили в дерново-подзолистую среднесуглинистую почву в количестве 0,5 и 2 дозы по гидролитической кислотности. Более слабое поступление Sr^{90} в растения наблюдалось при высокой дозе извести. В созревших растениях повышенная доза извести снизила содержание Sr^{90} в соломе и зерне пшеницы, а также в зерне гороха почти в 3 раза и примерно в 1,5 раза в соломе гороха.

Таблица 9

Десорбция радиоактивных изотопов из почвы
(Процент от поглощенного количества)

Схема опыта	Sr^{90}		Ce^{144}	
	1 н. $CaCl_2$	1 н. KCl	1 н. $CaCl_2$	1 н. KCl
Почва, без извести и перегноя	75,0	56,4	62,8	17,4
Почва + известь	29,5	34,3	0,3	0
Почва + перегной	37,5	34,0	10,5	0
Почва + известь + перегной	19,5	20,2	0	0

Специальные лабораторные исследования показали (табл. 9), что под влиянием извести и перегноя сильно повышается прочность сорбции радиоактивных изотопов почвой, в результате чего они слабее вытесняются из поглощенного состояния. Это является одной из причин снижения поступления продуктов деления в растения и накопления их в урожае.

Кроме того, при внесении в почву извести может проявляться антагонистическое действие кальция на поступление стронция в растения. В краткосрочных опытах с проростками растений повышение концентрации кальция в питательном растворе значительно уменьшало поглощение Sr^{90} растениями.

Однако внесение извести в почву повышает прочность закрепления радиоактивных изотопов почвой и уменьшает их доступность растениям в основном только на кислых почвах. На почвах слабокислых или нейтральных соединения кальция оказывают слабое влияние на поглощение радиоактивного стронция в растения.

Для изучения сравнительного влияния различных соединений кальция и аналогичных соединений калия и натрия проводили опыты с ячменем и горохом на двух дерново-подзолистых почвах

(учхозов «Дубки» и «Ферма» Тимирязевской академии), различающихся по кислотности и содержанию обменного кальция. У дубковской почвы pH солевой 4,6; $H_{гидр}$ 4,1 *мг · экв*/100 *г* почвы; $Ca_{обм}$ 0,098%; у фермской pH=6,2; $H_{гидр}$ 1,54 *мг · экв*/100 *г* почвы и $Ca_{обм}$ 0,140%.

В табл. 10 приведены результаты определения содержания Sr^{90} в абсолютном выражении и по отношению к кальцию в урожае гороха, которые, по существу, отражают общую закономерность поглощения Sr^{90} из почв в зависимости от добавок различных соединений кальция, калия и натрия, наблюдающуюся в течение всего вегетационного периода.

Таблица 10

Содержание Sr^{90} *в урожае гороха*

Схема опыта	На дубковской почве				На фермской почве			
	Sr^{90}, *нкюри* на 1 *г* сухого вещества		Отношение Sr^{90}/Ca, млн. стр. ед.		Sr^{90}, *нкюри* на 1 *г* сухого вещества		Отношение Sr^{90}/Ca, млн. стр. ед.	
	солома	зерно	солома	зерно	солома	зерно	солома	зерно
Почва без добавок (контроль)	912,5	15,9	63,8	20,4	335,6	11,1	19,9	14,3
Почва + $Ca(OH)_2$	450,1	9,7	21,9	11,5	372,5	8,7	17,6	11,2
Почва + $CaCO_3$	490,8	9,1	27,3	10,4	342,6	7,3	16,8	8,9
Почва + $CaCl_2$	597,2	—	15,2	—	561,9	28,0	18,2	—
Почва + $CaSO_4$	396,8	8,5	24,1	8,4	397,9	9,6	23,6	12,8
Почва + $Ca_3(PO_4)_2$	592,7	12,6	33,9	15,7	523,8	10,6	25,7	11,2
Почва + KOH	232,4	10,5	32,7	15,7	253,4	6,4	23,9	7,6
Почва + K_2CO_3	301,9	12,9	44,4	8,6	255,7	9,0	21,3	14,1
Почва + KCl	725,4	—	45,1	—	472,6	13,0	29,5	17,3
Почва + K_3PO_4	197,7	12,7	37,3	20,8	270,5	6,8	27,3	12,1
Почва + NaOH	389,5	10,1	43,3	16,6	358,2	8,7	24,4	11,6
Почва + Na_2CO_3	632,2	19,1	45,5	24,5	369,3	9,8	26,6	13,3
Почва + NaCl	916,2	47,9	45,8	19,2	384,4	15,6	19,2	16,1
Почва + Na_3PO_4	286,3	10,3	31,8	16,6	311,2	15,8	23,6	21,1

Результаты исследований показывают, что при внесении в кислую почву карбоната, сульфата и гидрата окиси кальция сильно уменьшается как абсолютное содержание Sr^{90} в урожае растений, так и отношение стронция и кальция в стронциевых единицах. Причем в результате повышенного накопления кальция в растениях количество стронциевых единиц под влиянием различных соединений кальция снижается в большей мере, чем абсолютное накопление Sr^{90}. На фермской почве (со слабокислой реакцией) происходит незначительное уменьшение содержания Sr^{90} под влиянием соединений кальция.

Соединения калия и натрия (гидраты окиси, карбонаты и фосфаты) резко уменьшают накопление Sr^{90} в урожае растений как на кислой, так и на слабокислой почве, но в значительно меньшей мере снижают количество стронциевых единиц в растениях. Это происходит потому, что наряду с уменьшением поступления Sr^{90} в растения соединения калия и натрия сильно снижают и содержание кальция в растениях. Если содержание Sr^{90} в урожае выражать по отношению к кальцию в стронциевых единицах, то разница между вариантами с добавками соединений калия и натрия и без внесения этих соединений становится меньше. Поэтому соединения калия и натрия целесообразно применять на слабокислых и нейтральных почвах, на которых соединения кальция неэффективны. На кислых почвах следует применять соединения кальция, которые не только снижают накопление Sr^{90} в растениях, но и значительно повышают содержание кальция, в результате чего количество стронциевых единиц в урожае снижается еще в большей степени, чем абсолютное содержание Sr^{90}.

Следует отметить, что внесение органических и минеральных удобрений и различных химических соединений в основном более сильно влияет на процессы поглощения радиоактивных изотопов растениями из почв и слабее — на поведение радиоизотопов в почвах, в частности на прочность закрепления их почвами. При добавлении в почву различных удобрений и химических соединений изменяется соотношение катионов и анионов в почвенном растворе, проявляется антагонистическое действие определенных катионов, в результате чего может сильно изменяться поступление радиоактивных изотопов в растения.

Для выяснения влияния систематического применения удобрений на поведение радиоактивных изотопов в почве и на доступность их растениям были проведены исследования на почве, на которой в течение 45 лет вносились различные удобрения по схеме 0, N, P, K, NP, NK, PK, NPK, NPK+навоз. Применение азотных удобрений, одних и в комбинации с другими увеличило кислотность, содержание подвижного алюминия и снизило содержание поглощенных оснований в почве. При внесении навоза уменьшилась кислотность почвы, снизилось содержание в ней подвижного алюминия и повысилось количество поглощенных оснований.

Результаты лабораторных исследований показали, что длительное применение удобрений сравнительно слабо влияет на поглощение радиоактивных изотопов почвой, но заметно изменяет прочность их закрепления (табл. 11). Так, поглощенный почвой Sr^{90} слабее всего вытесняется в том случае, если в почву длительное время вносился навоз совместно с минеральными удобрениями. Поглощенный почвой Cs^{137} почти совсем не вытесняется хлористым кальцием из почвы независимо от вносивших-

Таблица 11

Вытеснение радиоактивных изотопов нейтральными солями из почв
(% от поглощенного количества)

Удобрение	Sr^{90}		Cs^{137}		Ce^{144}		Co^{60}	
	$CaCl_2$	KCl	$CaCl_2$	KCl	$CaCl_2$	KCl	$CaCl_2$	KCl
Контроль	91,7	88,6	1,2	59,2	30,8	4,7	6,9	32,4
N	91,5	98,7	0,9	45,4	34,7	9,3	16,2	55,3
P	90,4	94,2	1,0	56,6	31,8	4,9	10,2	20,4
K	91,5	88,1	0	71,5	32,1	6,9	6,2	20,6
NP	82,9	94,0	1,2	56,5	32,4	10,0	19,9	48,1
NK	86,1	88,7	1,8	60,8	33,0	9,0	19,7	52,2
PK	86,3	87,1	0	62,9	31,9	4,9	7,2	20,1
NPK	84,1	95,4	0	52,2	30,4	2,7	9,2	35,8
NPK + навоз	62,5	62,9	0	44,2	11,5	0	2,0	15,7

ся удобрений, однако этот изотоп интенсивно вытесняется из почвы раствором хлористого калия. Более слабая десорбция поглощенного Cs^{137} и особенно Ce^{144} из почвы наблюдалась в случае внесения навоза совместно с минеральными удобрениями. При длительном применении азотных удобрений снижается прочность закрепления Co^{60} почвой.

Поступление радиоактивных изотопов в растения из этих почв изучалось в течение ряда лет в вегетационном опыте с овсом. Длительное применение удобрений оказывало значительное влияние на поступление радиоактивных изотопов в растения (табл. 12).

Результаты исследований показывают, что фосфорные и калийные удобрения снижают накопление Sr^{90} и Ce^{144} в урожае

Таблица 12

Содержание радиоактивных изотопов в урожае овса
(*нкюри* на 1 *г* сухого вещества)

Удобрение	Sr^{90}		Cs^{137}		Ce^{144}		Co^{60}	
	солома	зерно	солома	зерно	солома	зерно	солома	зерно
Контроль	5445,5	622,0	192,2	62,2	32,3	0,3	173	21
N	4137,5	512,5	140,7	49,3	34,3	0	495	60
P	4465,5	284,0	132,2	37,9	25,7	0	114	19
K	4293,5	615,5	10,0	2,9	35,7	0	152	45
NP	4792,5	418,5	82,1	22,9	45,7	0	468	131
NK	4319,0	527,5	16,4	2,1	54,2	0	1007	179
PK	2885,5	323,5	16,4	6,4	21,4	0	162	30
NPK	3615,0	267,0	21,4	4,3	21,4	0	191	18
NPK + навоз	1140,0	158,0	47,2	18,6	4,2	0	11	3

овса. Калийные удобрения уменьшают поглощение Cs^{137} растениями. Азотные удобрения увеличивают содержание Co^{60} в урожае овса. Наиболее сильное уменьшение Sr^{90} и других радиоактивных изотопов происходит в результате применения навоза. Очевидно, кроме навоза, в данном случае имеет значение известкование почвы, хотя со времени внесения извести в почву этой делянки прошло 19 лет.

Систематическое применение удобрений, особенно навоза, на фоне ранее внесенной извести, повысило прочность сорбции почвой радиоактивных изотопов. Это одна из причин, обусловливавших снижение поступления их в растения. Однако на уменьшение накопления Sr^{90} и Cs^{137} в урожае овса удобрения влияли сильнее, чем на прочность закрепления этих радиоизотопов почвой. При совместном внесении минеральных удобрений с навозом содержание Sr^{90} в соломе в первый год опыта было в 5 раз, а в зерне в 4 раза меньше, чем в контрольных растениях. Заметно уменьшилось содержание Sr^{90}, особенно в зерне, при внесении фосфорных удобрений.

Совместное внесение навоза с минеральными удобрениями снижало и содержание Co^{60} в урожае овса. Применение азотных удобрений и азота в парных комбинациях усиливало поглощение Co^{60} растениями. Данные по прочности закрепления кобальта (см. табл. 11) также показали, что сильнее всего Co^{60} вытесняется растворами нейтральных солей из почвы, в которую был внесен один азот или азот в парных комбинациях.

Содержание Cs^{137} в урожае овса особенно резко уменьшилось при внесении только калийных удобрений и в комбинации их с с другими удобрениями. Под влиянием калия накопление на единицу сухого вещества соломы и зерна снизилось в 20 раз по сравнению с растениями контрольного варианта без удобрений. Значительное снижение содержания Cs^{137} в урожае овса наблюдается также при длительном применении парных и тройных комбинаций с калийными удобрениями.

Аналогичная закономерность резкого уменьшения поступления Cs^{137} в растения установлена нами (Гулякин, Юдинцева, 1962; Юдинцева, 1963) в ряде других опытов. Наблюдавшееся в большинстве случаев довольно значительное снижение накопления Cs^{137} в урожае растений при внесении различных соединений калия практически не зависит от закрепления Cs^{137} в почве, так как вытеснение цезия катионами нейтральных солей в этих случаях не уменьшается. Очевидно, Cs^{137} в какой-то мере разбавляется калием в почве, что влияет на поступление Cs^{137} в растения. При внесении калия в почву происходит более сильная дискриминация Cs^{137} по отношению к калию при поступлении их из почвы в растения.

Кроме того, меньшее поглощение Cs^{137} растениями под влиянием калия, по-видимому, в известной мере обусловливается

явлением антагонизма ионов Cs^{137} и калия при поступлении их из внешней среды через корневую систему в растения, в частности на первой стадии их поступления, т. е. в процессе сорбции на поверхности корневой системы.

На поведение Cs^{137} в почве и на поглощение его растениями оказывает большое влияние содержание стабильного цезия в почве. Нашими исследованиями (Гулякин, Юдинцева, 1962) и исследованиями других авторов (Nishita a. o., 1960) показано, что при увеличении содержания стабильного цезия в почве накопление Cs^{137} в урожае сельскохозяйственных культур сильно повышается и опасность загрязнения им урожая возрастает.

Такое влияние стабильного цезия на поступление Cs^{137} в растения в основном обусловлено спецификой взаимодействия микроколичеств Cs^{137} с почвой и влиянием на этот процесс стабильного цезия. Лабораторные исследования (Гулякин, Юдинцева, 1962) показали, что добавление стабильного цезия в почву уменьшает поглощение Cs^{137} почвами и усиливает его вытеснение из поглощенного состояния. В этой связи можно, по-видимому, согласиться с предположением некоторых авторов, что микроколичества Cs^{137} закрепляются в межпакетных пространствах некоторых глинистых минералов и находятся практически в необменном состоянии. Добавление стабильного цезия в почву уменьшает количество закрепленного таким образом Cs^{137}, и он в большем количестве может находиться в обменном состоянии и в жидкой фазе почвы, что и обусловливает повышенное поступление его в растения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В зависимости от условий внешней среды и свойств радиоактивных продуктов деления тяжелых ядер они поступают в растения с разной интенсивностью и в различных количествах накапливаются в урожае сельскохозяйственных культур.

Существенным барьером, препятствующим движению продуктов деления через растения по пищевым цепочкам, является почва.

По поступлению в растения из водного раствора на первом месте стоит радиоактивный изотоп Cs^{137}, а затем Sr^{90}. По поступлению из почвы в растения на первом месте становится радиоактивный стронций.

Более интенсивное поступление Sr^{90} в растения из почвы по сравнению с другими изотопами, в частности с Cs^{137}, обусловливается тем, что радиоактивные изотопы стронция сорбируются почвой в ионообменной форме и легко вытесняются катионами нейтральных солей. Радиоактивные изотопы цезия могут в значительной части поглощаться почвой безобменно, что обусловливает более прочное их закрепление.

Другие изотопы из группы продуктов деления довольно прочно закрепляются почвой в поглощенном состоянии и сравнительно слабо поступают в растения.

Накопление продуктов деления в урожае сельскохозяйственных растений зависит от физико-химических свойств радиоактивных изотопов, их концентрации во внешней среде, биологических особенностей самих растений и ряда других условий. Sr^{90} накапливается в урожае прямо пропорционально к концентрации его в почве.

Из свойств почвы большое значение для накопления в урожае радиоактивных изотопов стронция и цезия имеют механический состав, кислотность, емкость поглощения, содержание перегноя, обменного кальция и подвижного калия. Чем легче почвы по механическому составу и чем меньше в них органического вещества, тем больше при прочих равных условиях накапливается в урожае Sr^{90} и других продуктов деления.

В более тяжелых по механическому составу почвах с повышенным содержанием органического вещества прочнее закрепляются поглощенные продукты деления, в частности Sr^{90}, что обусловливает меньшее их поступление в растения, чем в почвах легкого механического состава и с низким содержанием перегноя.

Доступность растениям Sr^{90} зависит от типа почвы. В порядке снижения поступления радиоактивного стронция в растения, по данным наших исследований, почвы можно расположить примерно в такой последовательности: дерново-подзолистые, сероземы, красноземы, желтоземы, каштановые, солонцеватые сероземы и черноземы. Однако в зависимости от механического состава, содержания перегноя, поглощенного кальция, емкости поглощения, кислотности и других показателей этот порядок может измениться.

Если в результате производственной деятельности человека улучшаются агрохимические свойства почвы, это обусловливает снижение накопления Sr^{90} и других продуктов деления в урожае сельскохозяйственных растений.

Известкование кислых почв снижает поступление Sr^{90} в растения, что объясняется повышением прочности закрепления этого изотопа в поглощенном состоянии, а также повышением концентрации кальция в почвенном растворе. Кроме того, нейтрализация кислотности другими углекислыми солями также снижает поглощение Sr^{90} растениями. Прочность закрепления поглощенного почвой Sr^{90} повышается при внесении органических удобрений, что также обусловливает уменьшение содержания этого изотопа в урожае. Минеральные удобрения, особенно фосфорные и калийные, не оказывая существенного влияния на прочность закрепления Sr^{90} и других продуктов деления в почве, снижают содержание их в растениях. Особенно резко снижа-

ют поступление Cs^{137} в растения различные соединения калия. Стабильный цезий повышает подвижность радиоактивного изотопа цезия в почве и увеличивает его накопление в урожае.

В зависимости от биологических особенностей растения в разных количествах поглощают радиоактивные продукты деления из внешней среды. Наблюдается известная пропорциональность при накоплении в растениях отдельных изотопов и их химических аналогов биологически важных элементов. Кальцелюбивые растения обычно накапливают больше Sr^{90}, чем растения бедные кальцием, а растения, содержащие больше калия, поглощают и больше Cs^{137}. Наибольшие накопители Sr^{90} бобовые культуры, затем корнеплоды и клубнеплоды, а меньшие — злаковые растения.

Поступившие в растения радиоактивные изотопы стронция и цезия в основном накапливаются в надземных органах и в значительных количествах в зерне, плодах и других хозяйственно ценных частях урожая. Это обусловливает более интенсивное движение их от почвы по пищевым цепочкам к человеку по сравнению с другими радиоактивными изотопами из группы продуктов деления.

В процессе роста растений количество продуктов деления в них увеличивается, а содержание на единицу органического вещества снижается, поэтому при скармливании животным молодой травы продукты деления будут включаться в пищевые цепочки в большем количестве.

В зависимости от характера загрязнения почвы радиоактивными продуктами деления, их состава и концентрации в почве, а также от ряда других условий могут быть использованы различные приемы, сочетания отдельных приемов, ограничивающих попадание изотопов в биологические цепочки и уменьшающих их содержание в пищевых продуктах.

ЛИТЕРАТУРА

Гулякин И. В., Юдинцева Е. В. Радиоактивные продукты деления в почве и растениях. М., Госатомиздат, 1962.

Гулякин И. В., Юдинцева Е. В. Влияние систематического удобрения на накопление радиоактивных изотопов в урожае.— Изв. ТСХА, 1963, вып. 6.

Клечковский В. М., Соколова Л. Н., Целищева Г. Н. Сорбция микроколичеств стронция и цезия в почвах.— Труды II Междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.

Клечковский В. М., Целищева Г. Н. Поведение радиоактивных продуктов деления в почвах.— В сб.: «О поведении радиоактивных продуктов деления в почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае». М., Изд-во АН СССР, 1956.

Мельникова М. К., Доценко Л. С., Зубарева И. Ф. и др. Радиоактивные выпадения и приемы борьбы с загрязнением ими почвы и растений.— Труды научно-методического совещ. ученых соц. стран по применению изотопов и излучений в сельском хоз-ве. М., ВАСХНИЛ, 1961.

Поляков Ю. А. О поглощении ионов стронция и кальция почвами.— Коллоидный ж., 1959, т. 21, № 2.
Титлянова А. А. О поведении цезия и рубидия в почвах.— Почвоведение, 1962, № 3.
Ширшова Р. А. Влияние калийных удобрений на поступление в растения радиоактивного стронция.— Почвоведение, 1962, № 3.
Ширшова Р. А. Накопление Cs^{137} в урожае растений в зависимости от свойств почвы.— Агрохимия, 1964, № 3.
Фредрикссон, Эрикссон, Расмусон и др. Изучение миграции продуктов деления по цепочке почва — растение — животное.— Труды II Междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958.
Юдинцева Е. В. Влияние соединений калия, натрия и кальция на накопление цезия-137 в урожае растений.— Изв. ТСХА, 1963, вып. 4.
Юдинцева Е. В., Левина Э. М. Влияние соединений кальция, калия и натрия на накопление стронция-90 в урожае растений.— Изв. ТСХА, 1963, вып. 5.
Nishita H., Romney E., Alexander G., Larson K. Influence of K and Cs on release of Cs^{137} from three soils.— Soil Sci., 1960, **89**, N 3.
Pendleton R., Uhler R. Accumulation of caesium-137 by plants grown in simulated pond, wet meadow and irrigated field environments.— Nature, 1960, **185**, N 4714.
Romney E. M., Alexander G. V., Nishita H., Larson K. H. Influence of Ca and Sr amendments on Sr^{90} uptake by ladino clover upon prolonged cropping.— Soil Sci. Soc. America Proc., 1961, **25**, N 4.
Schulz R., Overstreet R., Baeshad I. On the soil chemistry of cesium-137.— Soil Sci., 1960, **89**, N 1.
Tensho Kiyoshi, Yeh-Ko-Ling, Mitsui Shingo. The uptake of strontium and cesium by plants from soil with special reference to the unusual cesium uptake by lowland rice and its mechanism.— Soil and Plant Food, 1961, **6**, N 4.

О ПОСТУПЛЕНИИ Sr^{90} В РАСТЕНИЯ

Ф. И. Павлоцкая, Э. Б. Тюрюканова, Е. В. Бабичева, В. И. Баранов

Для оценки уровней накопления радиоактивного стронция в организме человека и животных используются так называемые величины коэффициентов дискриминации[1] стронция относительно кальция. Sr^{90} по химическим свойствам близок к кальцию, поэтому вместе с ним мигрирует по пищевым цепочкам, первым звеном которых является почва — растение. Однако по своим физиологическим свойствам, степени доступности растениям и усвоения последними они различны, что и обусловливает дискриминацию.

---

[1] Коэффициент дискриминации — отношение

$$\frac{\text{пкюри } Sr^{90}/г \text{ Ca в растениях}}{\text{пкюри } Sr^{90}/г \text{ Ca в почве}}.$$

Определение величин коэффициентов дискриминации в системе почва — растение сопряжено с рядом трудностей, из которых в первую очередь следует отметить относительно невысокую радиоактивность, что требует выполнения радиохимических анализов; сложность правильной оценки доли корневого поступления при наличии радиоактивных выпадений; неоднородное распределение радиоактивного стронция, стабильного стронция и кальция в почвенном профиле; различия в формах их поступления и нахождения в почвах и др.

В связи с этим вычисление коэффициентов дискриминации и изучение поступления радиоактивного стронция, стабильного стронция и кальция в растения производится, как правило, при помощи модельных опытов, проводимых в вегетационных сосудах или в полевых условиях. Полученные в этих опытах данные дают некоторое представление о миграции этих элементов из почвы в растения, но не отражают в полной мере количественных закономерностей, характерных для естественных условий. Последнее обусловлено наличием непосредственного загрязнения надземных частей растений даже после прекращения ядерных взрывов за счет поднятия ветром частичек загрязненной почвы (Стыро и др., 1963; Ichikawa a. o., 1961), различиями в форме вносимого изотопа (в выпадениях он может находиться в нерастворимом в воде состоянии), более равномерным распределением их в почве вегетационного сосуда вследствие тщательного перемешивания, расположением корневой системы (в сосудах ее распространение ограничено и она более равномерно занимает весь объем) и т. д.

Целью настоящей работы являлось получение величин содержания радиоактивного стронция, стабильного стронция и кальция в почвах и растениях, на основании которых можно будет подойти к вопросу о выяснении доли корневого и внекорневого поступления этих элементов в растения. Кроме того, эти данные необходимы для вычисления коэффициентов дискриминации Sr^{90}, обусловленного глобальными выпадениями.

Образцы растений и почв (пахотные и подпахотные горизонты) отбирались в конце вегетационного периода (август 1961 г.) [1] в районах, характеризующихся разными почвенно-климатическими условиями. Объектами исследования были дерново-подзолистые суглинистые почвы на покровных суглинках в лесной зоне, дерново-подзолистые супесчаные почвы северной части лесостепи, серые лесные суглинистые почвы северной и южной части лесостепной зоны; черноземные почвы этой же зоны и типичные суглинистые черноземные почвы на лёссовидных суглинках в лугово-степной зоне.

---

[1] В 1961 г. отмечался наиболее низкий уровень радиоактивных выпадений по сравнению с предшествующими годами.

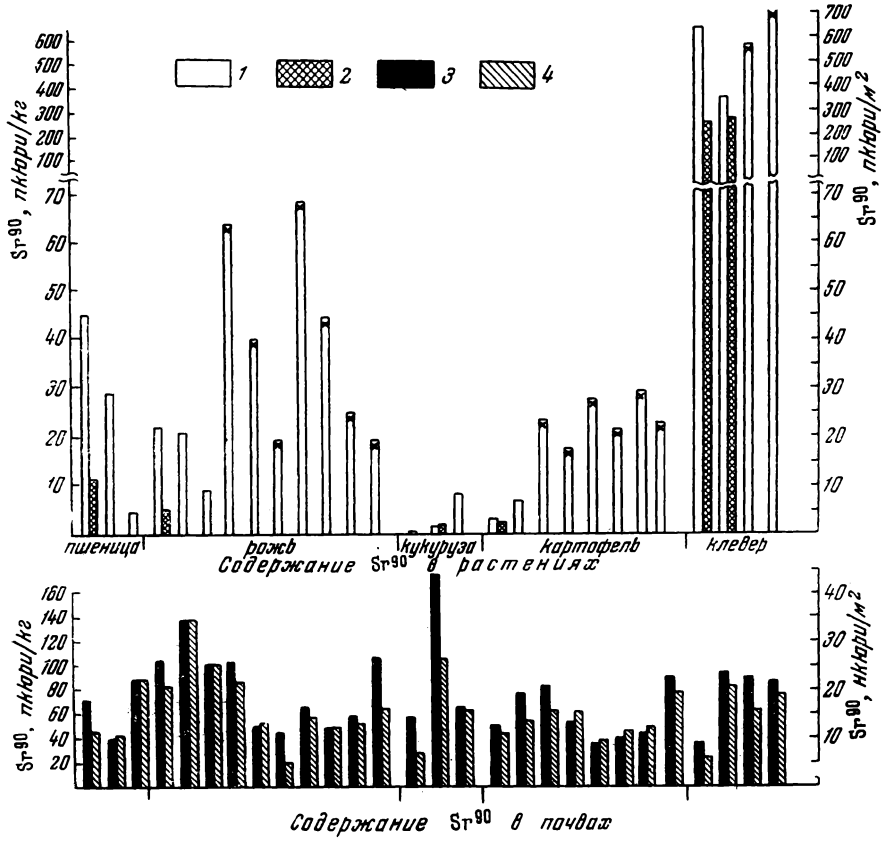


Рис. 1. Содержание Sr^{90} в почвах и сельскохозяйственных культурах. Крестиками помечены данные Райсига (Reissig, 1961).

1 — *пкюри/кг* возд.-сух. веса растений; *2* — содержание в растениях, собранных с 1 *м*², *пкюри/м*²; *3* — среднее содержание в пахотном слое, *пкюри/кг*; *4* — суммарное содержание в пахотном слое площадью 1 *м*², *нкюри/м*²

Определение содержания Sr^{90} производилось радиохимическим методом, стабильного стронция и кальция — методом пламенной спектрофотометрии после удаления большей части основных примесей (Павлоцкая и др. 1964). В образцах почв стабильный стронций и кальций определялись в обменной и кислотнорастворимой формах. Ошибка анализа (коэффициент вариации — $\frac{\sigma}{A} \cdot 100$, где σ — стандартное отклонение, A — среднее арифметическое значение) в зависимости радиоактивности образцов составляла $\leqslant$ 10—15%. Измерение радиоактивности производилось на 4π-проточном счетчике с фоном около 3 *имп/мин* и эффективностью счета около 80%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных табл. 1 и рис. 1 видно, что между содержанием Sr^{90} в растениях и почвах корреляция отсутствует. Аналогичные результаты были получены в работах Райсига (Reissig, 1962, 1963). Не наблюдается также определенной зависимости между содержанием Sr^{90} в растениях и стабильного стронция и кальция в почвах, хотя в модельных опытах было обнаружено, что поступление Sr^{90} в растения возрастает с увеличением его концентрации и с уменьшением количества обменного кальция в почве (Гулякин, Юдинцева, 1962; Graham, 1958; Ichikawa a. o., 1962; Vose, Koontz, 1959; Wiklander, 1964).

Отсутствие отмеченной выше корреляции в естественных условиях может быть объяснено различиями в уровнях надземного загрязнения, а также совокупностью всех природных факторов и главным образом особенностями почвенных процессов, влияющих на поступление элементов из почвы в растения. Кроме того, суммарное содержание радиоактивного стронция и характер его распределения в пахотном горизонте в значительной степени зависят также от агротехнического состояния полей (Павлоцкая и др., 1965). Например, содержание Sr^{90} в пахотном горизонте дерново-подзолистой суглинистой почвы, занятой под клевером и рожью, составляло 5,8 и 28,3 *нкюри/м*^{2} соответственно. Более низкая величина в первом случае обусловлена тем, что для клевера характерны как повышенный вынос из почвы, так и более высокая степень «удерживания» на надземных частях выпадающего из атмосферы радиоактивного стронция, о чем свидетельствует высокое содержание этого изотопа в клевере по сравнению с другими растениями (2,7; 0,4 и 0,1 *нкюри/кг* воздушно-сухого веса клевера, ежи и костра). Во втором случае предшественником ржи был люпин, посеянный в 1959 г., который характеризовался высоким уровнем радиоактивных выпадений.

Люпиновый пар запахивали в 1960 г., и таким образом весь выпавший Sr^{90} оказался в пахотном горизонте. Следует также отметить, что в почвах лесостепной и лугово-степной зон отмечалось увеличение содержания этого изотопа на глубине 10—20 (25) *см*; подпахотный горизонт во всех исследованных почвах характеризовался пониженным содержанием радиоактивного стронция. Стабильный стронций и кальций распределены в пределах пахотного горизонта исследованных почв более равномерно в результате ежегодного перемешивания при перепахивании (Павлоцкая и др., 1965).

Отсюда следует, что по содержанию Sr^{90} в растениях, выросших в природных условиях, нельзя судить о его содержании в

Содержание Sr^{90}, *стабильного стронция и кальция*

Культура	Почва	В поч					
		Кальций				Стабильный	
		обменный		кислотно-растворимый		обменный	
		г/кг	*г/м²*	*г/кг*	*г/м²*	*мг/кг*	*мг/м²*
Пшеница (зерно)	Дерново-подзолистая супесчаная	—	—	0,63	—	—	—
	Дерново-подзолистая суглинистая	1,5	302,8	1,8	378,2	7,1	1434
	Светло-каштановая слабосолонцеватая глинистая	—	—	—	—	—	—
Рожь (зерно)	Дерново-подзолистая суглинистая	0,88	169,1	1,04	211,7	11,0	2109
	Типичный чернозем	5,5	—	7,49	—	16,3	—
	Серая лесная	—	—	3,62	—	—	—
Ячмень (зерно)	Серая лесная суглинистая	2,5	—	2,56	—	10,0	—
Просо (зерно)	Типичный чернозем	3,97	18,53	5,66	17,88	11,0	3480
Гречиха (зерно)	То же	4,18	1162	5,9	1640	15,3	4240
Горох (зерно)	Серая лесная суглинистая	2,0	—	2,95	—	10,0	—
Кукуруза (зерно)	Типичный чернозем	5,4	1022,7	6,45	1209,7	12,6	3255
Картофель	Дерново-подзолистая супесчаная	—	—	0,47	—	—	—
	Дерново-подзолистая суглинистая . . .	1,55	—	2,77	—	9,7	—
	Серая лесная суглинистая	1,6	—	1,61	—	8,5	—
Сахарная свекла	Типичный чернозем	6,3	—	7,3	1635	—	—
	Черноземная суглинистая	5,45	—	7,16	—	15,6	—
Клевер	Дерново-подзолистая суглинистая	3,03	—	—	—	—	—
	Типичный чернозем	6,5	1425	7,5	1642	11,9	2606
Трава (клевер, люцерна ежа)	Дерново-подзолистая суглинистая . . .	1,03	—	1,43	—	4,0	—

Примечания: 1. *г/кг, мг/кг, нкюри/кг* — среднее содержание в 1 *кг*
2. *г/м², мг/м², нкюри/м²* — суммарное содержание в пахотном горизонте
3. Содержание в обменной и кислотнорастворимой формах определялось путем и 6 н. HCl (Павлоцкая и др., 1964) соответственно.

Таблица 1

в почвах и произрастающих на них растениях

ве				В растениях					
стронций		Sr^{90}		кальций		стабильный стронций		Sr^{90}	
кислотно-растворимый		кислотнораст-воримый							
мг/кг	*мг/м²*	*пкюри/кг*	*пкюри/м²*	*г/кг*	*г/м²*	*мг/кг*	*мг/м²*	*пкюри/кг*	*пкюри/м²*
6,6	—	39,1	—	0,16	—	3,8	—	28,3	—
17,3	3638	72,7	14,0	0,53	0,125	3,0	0,71	13,0	3,1
—	—	100,0	22,4	0,32	—	2,1	—	4,8	—
11,0	2110	148,2	28,3	1,61	0,387	7,0	1,69	22,0	5,3
24,9	—	138,5	34,4	1,11	—	3,6	—	21,0	—
10,9	—	101,2	26,0	1,48	—	7,8	—	8,8	—
15,4	—	73,9	12,8	1,42	—	43,2	—	12,5	—
21,4	6780	161,0	44,2	1,06	0,318	—	—	73,0	21,9
19,9	5540	28,6	12,0	1,32	0,092	3,5	0,210	52,5	3,7
15,5	—	133,0	27,1	0,73	—	6,5	—	21,3	—
26,9	4926	157,5	26,7	0,06	0,054	0,02	0,018	1,5	1,4
7,0	—	61,6	16,6	0,02	—	0,008	—	8,1	—
12,1	—	51,1	11,4	—	—	—	—	3,6	2,2
13,0	—	77,1	13,0	0,18	—	0,05	—	11,3	—
20,0	4480	125,5	28,5	0,42	1,26	0,02	0,06	2,7	8,1
30,7	—	110,0	22,0	0,55	—	0,14	—	37,0	—
—	—	36,6	5,8	—	—	—	—	643,0	250,7
20,3	4450	94,2	20,7	6,0	4,2	1,3	0,91	360,0	270,0
5,3	—	64,6	8,3	—	—	—	—	290	1914

пахотного горизонта почвы.
почвы с площади 1 *м²* или в образцах растений, собранных с 1 *м²*.
обработки почвы 1 н. раствором ацетата аммония (Павлоцкая и др., 1966)

почве, что отмечалось уже ранее для стабильного стронция (Vose, Koontz, 1959).

Между содержанием Sr^{90} и кальция в растениях наблюдается прямолинейная зависимость, что видно из рис. 2. По увеличению концентрации этих элементов в репродуктивных органах растения можно расположить в следующий ряд: бобы>гречиха>горох>рожь>пшеница>ячмень>сахарная свекла>картофель>кукуруза (Павлоцкая и др., 1965).

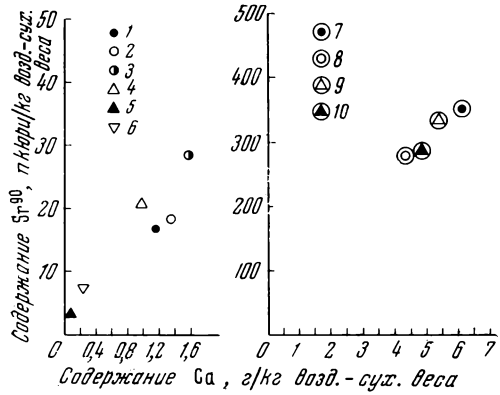


Рис. 2. Содержание Sr^{90} и кальция в растениях:

1 — пшеница (зерно); *2* — рожь (зерно); *3* — гречиха (зерно); *4* — горох (зерно); *5* — кукуруза (зерно); *6* — картофель; *7* — клевер; *8* — ежа; *9* — вико-овсяная смесь; *10* — травосмесь

Как уже отмечалось, значительная доля содержания Sr^{90} в растениях обусловлена непосредственным загрязнением надземных частей. Точно оценить долю надземного загрязнения в общем уровне содержания радиоактивного стронция в растениях очень трудно, так как неизвестно, какая часть изотопа, поступившего на растение, будет им задерживаться и поглощаться. При этом необходимо учитывать, что Sr^{90} может поступать как в виде раствора (с атмосферными осадками), так и в виде твердой фазы («сухие» выпадения, с частичками загрязненной почвы и т. д.). С помощью модельных опытов было установлено, что радиоактивный стронций при опрыскивании легко проникает в растение (Biddulph, 1960; Middleton, 1960a), а при попадании в виде пыли не поглощается в заметной степени (Andersen, 1960). Кроме того, величина надземного загрязнения зависит от уровня радиоактивных выпадений, фазы развития растения, а также от формы и величины поверхности надземных органов.

Для оценки доли непосредственного надземного загрязнения нами производилось сравнение величин содержания Sr^{90} в отмытых[1] и неотмытых растениях. При этом делалось допущение, что радиоактивный стронций, попавший на растения, практически неподвижен, остается в месте попадания (Гулякин, Юдинцева. 1962; Biddulph, 1960) и не поглощается тканями. Исключение представляют только нижние листья, из которых он мигрирует аналогично поступлению из корней (Гулякин, Юдинцева, 1962). Кроме того, предполагалось, что при обработке 0,005 н. HCl будет смываться лишь сорбированный на поверхности растений Sr^{90}, так как имеются сведения, что даже при отмывании растительности (трава) 5%-ным раствором азотной кислоты не происходит заметного вымывания кальция и других элементов (Материалы Научного комитета ООН, 1963).

Таблица 2

Относительная доля непосредственного загрязнения надземных частей растений

Образец	Содержание Sr^{90}, *пкюри/кг*		Смыв, %	Средний смыв, %
	неотмытые образцы	отмытые образцы		
Пшеница (зерно) . . .	44,0	13,0	70,4	
Рожь (зерно)	7,6	5,5	27,5	
Рожь (зерно)	22,0	20,4	7,3	35,9
Просо (зерно)	73,0	39,0	46,5	
Ячмень (зерно)	12,5	9,0	28,0	
Соя (зеленая масса)	43,0	24,0	43,9	
Свекла (ботва)	8,3	5,1	38,5	
Клевер	360	270	25,0	37,1
Клевер	643	398	38,8	
Клевер: стебли . . .	640	410	36,0	
листья . . .	1090	740	32,0	
головки . . .	440	240	45,5	

Из данных табл. 2 видно, что процент удаления радиоактивного Sr^{90} с поверхности растений при обработке 0,005 н. HCl изменяется в широких интервалах. Последнее обусловлено как различиями в характере поступления этого изотопа на растения

[1] Растения заливались 0,005 н. HCl, переносились на воронку и промывались до получения чистого раствора (фильтрование через вату).

и, следовательно, растворимости его соединений при отмывании, так и видовыми особенностями растений. При этом следует иметь в виду, что растения могут различаться по степени поглощения радиоактивного стронция поверхностью тканей, что нами не учитывалось.

В 1961 г. относительная доля непосредственного загрязнения надземных частей растений составляла в среднем 36%, что довольно хорошо согласуется с данными, полученными в работе Райсига (Reissig, 1962). Интересно отметить, что близкие величины (30—40%) были получены и в 1960 г., также характеризовавшемся низкими уровнями выпадения Sr^{90} из атмосферы (Ichikawa a. o., 1962; Mattern, Strackee, 1962; Reissig, 1962). В такие периоды невысоких уровней радиоактивных выпадений наблюдается корреляция между величиной надземного загрязнения растений и количеством осадков, которое задерживается на растениях и не достигает почвы.

По многолетним данным, полученным в лугово-степной зоне и зоне южной тайги, количество задержанных травянистой растительностью осадков составляло в среднем около 30% (Скрынникова, 1961).

Исходя из вышесказанного, можно считать, что в 1961 г. доля поступления радиоактивного стронция в растения через корневую систему составляла в среднем 64%. Последняя величина была принята нами для расчетов степени накопления Sr^{90} растениями, которые не отмывались 0,005 н. HCl, и определения в них соотношений между радиоактивным стронцием, стабильным стронцием и кальцием.

Из данных табл. 3 видно, что величины отношений Sr/Ca, Sr^{90}/Sr и Sr^{90}/Ca зависят от типа почв и вида растений. Наибольшие различия между величинами отношений стабильных изотопов в обменной и кислотнорастворимой формах проявляются у черноземных почв, что указывает на меньшую подвижность стронция по сравнению с кальцием. Следует отметить, что в пределах пахотного горизонта независимо от типа почв сохраняются практически постоянные величины отношений этих двух элементов.

Величины отношений Sr/Ca в растениях колеблются в широких интервалах в зависимости от видовых особенностей. При этом у ржи, пшеницы, гороха и гречихи они такого же порядка, как и величины их отношений в почве, а у картофеля, кукурузы и сахарной свеклы примерно в 10 раз ниже. Это согласуется с результатами, полученными в работах других авторов (Menzel, Heald, 1959; Vose, Koontz, 1959).

Величины отношений Sr^{90}/Sr и Sr^{90}/Ca у неотмытых растений более высокие, что свидетельствует о непосредственном загрязнении из атмосферы. Отсутствие определенной зависимости между этими отношениями в растениях и почвах обусловлено

различиями в доступности их из разных типов почв и в поступлении Sr^{90} на надземные части растения (как уже отмечалось выше, нами не учитывалось количество этого изотопа, поглощенного растением при некорневом поступлении). Кроме того, надо учитывать, что количество элемента в обменной или подвижной форме, определенное в лабораторных условиях путем обработки почвы раствором ацетата аммония или другого реагента, может не в полной мере соответствовать тому количеству, которое доступно и поглощается растениями в естественных условиях.

При определении степени накопления исследуемых элементов растениями, отмытыми 0,005 н. HCl, результаты выражались на единицу веса и единицу площади (табл. 4). Как и предполагалось, полученные величины сильно зависят от способа выражения результатов. Величины накопления, вычисленные на основании весовых соотношений (килограмм растения и килограмм почвы), в 100—4000 раз превышали значения, полученные из расчета количества образца, собранного с определенной площади. Например, накопление Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в зерне пшеницы, выросшей на дерново-подзолистой суглинистой почве, в первом случае составило соответственно 17,9; 17,4 и 29,4%, а во втором — только 0,02; 0,02 и 0,03%. Последнее объясняется несоизмеримостью величин, полученных из весовых соотношений, так как 1 *кг* растений получает питательные вещества и в том числе радиоактивный стронций не из 1 *кг* почвы, а из всего объема, в котором распространена их корневая система.

Эти данные можно использовать лишь для качественной характеристики поступления указанных выше элементов в растения в зависимости от их вида, типа почв, агротехники и т. д. Абсолютные значения могут быть получены только с учетом объема почвенного слоя, из которого растения получают эти элементы.

Однако и в этом случае следует иметь в виду, что корневая система не ограничивается только этим объемом почвы и вообще поступление элементов зольного питания в растения — процесс очень сложный.

Из данных табл. 4 видно, что накопление Sr^{90}, стабильного стронция и кальция растениями, выросшими в естественных условиях, составляет небольшую величину от содержания их в почве: 0,004—3,2; 0,0005—0,08 и 0,006—0,26% соответственно в зависимости от типа почв и вида растений. На незначительный вынос Sr^{90} с урожаем сельскохозяйственных растений (0,003—2,9%) имеются указания и в работах, выполненных главным образом

Таблица 3

Соотношения между содержанием Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в почве и растениях

Культура	Почва	В почве						В растениях				
		Sr/Ca обменные	Sr/Ca кислотно-растворимые	Sr^{90}/Sr обмен.	Sr^{90}/SrHCl	Sr^{90}/Ca обмен.	Sr^{90}/CaHCl	Sr/Ca,	Sr^{90}/Sr, пкюри/мг		Sr/^{90}Ca, пкюри/г	
		мг/г		пкюри/мг		пкюри/г		мг/г	отмытые	неотмытые	отмытые	неотмытые
Пшеница (зерно)	Дерново-подзолистая супесчаная	—	10,5	—	6,0	—	61,8	23,8	4,8*	7,4	113*	177
	Дерново-подзолистая суглинистая	4,7	9,6	10,2	4,2	47,5	39,1	5,7	4,4	14,7	24,5	83,1
	Светло-каштановая слабосолонцеватая глинистая	—	—	—	—	—	—	6,6	1,5*	2,3	9,7*	15,0
Рожь (зерно)	Дерново-подзолистая суглинистая	12,5	10,6	12,8	13,5	167,5	133,2	4,4	2,9	3,1	12,7	13,7
	Типичный чернозем	3,0	3,3	8,5	5,6	25,2	18,5	3,2	3,7	5,8	12,1	18,7
	Серая лесная . .	—	3,0	—	9,3	—	28,1	5,3	0,7*	1,1	3,8*	5,9
Ячмень	Серая лесная суглинистая . . .	4,0	6,0	7,4	4,8	29,6	28,4	30,3	0,21	0,3	6,3	8,8
Просо	Типичный чернозем	2,8	3,8	14,7	7,5	40,5	28,4	—	—	—	36,8	68,9
Гречиха	То же	3,7	3,4	1,9	1,4	6,8	4,9	2,5	5,7	15,0	15,4	39,8
Горох	Серая лесная суглинистая . . .	3,4	5,3	13,3	8,6	45,8	45,0	8,9	—	3,3	—	29,2
Кукуруза	Типичный чернозем	2,3	4,7	12,4	5,9	29,1	24,3	0,3	13,3	25,0	40,0	75,0
	Дерново-подзолистая супесчаная	—	14,9	—	8,8	—	131,0	0,4	259*	405	648*	1000

Картофель	Дерново-подзолистая суглинистая	5,3	8,1	9,1	5,9	48,2	47,9	0,28	226,0	—	62,7	—
Сахарная свекла	Типичный чернозем	2,1	2,7	9,6	6,3	19,8	17,2	0,048	135,0	—	6,4	—
	Черноземная суглинистая . .	3,0	4,3	7,1	3,6	20,1	15,4	0,26	264,0	—	65,5	—
Клевер	Типичный чернозем	1,8	2,7	7,9	4,6	14,5	12,5	0,27	208	284	45	60

* Вычислено из расчета, что доля непосредственного загрязнения надземных органов составляет в среднем 36%.

Таблица 4

Накопление Sr^{90}, *стабильного стронция и кальция в растениях* (вынос, %)

Культура	Почва	Sr^{90}		Sr		Ca	
		1*	2**	1*	2**	1*	2**
Пшеница (зерно)	Дерново-подзолистая супесчаная	46,3***	—	5,8	—	25,4	—
	Дерново-подзолистая суглинистая	17,9	0,024	17,4	0,02	29,4	0,03
	Светло-каштановая слабосолонцеватая глинистая . .	3,1***	—	—	—	—	—
Рожь (зерно)	Дерново-подзолистая суглинистая	13,8	0,02	63,7	0,08	159	0,18
	Черноземная суглинистая . .	9,7***	—	13,9***	—	14,8***	—
	Серая лесная	5,4***	—	71,5***	—	40,8***	—

Таблица 4 (окончание)

Культура	Почва	Вынос, %					
		Sr^{90}		Sr		Ca	
		1*	2**	1*	2**	1*	2**
Ячмень (зерно)	Серая лесная суглинистая	12,3	—	—	—	68,5	—
Просо (зерно)	Типичный чернозем	24,2	0,18	—	—	18,7	0,012
Гречиха (зерно)	То же	70,1	0,01	17,6	0,004	22,44	0,006
Горох (зерно)	Серая лесная суглинистая	16,0	—	42,0	—	24,8	—
Кукуруза (зерно)	Типичный чернозем	0,5	0,004	0,007	0,0005	0,93	0,007
	Дерново-подзолистая супесчаная	8,5	—	0,11	—	4,25	—
Картофель	Дерново-подзолистая суглинистая	7,1	0,019	—	—	—	—
	Дерново-подзолистая супесчаная	14,7	—	0,39	—	11,2	—
Сахарная свекла	Типичный чернозем	2,2	0,028	0,2	0,001	5,8	0,077
	Черноземная суглинистая . .	33,6	—	0,46	—	7,9	—
Клевер	Дерново-подзолистая суглинистая	1087	3,23	—	—	—	—
	Типичный чернозем	287	0,92	6,5	0,020	79,9	0,26
Трава	Дерново-подзолистая суглинистая	4,49	1,15	—	—	—	—

* 1—из расчета содержания в 1 *кг* растений и 1 *кг* пахотного горизонта почвы.

** 2—из расчета содержания в пахотном горизонте почвы площадью 1 $м^2$ и в образцах растений, собранных с 1 $м^2$.

*** Принято, что доля поступления через корневую систему составляет 64 % от суммарного содержания в образце растений.

в экспериментальных условиях (Comar a. o., 1957; Lee, 1959; Menzel a. o., 1961; Wiklander, 1964).

Максимальное накопление Sr^{90}, стабильного стронция и кальция отмечается у клевера, минимальное — у кукурузы. Несмотря на одинаковый в основном порядок увеличения накопления этих элементов у различных растений (например, в случае дерново-подзолистой суглинистой почвы: кукуруза <картофель< <пшеница, для чернозема: кукуруза<сахарная свекла< <рожь<просо<гречиха<клевер), количественные соотношения в степени их поступления из почвы в растения могут быть весьма различными. Последнее не является неожиданным. Так, для стронция и кальция свойственна биологическая дискриминация, а Sr^{90} имеет еще и другой источник поступления. По-видимому, в настоящее время еще не достигнут полный изотопный обмен, вследствие чего Sr^{90} может быть более доступен растениям, чем стабильный стронций. Поэтому ни один из указанных выше элементов не может быть использован для точной количественной оценки поведения другого элемента (так, по кальцию и стабильному стронцию нельзя судить о Sr^{90}).

По степени увеличения выноса Sr^{90}, стабильного стронция и кальция из исследованных почв последние могут быть расположены в следующий ряд: типичный чернозем < черноземная суглинистая < дерново-подзолистая суглинистая <дерново-подзолистая супесчаная. Например, вынос Sr^{90} клевером из дерново-подзолистой суглинистой почвы и типичного чернозема составляет 3,2 и 0,9% соответственно.

Отмеченный выше порядок накопления изучаемых элементов обусловлен различиями в физико-химических свойствах почв и главным образом в содержании гумуса, величинах pH, механическом составе, количестве кальция и стабильного стронция. При этом наблюдается обратная зависимость между поступлением стабильных и радиоактивных изотопов щелочноземельных элементов в растения и указанными выше свойствами почв (табл. 5).

Аналогичные результаты были получены в модельных опытах при изучении влияния перечисленных факторов на поступление радиоактивного стронция в растения (Гулякин, Юдинцева, 1962; Клечковский, Гулякин, 1958; Jones, Haghiri, 1962; Nishita a. o., 1956). Было также обнаружено (Nishita a. o., 1961; Russell, Milbourn, 1957), что радиоактивный стронций, попадающий в почву при перепахивании с остатками растительности, более доступен растениям, чем поступающий непосредственно в почву; со временем эти различия уменьшаются.

Приведенные данные указывают на то, что существенное значение при поступлении Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в растения имеют не только их абсолютные количества в почве, а формы нахождения и степени подвижности и доступности для

Таблица 5

Некоторые характеристики пахотных горизонтов исследованных почв

Почва*	pH	Гумус, %	Стронций, *мг-экв*/100 *г* почвы		Кальций, *мг-экв*/100 *г* почвы		Преобладающая фракция механического состава, %
			обменный	кислотно-растворимый	обменный	кислотно-растворимый	
Дерново-подзолистая супесчаная (2)	—	—	—	0,014—0,02	—	2,1—3,3	Пыль 20—30
Дерново-подзолистая суглинистая (6)	4,4—5,0	1,3—2,5	0,016—0,036	0,022—0,045	4,0—15,5	3,5—17,5	Ил 8—10
Серая лесная суглинистая (3)	—	—	—	0,018—0,04	—	6,4—13,6	—
Черноземная суглинистая (2)	6,8—7,4	2—5	0,027	0,048—0,073	10,2	24,0—40,5	—
Типичный чернозем (6)	6,3—6,9	6—10	0,018—0,048	0,04—0,067	15,0—32,0	27,0—27,5	Пыль 60 Ил 30

*В скобках указано число разрезов.

растений, что в свою очередь зависит от содержания гумуса, кислотности, емкости поглощения и т. д. (Павлоцкая, Зацепина и др., настоящий сборник). Так, более высокие величины поступления Sr^{90} в растения из дерново-подзолистых суглинистых почв, чем из типичных черноземов обусловлены главные образом нахождением его в первом случае в водорастворимой и обменной формах (порядка 30 и 65% соответственно), а во втором — в обменной и кислотнорастворимой формах (73 и 26% соответственно); в водорастворимой форме в типичных черноземных почвах этот изотоп практически отсутствует (Павлоцкая, Зацепина и др. настоящий сборник).

В работе Нишита (Nishita a. o., 1961) было также показано, что максимальное поступление Sr^{90} в растения отмечалось из почв, характеризующихся наибольшим количеством его в водорастворимой форме. Аналогичная картина наблюдалась в формах нахождения и степени подвижности стабильного стронция и кальция в дерново-подзолистой суглинистой почве и типичном черноземе (Павлоцкая, Зацепина и др., настоящий сборник). Следует отметить, что величины катио-

нообменной способности почв, емкости поглощения и обменного кальция, по-видимому, не всегда являются определяющими при объяснении различий в степени подвижности Sr^{90} в почвах и поступления его в растения. Последнее обусловлено тем, что содержание Sr^{90} в почве составляет 10^{-11}—10^{-10} *г/кг* и потому для сорбции его почвами и обмена с поглощенными основаниями достаточны даже минимальные величины емкости поглощения и обменного кальция. Это подтверждают результаты, полученные по коэффициентам распределения Sr^{90} в каштановой и черноземной почвах (Кокотов и др., 1961). Емкость поглощения у каштановой почвы была ниже, а коэффициент распределения, наоборот, выше.

На величину поступления Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в растения большое влияние также оказывают климатические условия и агротехника. Для растений с неглубокой корневой системой перепашка приводит к уменьшению поступления радиоактивного стронция (Comar a. o., 1957). Последнее обусловлено как перемещением этого изотопа ниже пахотного горизонта и основного корнеобитаемого слоя, так и увеличением вниз по профилю количества кальция, доступного растениям (Christenson, Fowler, 1961; Fowler, Christenson, 1959). Кроме того, эти элементы более подвижны в почвах, занятых злаковыми культурами, чем в находящихся под паром или под травой (Павлоцкая, Зацепина и др., настоящий сборник; Süss, 1962). Поступление Sr^{90} в растения уменьшается также в засушливые годы вследствие понижения степени его подвижности и более глубокого проникновения корневой системы.

Вычисление коэффициентов дискриминации в системе почва — растения производилось как для отмытых (корневое поступление), так и для неотмытых растений (корневое и некорневое поступление). Ввиду того что Sr^{90} определяется в почве, как правило, в кислотнорастворимой форме, а кальций — в обменной, то в табл. 6 приведены также величины коэффициентов дискриминации этих элементов, полученные путем сравнения одинаковых форм их нахождения. Было найдено, что количество Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в обменной и кислотнорастворимой формах зависит от типа почв, генетического строения, характера растительного покрова, агротехники и может различаться в значительной степени (Павлоцкая, Зацепина и др., настоящий сборник; Nishita a. o., 1956). Не исключено также поглощение вышеуказанных элементов растениями из той их части, которая находится в кислотнорастворимой форме, так как корневые выделения растений имеют не только кислую реакцию, но и содержат органические кислоты, способные образовать с катионами щелочноземельных металлов химические соединения.

Таблица 6

Коэффициенты дискриминации в системе почва—растения (отмытые образцы)

Культура	Почва	$\frac{Sr}{Ca}$ в растении / $\frac{Sr}{Ca}$ в почве		$\frac{Sr^{90}}{Sr}$ в растении / $\frac{Sr^{90}}{Sr}$ в почве		$\frac{Sr^{90}}{Ca}$ в растении / $\frac{Sr^{90}}{Ca}$ в почве	
		обменные	кислотнорастворимые	обменные	кислотнорастворимые	обменные	кислотнорастворимые
Пшеница	Дерново-подзолистая супесчаная	—	2,3	—	0,8	—	1,8
	Дерново-подзолистая суглинистая	—	0,6	0,4	1,0	0,5	0,6
Рожь	То же	0,4	0,4	0,2	0,2	0,08	0,1
	Типичный чернозем	1,0	1,0	1,6	2,4	0,5	0,7
	Серая лесная . . .	—	1,8	—	0,08	—	0,1
Ячмень	Серая лесная суглинистая	7,6	5,1	0,03	0,04	0,2	0,2
Просо	Типичный чернозем	—	—	—	—	0,9	1,3
Гречиха	То же	0,7	0,8	3,0	4,0	2,3	3,2
Горох	Серая лесная суглинистая	2,6	1,7	—	—	—	—
Кукуруза	Типичный чернозем	0,1	0,07	3,2	6,9	0,5	0,6
	Дерново-подзолистая супесчаная	—	0,03	—	73,5	—	2,0
Картофель	Дерново-подзолистая супесчаная	—	0,4	—	3,8	—	1,3
Сахарная свекла	Типичный чернозем	0,02	0,02	14,1	21,6	0,3	0,4
	Черноземная суглинистая	0,9	0,6	37,5	74,1	3,3	4,3
Клевер	Типичный чернозем	0,15	0,1	26,3	45,3	3,1	3,6

Из данных табл. 6 следует, что величины коэффициентов дискриминации Sr^{90}, относительно кальция непостоянные и зависят от типа почв и видовых особенностей растений. Различия наблюдаются даже для одних и тех же сельскохозяйственных культур, что видно на примере пшеницы, ржи, кукурузы, сахарной свеклы.

Величины коэффициентов дискриминации выше у растений, выросших на почвах, характеризующихся большей степенью подвижности в них Sr^{90} и из которых они накапливают этот изотоп в большем количестве. Наблюдается также обратная зависимость между величинами коэффициентов дискриминации и

количеством кальция в почве. При этом влияние кальция проявляется в большей степени для почв с низким уровнем его содержания. На примере пастбищных трав было установлено, что при концентрации обменного кальция в почве >2 *г/кг* он не оказывает заметного влияния на отношение Sr^{90}/Ca в растениях.

Аналогичные зависимости отмечаются и на величинах коэффициентов дискриминации Sr^{90} относительно его стабильного изотопа. Абсолютные значения коэффициентов дискриминации Sr^{90} относительно стабильного стронция выше, чем относительно кальция. Последнее может быть объяснено как их различиями в формах нахождения и степени подвижности, так и в степени поглощения и усвоения растениями.

Следует отметить, что, помимо указанных факторов, колебания в величинах коэффициентов дискриминации могут быть обусловлены неравномерным распределением Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в пределах корнеобитаемого слоя и трудностью точного определения содержания этих элементов в состоянии, доступном растениям. На разброс в величинах коэффициентов дискриминации есть указания в работах других авторов (Vose, Koontz, 1959, 1960).

Наблюдаемая дискриминация кальция и стронция в отношении Sr^{90} может быть объяснена как большей степенью поступления последнего в растения за счет менее прочной связи его с почвой по сравнению со стабильными элементами, что более заметно проявляется у черноземных почв, так и непосредственным поглощением поверхностью надземных органов. Подтверждают это более высокие значения для неотмытых растений. Дискриминация кальция относительно стабильного или радиоактивного стронция, обнаруженная также и другими исследователями (Bowen, Dymond, 1956; Fredriksson a. o., 1958; Romney a. o., 1959), имела место главным образом в случае почв с повышенным содержанием кальция, которое превышало катионообменную способность почв и то количество его, которое требуется растениям.

Сравнение величин коэффициентов дискриминации радиоактивного стронция, вычисленных на основании содержания кальция и стабильного стронция в обменной и кислотнорастворимой формах, показывает, что они могут быть несколько выше, чем приведенные в табл. 6, особенно для таких почв, как черноземы, если Sr^{90} в них также определять в обменной форме.

Рассмотренный выше материал свидетельствует об одновременном влиянии большого числа самых разнообразных факторов на поступление Sr^{90} в растения. Поэтому не всегда возможно количественно переносить закономерности, установленные в модельных опытах по изучению влияния того или иного фактора, на естественные условия.

ВЫВОДЫ

1. Степень поступления Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в растения зависит от физико-химических свойств почв (величины pH, содержания гумуса, обменного кальция, механического состава и т. д.), форм нахождения в них этих элементов, видовых особенностей растений, агротехники и климатических условий. Содержание Sr^{90} в растениях зависит также от уровня радиоактивных выпадений, фазы развития растений, формы и величины поверхности надземных органов.

2. Для растений, выросших в естественных условиях, отсутствует корреляция между содержанием в них Sr^{90} и содержанием этого изотопа в почве. Отсутствует также корреляция с содержанием обменного кальция в почве.

3. Доля надземного загрязнения растений в 1961 г. в среднем составляла 36%; доля корневого поступления — 64%.

4. Наблюдается прямолинейная зависимость между содержанием Sr^{90} и кальция в растениях.

5. Накопление растениями Sr^{90}, стабильного стронция и кальция составляет 0,004—3,2; 0,0005—0,008 и 0,006—0,26% соответственно в зависимости от видовых особенностей растений и типа почв.

Исследованные растения и почвы по степени увеличения накопления в растениях указанных элементов могут быть расположены в следующие ряды: типичный чернозем < черноземная суглинистая < дерново-подзолистая суглинистая < дерново-подзолистая песчаная; кукуруза < сахарная свекла < рожь < просо < гречиха < клевер.

6. Величины коэффициентов дискриминации Sr^{90} относительно кальция при переходе из почвы в растения, выросшие в естественных условиях, не являются постоянной величиной и зависят, помимо перечисленных выше факторов, от равномерности распределения их в пределах корнеобитаемого слоя и точности определения количества их, доступного растениям. Для почв с высоким содержанием кальция (например, типичные черноземы) наблюдается дискриминация кальция относительно Sr^{90}.

7. Ввиду того что на поступление радиоактивного стронция в растения одновременно влияет большое число самых разнообразных факторов, не всегда возможно количественно переносить закономерности, установленные в модельных опытах, на естественные условия.

ЛИТЕРАТУРА

Гулякин И. В., Юдинцева Е. В. Радиоактивные продукты деления в почве и растениях. М., Госатомиздат, 1962.

Доклад Научного комитета Организации Объединенных Наций по действию атомной радиации. Т. 2 (Приложение E—F).— Материалы ООН 1962, A/5216.

Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф., Урбанюк А. П. Сорбция долгоживущих продуктов деления почвами и глинными минералами.— Радиохимия, 1961, № 2.

Клечковский В. М., Гулякин И. В. Поведение в почвах и растениях микроколичеств Sr, Cs, Ru и Ce.— Почвоведение, 1958, № 3.

Павлоцкая Ф. И., Тюрюканова Э. Б., Бабичева Е. В. и др. Стронций-90, стабильный стронций и кальций в почвах и продуктах питания растительного происхождения.— Гигиена и санитария, 1965, № 11.

Павлоцкая Ф. И., Тюрюканова Э. Б., Блохина М. И. К вопросу об определении обменных кальция и стабильного стронция в почвах.— Ж. аналит. химии, 1966, № 1.

Павлоцкая Ф. И., Федосеев Г. А., Бабичева Е. В. и др. К вопросу о методике определения стронция-90, стабильного стронция и кальция в почвах и растительных остатках.— Почвоведение, 1964, № 2.

Скрынникова И. Н. Почвенные процессы в окультуренных торфяных почвах. М., Изд-во АН СССР, 1961.

Стыро Б. И., Гарбаляускас И. А., Луянас В. И. и др. О вторичном пылевом компоненте радиоактивных загрязнений приземного слоя воздуха.— Атомная энергия, 1963, № 4.

Andersen A. Om radioaktiv forurening of land brugsjord og kulturplanter.— Tidsskr. planteavl, 1960, **64**, H. 5.

Biddulph O. Radioisotopes in plants: foliar entry and distribution.— Sympos. Radioisotopes in the Biosphere, Minneapolis, 1959. Minneapolis, 1960.

Bowen H. J. M., Dymond J. A. The uptake of calcium and strontium by plants from soils and nutrient solutions.— J. Exp. Bot., 1956, **7**, N 20.

Christenson C. W., Fowler E. B. Depth of feeding as it affects the concentration of radioactivity within the plant.— J. Agric. and Food Chem., 1961, **9**, N 2.

Comar C. L., Russell R. S., Wasserman R. H. Strontium-calcium movement from soil to man.— Science, 1957, **126**, N 3272.

Factors influencing strontium-90 in milk from the Brainerd. Washington, 1962, A/AC.82/G/L.821.

Fowler E. B., Christenson C. W. Effect of soil nutrients on plants uptake of fall-out.— Science, 1959, **130**, N 3390.

Fredriksson L., Eriksson H., Rasmuson B., Gahne B., Edvanson K., Löw K. Studies on soil-plant-animal interrelationships with respect to fission products.— Second U. N. Internat. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, 1958, **18**.

Graham E. R. Uptake of waste Sr^{90} and Cs^{137} by soil and vegetation.— Soil Sci., 1958, **86**, N 2.

Ichikawa R., Abe M., Eto M. Evaluation of the origins of Strontium-90 contained in wheat plant.— Science, 1961, **133**, N 3469.

Ichikawa R., Eto M., Abe M. Strontium-90 and cesium-137 absorbed by rice plants in Japan.— Science, 1962, **135**, N 3508.

Jones J. B., Haghiri F. Reducing the uptake Sr^{90} by plants on contaminated Ohio soils.— Ohio J. Sci., 1962, N 2.

Kulp J. L., Slacter R., Schulert A. R. Strontium-90 in food.— J. Agric. and Food Chem., 1959, **7**, N 7.

Lee C. C. Distribution of radioactivity in wheat plants grown in the presence of strontium-90.— Science, 1959, **129**, N 3358.

Mattern T. C. M., Strackee L. Strontium-90 in unprocessed liquid milk in Netherlands: uptake from soil and direct absorption by grass.— Nature, 1962, **193**, N 4816.
Middleton L. J. Radioisotopes in plants practical aspects of aerial contamination with strontium and cesium.— Sympos. Radioisotopes in the Biosphere, Minneapolis, 1959. Minneapolis, 1960, p. 86.
Menzel R. G. Competitive uptake plants of potassium, rubidium, cesium and calcium, strontium, barium from soil.— Soil Sci., 1954, N 6.
Menzel R. G., Heald W. R. Strontium and calcium contens of crop plants in relation to exchangeable strontium and calcium of the soils.— Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 1959, **23**, N 2.
Menzel R. G., Lyhre D. L., Roberts H. Foliar retention of strontium-90 by uptake.— Science, 1961, **134**, N 3478.
Nishita H., Kowalewsky B. W., Steen A., Larson K. H. Fixation and extrability of fission products contaminating various soils and clays.— Soil Sci., 1956, **81**, N 4.
Nishita H., Romney E. M., Larson K. H. Uptake of radioactive fission products by crop plants.— J. Agric. and Food Chem., 1961, **9**, N 2.
Reissig H. Der Sr^{90}-Gehalt in Böden und Pflanzen auf dem Territorium der DDR.— Kernenergie, 1962, N 3.
Reissig H. Der Sr^{90}-Gehalt in Böden und Pflanzen auf dem Territorium der DDR 1961.— Kernenergie, 1963, N 5.
Romney E. M., Alexander G. M., Rhoads N. A., Larson K. H. Influence of calcium on plant uptake of Sr-90 und stable strontium.— Soil Sci., 1959, **87**, N 3.
Russel R. S., Milbourn G. M. Rate of entry of radioactive strontium into plants from soil.— Nature, 1957, **180**, N 4581.
Strontium-90 in milk and agricultural materials in the United Kingdom 1959—1960. London, 1961.
Süss A. Untersuchungen über die Wanderung von Nährstoffen in verschiedenen Böden.— Z. Acker- und Pflanzenbau, 1962, **114**, H. 2.
Vose P. B., Koontz H. W. Uptake of strontium by pasture plants and its possible significance in relation to the fall-out of strontium-90.— Nature, 1959, **183**, N 4673.
Vose P. B., Koontz H. W. The uptake of strontium and calcium from soils by grasses and legumes and the possible significance in relation to Sr-90 fall-out.— Hilgardia, 1960, **29**, N 12.
Wiklander L. Uptake, adsorption and leaching of Radiostrontium in a lysemeter experiment.— Soil Sci., 1964, **97**, N 3.

Глава IV

ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ В ПОЧВЕ

ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ ДЕРНОВО-КАРБОНАТНЫХ ПОЧВ ЭСТОНСКОЙ ССР

В. И. Баранов, Н. Г. Морозова, К. Г. Кунашева

Изучение естественной радиоактивности почвенного покрова в Эстонии сводилось к установлению закономерностей распространенности, распределения и поведения долгоживущих природных радиоактивных изотопов. С этой целью проведены по возможности детальные исследования всех почвенных типов и разностей низменной и возвышенной ландшафтных провинций ЭССР.

Данные по радиоактивности перегнойно-карбонатных почв ЭССР опубликованы в статье «Естественные радиоэлементы в перегнойно-карбонатных почвах Эстонской ССР» (Баранов и др., 1965). В настоящей статье приводятся результаты по дерново-карбонатным типичным выщелоченным, оподзоленным и эродированным почвам Эстонской республики.

Важной задачей работы являлось исследование поведения радиоэлементов в почвах под влиянием различных условий, в том числе и окультуривания. Поэтому для каждого почвенного подтипа разрезы закладывались на пахотных и целинных аналогах в разных районах и геоморфологических условиях.

Дерново-карбонатные почвы занимают около половины территории республики. Смена разновидностей и подтипов этих почв происходит постепенно с севера на юг от менее развитых и более молодых по возрасту перегнойно-карбонатных почв к хорошо развитым дерново-карбонатным выщелоченным и оподзоленным.

Дерново-карбонатные типичные почвы составляют основную часть почвенного покрова ландшафтной провинции Низменной Эстонии: островов Западно-Эстонского архипелага, Западно-Эстонской низменности, Северо-Эстонского плато. В провинции Возвышенной Эстонии они небольшими участками окаймляют с севера Пандиверскую возвышенность. В пределах

Пандиверской возвышенности эти почвы приурочены к вершинам местных форм мезорельефа.

Дерново-карбонатные типичные почвы являются более развитыми и оформленными по сравнению с перегнойно-карбонатными почвами. В них уже начинает развиваться иллювиальный горизонт и почвообразованием затронут слой коры выветривания мощностью 50—60 *см*. Почвообразующими породами этой разновидности послужили ледниковые образования — рихковая морена и флювиогляциальные отложения.

Не все почвы, отнесенные к этому подтипу на основе главным образом агротехнических свойств, вскипают с поверхности от разбавленной HCl. В ряде дерново-карбонатных типичных среднемощных почв материковой части и особенно на островах вскипание начинается на глубине 20—28 *см* (разрезы 118, 101, 102).

На типичных дерново-карбонатных почвах трех районов ЭССР: Ракверского, Харьюского и Кингисеппского, было заложено 10 разрезов: 6 на маломощных и 4 на среднемощных.

Анализ содержания Ra и Th в маломощных типичных дерново-карбонатных почвах (табл. 1) показывает, что максимальная концентрация радиоэлементов сосредоточена в гумусовом горизонте A_1 и превышает концентрацию в горизонте BC и почвообразующей породе C в 2,5—3 раза. Среднее содержание Ra в горизонте A_1 составляет $1{,}1 \cdot 10^{-10}\%$; Th — $6{,}5 \cdot 10^{-4}\%$.

Для примера приводим описание двух разрезов на флювиогляциальных отложениях и на рихковой морене.

Разрез 110 заложен 26 июля 1962 г. на равнинном участке юго-западнее оз. Поркуни, территория совхоза Пыдрангу. Угодье представляет собой косимый культурный луг с посевом злаков и люцерны. Последняя вспашка производилась 2—3 года назад. Почва дерново-карбонатная типичная маломощная среднеокультуренная на флювиогляциальных отложениях.

A_1 0—17(20) *см*. Коричневато-серый, влажный, от супесчаного до суглинистого, комковатозернистый, густо пронизан корнями травянистой растительности, граница неровная; переход резкий по окраске и структуре.

BC 17(20)—55(65) *см*. Коричневый, пестрый от серых валунчиков карбонатных пород, между валунами мелкий хрящ, корни люцерны, от HCl вскипает хрящ, валуны почти не вскипают.

C 55—100 *см* и глубже. Светло-коричневый, влажный, бесструктурный, валуны очень крупные и составляют более 50%; хрящ также крупнее, чем в горизонте BC.

Разрез 110 является аналогом разреза 109 целинной почвы, заложенного в лесу в 300 *м* от описанного.

Разрез 114 заложен 27 июля 1962 г. на вершине мезорельефного повышения пос. Уудекюла, совхоз Пыдрангу. Угодье пахотный луг с многолетними травами: люцерна и злаковые.

Таблица 1

Содержание Ra *и* Th *в дерново-карбонатных типичных маломощных почвах Эстонской ССР*
(% на воздушно-сухую навеску)*

№ разреза	Пункт и культурное состояние почвы	Механический состав почвы, материнская и подстилающая породы	Горизонт	Глубина взятия образца, *см*	Th, 10^{-4} %	Ra, 10^{-10} %	K, %
	Ракверский район	Легкосуглинистая на рихковой морене	A_1	0—10	8,0	1,2	
67 (51)	Колхоз им. Крейцвальда, 40-летняя залежь, косимый луг		A_1	25—30	7,0	0,9	
			BC	35—40	3,0	0,5	
			C	70—75	5,0	0,7	
116	Совхоз Пыдрангу, пос. Уудекюла, целина, вырубка сосново-елового леса	Легкосуглинистая на рихковой желто-серой морене	A_1	0—10	7,0	1,2	1,27
			BC	35—45	2,0	0,5	0,70
			C	95—100	1,0	0,3	0,39
114	Там же (аналог разреза 116), пахотный луг (люцерна, злаковые), среднеокультуренная	То же	A_1	0—10	6,0	1,1	
			BC	35—45	2,0	0,4	
			C	80—90	3,0	0,5	
109	Совхоз Пыдрангу, пос. Йойпери, целинная, лес смешанный (I ярус: ель, береза; II ярус: осина, сосна, ольха)	От супесчаной до суглинистой на флювиогляциальных отложениях	A_1	0—5	11,0	1,1	
			A_1	5—20	9,0	1,1	
			BC	30—45	2,0	0,2	
			C	65—80	3,0	0,4	
110	Там же, пахотная среднеокультуренная (аналог разреза 109), пахотный луг (люцерна, злаковые)	То же	A_1	0—10	6,0	0,8	
			BC	30—40	<2,0	0,1	
			C	90—100	<2,0	0,3	
	Харьюский район						
132	Совхоз Саку, целинная, луг, пастбище	Легкосуглинистая на рихковой морене	A_1	0—10	1,47	1,21	
			BC	25—35	1,48	0,73	
			C	75—85	<1,4	0,64	

* Ra и Th определялись радиохимически, K—методом пламенной фотометрии.

Почва дерново-карбонатная типичная маломощная среднеокультуренная легкосуглинистая на рихковой желто-серой морене, подстилаемой силурийским известняком. Вскипает с поверхности.

$A_{1\,пах}$ 0—18(22) *см*. Темно-серый влажный легкий суглинок, ореховато-зернистый, густо пронизан корнями травы. Пахотный слой 15—20 *см*. Включения щебня и слабоокатанных обломков известняка составляют 15—20%; граница неровная, ясная по цвету и плотности.

BC 18 — 60 *см*. Желтовато-серый, щебнистый, каменного материала >50%; между каменными обломками хрящеватый, влажный легкий суглинок, в котором много темных потеков и пятен гумуса.

60—90 *см* и глубже. Желтовато-серый более влажный и плотный хрящевато-щебнистый суглинок, содержание щебня известняка около 40—50%; количество хряща меньше, чем в горизонте BC.

Разрез 114 взят как пахотный аналог разреза целинной почвы 116, заложенного на вырубке сосново-елового леса.

Распределение Ra и Th по почвенному профилю представляет своеобразный стереотип: максимум в горизонте A_1 с резким уменьшением книзу, в переходном горизонте BC меньшее содержание, чем в материнской породе C. Минимальная концентрация в горизонте BC коррелирует с относительным увеличением количества обломков карбонатных пород по сравнению с горизонтом C (обычно небольшим по мощности и подстилаемым монолитным известняком).

Обработка почвы, как это отчетливо видно на рис. 1 и 2, не оказывает влияния на распределение Ra и Th по почвенному профилю.

Уровень концентрации радиоэлементов в почвах Ракверского района зависит не от генезиса почвообразующих пород (флювиогляциальные отложения, рихковая морена), а от региональной обогащенности радиоэлементами первичных коренных пород, послуживших источником образования ледниковых отложений четвертичного периода.

Вариации содержания Ra и Th в почвах на флювиогляциальных отложениях (рис. 1) обусловлены не степенью окультуренности, а быстрой фациальной сменой и сортировкой материала этого вида отложений.

В данном подтипе почв выделяются почвы Харьюского района (разрез 132). Мощность их меньше, чем аналогичных почв Ракверского района. Концентрация и характер распределения Ra такие же, как и в других почвах, а концентрация Th очень низкая (не превышает $1{,}5 \cdot 10^{-4}$%) и постоянна по всему профилю.

Дерново-карбонатные типичные среднемощные почвы — более развитые и, очевидно, более старые по возрасту. Они расположены южнее маломощных в материковой части республики и во внутренних частях крупных островов.

Таблица 2

Содержание Ra *и* Th *в дерново-карбонатных типичных среднемощных почвах Эстонской ССР*
(% на воздушно-сухую навеску)

№ разреза	Пункт и культурное состояние почвы	Механический состав почвы, материнская и подстилающая породы	Горизонт	Глубина взятия образца, *см*	Th, 10^{-4} %	Ra, 10^{-10} %	K, %
133	Харьюский район, колхоз им. Лауритсена, дер. Канавере, целинная, еловый лес II бонитета	Суглинистая на рижковой морене	A_0	0—2	—	—	1,36
			A_0A_1	2—10	4,5	1,14	1,70
			A_1	15—25	5,9	1,17	1,83
			A_1B_1	30—35	5,8	0,96	2,00
			B_2	43—48	3,0	0,53	1,46
			C	70—80	2,1	0,41	1,30
101	Кингисеппский район, остров Сарема, с/с Пихтла, совхоз Сандла, пахотная, среднеокультуренная, картофельное поле	Легкосуглинистая на карбонатной желто-серой морене, подстилаемой известняком	$A_{пах}$	15—20	5,0	1,0	—
			AB	25—30	4,0	0,8	—
			BC	45—50	3,5	1,3	—
			C	65—70	3,5	0,6	—
			D	86—90	2,0	0,3	—
102	Там же, целинная (аналог разреза 101), пастбище, редкий лес III бонитета: береза, ясень, дуб, сосна	Отмечается сверху глееватость	A_1	0—10	5,0	0,9	—
			(A) B_g	25—30	4,0	1,1	—
			(B) C	38—43	3,0	0,7	—
			C_g	55—60	2,0	0,7	—
			C_g	85—90	—	—	—
			D	90—93	—	—	—
118	Ракверский район, совхоз Салла, вершина г. Эмумяги, целинная, редкий молодой ольховый лес	Легкосуглинистая на флювиогляциальных отложениях	A_1	0—10	7,0	0,8	—
			B	20—25	7,0	1,4	—
			BC	35—45	2,0	0,4	—
			C	90—95	2,0	0,2	—

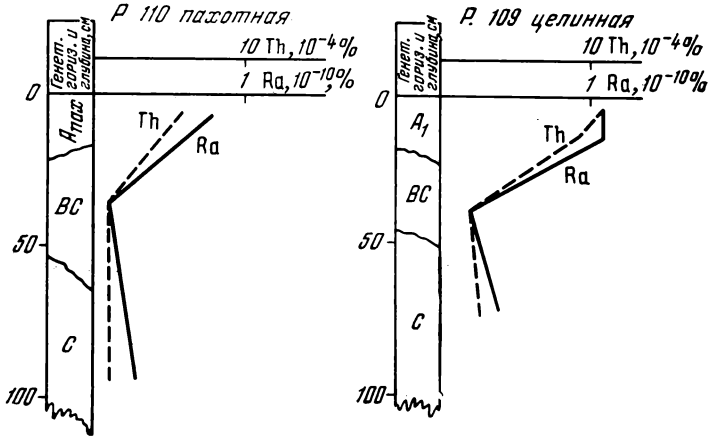


Рис. 1. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатных типичных маломощных почвах от супесчаных до легкосуглинистых на флювиогляциальных отложениях. Пос. Йойпери ЭССР

В табл. 2 приведены данные по содержанию Ra и Th в почвах разных районов. На о-ве Сарема были отобраны образцы пахотной и целинной почв.

Величина концентрации Ra и Th в среднемощных типичных дерново-карбонатных почвах практически не отличается от концентрации их в маломощных дерново-карбонатных почвах (табл. 1) и в среднем составляет для Ra около $1 \cdot 10^{-10}$% и для

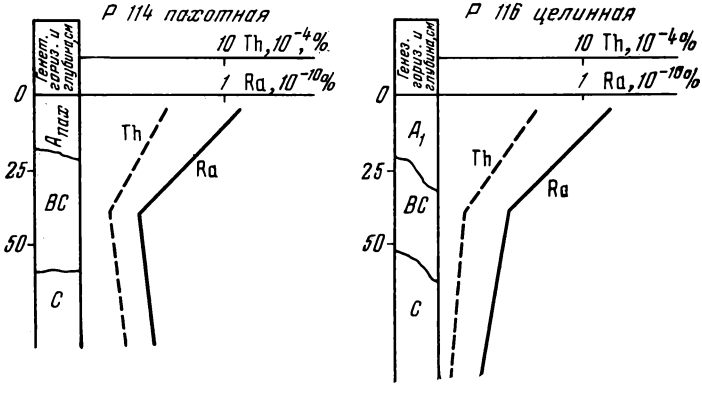


Рис. 2. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатных типичных маломощных легкосуглинистых почвах на рихковой морене. Пос. Уудекюла ЭССР

Th $\sim 5 \cdot 10^{-4}\%$. Содержание же в карбонатной морене в 2 раза меньше, чем в почвах, образованных на ней [Th $= (2—3) \cdot 10^{-4}\%$; Ra $= (0,2—0,6) \cdot 10^{-10}\%$].

Картина распределения радиоэлементов в различных районах для этого подтипа сохраняется. Почвы более развиты и оформлены. В них уже более четко выражен горизонт B.

Аккумуляция Ra ясно выявляется в горизонте B почвы на вершине г. Эмумяги (разрез 118) — самой высокой точке Пандиверской возвышенности (абс. отметка 166 *м*, рис. 3) и в почвах о-ва Сарема (разрез 101 и разрез 102, рис. 5). Th в этих почвах не дифференцируется с глубиной.

Разрез 133 почв Харьюского района является как бы промежуточным по характеру распределения радиоэлементов между дерново-карбонатными типичными маломощными и среднемощными почвами (рис. 4).

Мощность гумусового горизонта в среднемощных почвах превышает пахотный слой, поэтому обработка почвы не отражается на характере распределения радиоэлементов по почвенному профилю (рис. 5).

Дерново-карбонатные выщелоченные почвы появились в результате более длительного почвообразовательного процесса, развивавшегося на донной карбонатной морене, слагающей волнистый моренный ландшафт, пересеченный многочисленными озами. Они распространены главным образом на склонах различных форм рельефа возвышенности Пандивере, на равнине Центральной Эстонии и в друмлинном ландшафте Вооремаа (Вареп, 1961). Они расположены южнее дерново-карбонатных типичных почв. Величина содержания радия и тория в выщелоченных дерново-карбонатных почвах имеет то же значение, что и в типичных дерново-карбонатных почвах.

Диапазон изменения концентрации Ra в почвенных горизонтах составляет $(0,7—1,2) \cdot 10^{-10}\%$; Th $(3—12) \cdot 10^{-4}\%$.

Содержание радиоэлементов в почвообразующих породах (горизонт C) незначительно понижено по сравнению с почвенными горизонтами, составляя для Ra $(0,6—0,8) \cdot 10^{-10}\%$, а для Th $(1,3—3) \cdot 10^{-4}\%$.

Разрезы, приведенные в табл. 3, очень трудно сравнивать, так как они весьма разнообразны по происхождению и по современному соотношению в ландшафте. Все же мы можем дать объяснение особенностям распределения радиоэлементов в каждом из них.

Разрез 89 не является хорошо образованным и ярко выраженным представителем рассматриваемого подтипа почв. Он представляет переход от перегнойно-карбонатных к дерново-карбонатным выщелоченным. Содержание в нем Ra $(0,7 \cdot 10^{-10}\%)$ и Th $(5 \cdot 10^{-4}\%)$ характерно для супесчаных почв Раплаского района.

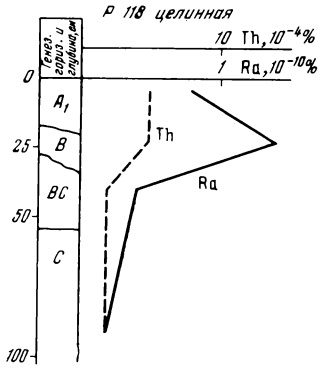


Рис. 3. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатной типичной среднемощной легкосуглинистой почве на флювиогляциальных отложениях. Вершина горы Эмумяги

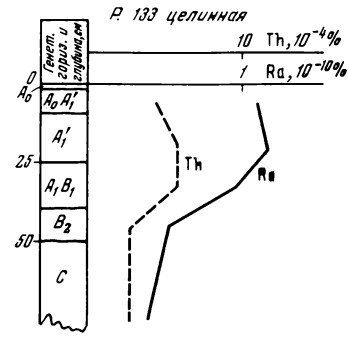


Рис. 4. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатной типичной среднемощной суглинистой почве на рихковой морене. Д. Канавере ЭССР

Разрез 83 заложен 21.VI 1962 г. на узком гребне озовой гряды Тердемяги севернее оз. Нюпели, Мунамяское отд. совхоза Отепя Валгаского района, в еловом лесу (60—80 лет). Кроме ели, растут сосна и клен, подлесок — орешник, рябина. Кустарниковый ярус: белая смородина, малина; травянистый покров: кисличник, костяника, иван-чай, земляника и др. Почва — дерново-карбонатная выщелоченная супесчаная на двучленных

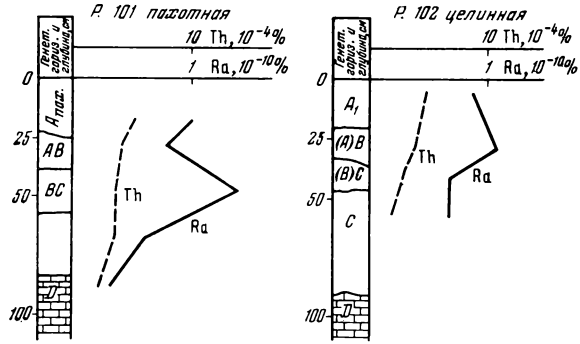


Рис. 5. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатной среднемощной легкосуглинистой почве на желто-серой карбонатной морене. О-в Сарема

Таблица 3

Содержание Ra *и* Th *в дерново-карбонатных выщелоченных почвах Эстонской ССР*
(% на воздушно-сухую навеску)

№ разреза	Пункт и культурное состояние почвы	Механический состав почвы, материнская и подстилающая породы	Горизонт	Глубина взятия образца, *см*	Th, 10^{-4} %	Ra, 10^{-10} %	K, %
117	Ракверский район, совхоз Пыдрангу, пос. Уудекюла, еловый лес II бонитета	Легкосуглинистая на рихковой желто-серой морене, подстилаемой известняком	A_1	0—10	4,0	1,1	1,70
			AB	25—30	7,0	1,0	1,93
			B	35—40	3,0	0,9	1,83
			BC	45—55	6,0	1,1	1,34
			C	92—97	3,0	0,8	0,39
113	Там же, пахотная среднеокультуренная, луг, сеяные травы (люцерна, злаковые)	То же	A_1	0—10	12,0	1,2	
			B	25—35	11,0	1,4	
			BC	50—60	8,0	0,9	
			C	120—130	7,0	0,8	
83	Валгаский район, совхоз Отепя, Мунамяское отд. х. Гаага, узкий гребень озовой гряды	Супесчаная на серо-бурой морене, подстилаемой флювиогляциальными песками	A_0A_1	0—10	11,0	1,0	
			B_1A_1	32—37	7,0	0,9	
			B_1	60—65	5,0	0,6	
			B(C)	80—85	8,0	0,8	
			$C_к$	145—150	5,0	0,6	
			C(D)	170—175	13,0	0,9	
			D	200—205	6,0	0,6	
89 (106)	Раплаский район, с/с Кохила, пахотная, сеяный луг, многолетние травы (люцерна, клевер, ежа сборная)	Супесчаная, подстилаемая силурийским массивным кристаллическим известняком	A_1	0—10	5,0	0,7	
			A_1	20—25	5,0	0,6	
			A_1B	35—40	6,0	0,9	
			D	50—55	3,0	0,4	
			D	105—108	2,0	0,3	

наносах — серо-бурой морене, подстилаемой флювиогляциальными отложениями.

A_0 0— 2 *см*. Лесной опад: полуразложившиеся листья, хвоя, сучки.

A_1 2—20(25) *см*. Серый, мелкокомковато-порошистый, порошковатый, рыхлый, супесчаный, густо пронизан корнями древесной и травяной растительности; встречаются включения мелких валунчиков и щебенки, преимущественно известняковой; граница ясная, неровная.

B_1 20—65(70) *см*. Бурый с коричневым оттенком, супесчаный, уплотнен, непрочно ореховатый. Отдельные крупные корни и много мелких корней, много включений известковистого щебня, валунов и плит, от HCl вскипает локально с 32 *см*; граница ясная и неровная.

B(C) 65—170 *см*. Бурый с палевым оттенком, свежий, бесструктурный, супесчаный, хорошо вскипает с 65—70 *см*, имеются включения валунов и щебня известняковых валунов, а также дресва разложившихся гранитных валунов.

C(D) 170—200 *см*. Плотный, ореховатый, легкосуглинистый, сильно карбонатизирован, $CaCO_3$ образует белёсые пятна, вскипает бурно.

D 200 *см* и глубже. Флювиогляциальные рыхлые карбонатные пески.

Таким образом, изменение минералогического состава и сильная неоднородность почвообразующих пород маскируют распределение радиоэлементов с глубиной под влиянием почвообразующих процессов.

Поэтому разрезы, сложенные многочленными наносами, носят совершенно индивидуальный характер. Интерпретация поведения в них радиоэлементов очень сложна и должна проводиться с учетом всех факторов.

Разрезы 113 и 117 закладывались как аналоги целинной и пахотной почв пос. Уудекюла.

Однако оказалось, что естественный процесс почвообразования в точке заложения разреза 117 нарушен человеком. В этом месте когда-то проходила лесная дорога и до полуметра глубиной почвенный слой был перемешан. Мы отобрали образцы из этого разреза, чтобы посмотреть, восстанавливается ли картина распределения радиоэлементов по почвенному профилю в течение 15—20 лет. Как можно убедиться по данным табл. 3 и рис. 6, распределение радиоэлементов по почвенному профилю вероятнее всего сингенетично образованию и развитию почвенного профиля — это единый и неразрывный процесс. Если же после нарушения первоначального строения почвенного слоя и происходит вторичное восстановление почвенного профиля с перераспределением составляющих его фракций и минеральных компонент с глубиной, то длительность этих процессов велика и измеряется в зоне южной тайги, очевидно, сотнями лет.

Наиболее типичную картину распределения Ra и Th с глубиной в дерново-карбонатных выщелоченных почвах представляет разрез 113 (рис. 6). Аккумуляция Ra и Th происходит в ил-

лювиальном горизонте В, причем дифференциация Th выражена меньше.

Содержание же в гумусовом и иллювиальном горизонтах выщелоченных почв по величине такое же, как в среднемощных типичных дерново-карбонатных почвах.

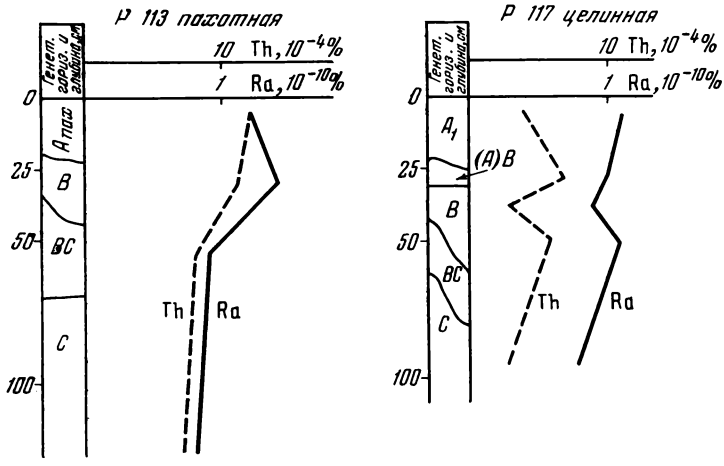


Рис. 6. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатных выщелоченных легкосуглинистых почвах на рихковой желто-серой морене, подстилаемой известняком. Пос. Уудекюла, Ракверского р-на ЭССР

Дерново-карбонатные оподзоленные почвы распространены в ландшафтном округе Водораздела Эстонии. Они как бы обрамляют с юга и востока дерново-карбонатные выщелоченные и типичные почвы.

В Пандиверской возвышенности эти почвы приурочены к негативным формам мезорельефа. Почвообразовательный процесс в этом ландшафтном округе длился дольше, чем в низменной части Эстонии, поэтому дерново-карбонатные оподзоленные, как и выщелоченные, почвы старше по возрасту, чем дерново-карбонатные типичные и перегнойно-карбонатные.

Дерново-карбонатные оподзоленные почвы исследовались в двух районах ЭССР: Ракверском — 1 разрез и Пайдеском — 5 разрезов, из них 3 целинных и 3 пахотных (табл. 4).

В дерново-карбонатных оподзоленных почвах содержание Ra в гумусовом A_1 и подзолистом A_2 горизонтах и в почвообразующей морене очень близки — диапазон изменения содержания от $0{,}6 \cdot 10^{-10}$% до $1 \cdot 10^{-10}$%. В иллювиальном горизонте В содержание повышается в 1,5—2 раза $(1{,}4—1{,}7) \cdot 10^{-10}$%.

Таблица 4

Содержание Ra *и* Th *в дерново-карбонатных оподзоленных почвах Эстонской ССР*
(% на воздушно-сухую навеску)

№ разреза	Пункт и культурное состояние почвы	Механический состав почвы, материнская и подстилающая породы	Горизонт	Глубина взятия образца, *см*	Th, 10^{-4} %	Ra, 10^{-10} %	K, %
115	Ракверский район, пос. Уудекюла, пахотная, среднеокультуренная, сеяные травы: люцерна и злаковые	Супесчаная на двучленных наносах, А и В на делювии, В (С) на рихковой морене, подстилаемой известняком-ракушняком	A_1	0—10	8,0	0,9	
			A_1A_2	22—27	6,0	0,7	1,90
			A_2B	31—36	7,0	0,9	2,07
			B	42—47	12,0	1,5	2,50
			BC	55—60	5,0	0,5	1,95
			CD	75—85	<2,0	0,3	0,22
			D	100—105	<2,0	0,1	0,11
122	Пайдеский район, Коэру, пахотная сильно-окультуренная, сеяные травы	Легкосуглинистая на рихковой желто-серой морене, подстилаемой известняком	$A_{пах}$	0—10	10,0	0,9	
			A_1A_2B	28—33	9,0	0,7	
			A_2B	38—43	12,0	0,8	
			B	48—53	17,0	1,7	
			BC	59—64	6,0	0,6	
			C	105—115	5,0	0,7	
123	Там же, целинная (аналог разреза 122), еловый лес II и III бонитета	То же	A_0A_1	0—5	8,5	0,6	
			A_1	10—15	11,0	0,7	
			A_2B	35—40	8,0	0,7	
			B	55—60	14,0	1,7	
			BC	70—80	6,0	0,8	
			C	120—125	5,0	0,8	
75	Пайдеский район, Койги, еловый саженый лес IV бонитета	Суглинистая на рихковой карбонатной морене, подстилаемой массивным известняком	A_0A_1	0—10	10,0	1,2	
			A_1A_2	17—22	8,0	1,0	
			A_2	30—35	10,0	1,0	
			B_1	55—65	10,0	0,9	
			$B_к$	85—95	10,0	1,4	
			$B_{кg}$ $C_к$	108—113	8,0	0,9	
			C_g	145—150	6,0	0,7	
			D	150—153	10,0	1,1	
76	Там же, в 8 *м* западнее (разреза 75)	То же	A_0A_1	0—8	9,0	0,9	
			A_1A_2	16—21	7,0	0,8	
			A_2	36—41	9,0	1,0	
			B_1	50—55	12,0	1,4	
			$B_к$	82—87	10,0	1,4	
			BC	110—120	4,0	1,3	
131	Д. Таганурга, х. Леоски (16 *км* юго-западнее Пыльтсамаа), пахотная среднеокультуренная, сеяный луг	Легкосуглинистая на желтовато-бурой карбонатной морене	$A_{пах}$	0—10	9,0	1,0	
			A_1A_2B	22—27	9,0	1,0	
			A_2B	30—35	10,0	1,0	
			B	40—50	10,0	1,4	
			BC	60—65	9,0	1,0	
			C	87—97	8,0	0,6	

Содержание Th в верхних почвенных горизонтах A_1 и A_2 равно (8—10) · 10^{-4}%, несколько выше, чем в почвообразующей морене C [Th = (6—8) · 10^{-4}%], но ниже, чем в иллювиальном горизонте B [Th = (10—17) · 10^{-4}%].

Относительное накопление Th в иллювиальном горизонте меньше, чем накопление Ra, однако дифференциация радиоэлементов в этом подтипе карбонатных почв выражена наиболее ярко (рис. 7 и 8) и содержание их выше, чем в аналогичном горизонте дерново-карбонатных выщелоченных почв. Окультуривание почв не отражается на распределении радиоэлементов в этом подтипе почв (рис. 7).

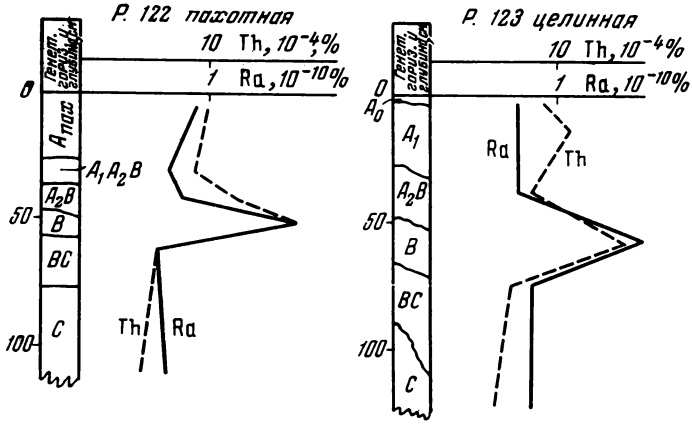


Рис. 7. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатных оподзоленных легкосуглинистых почвах на рихковой желто-серой морене, подстилаемой известняком. Пос. Коэру, Пайдеский р-н ЭССР

Характер распределения Ra и Th по профилю дерново-карбонатных оподзоленных почв разных районов зависит только от особенностей почвообразовательного процесса, а не от обогащенности радиоэлементами почвообразующих отложений (ср. рис. 8 и 7).

Дерново-карбонатные эродированные почвы наиболее распространены в округе южной Эстонии (где рельеф очень расчленен) в верхних частях склонов различных возвышенностей. Пробы отобраны из двух разрезов, заложенных на различных наносах в Валгаском и Выруском районах.

Разрез 139 заложен 28 июня 1963 г. в Выруском районе совхоз Вастселина, дер. Халла, в верхней трети юго-западного склона очень большого кама. Местность представляет сильнорасчлененный холмистый рельеф (флювиогляциальные камы)

Угодие — лес на старой залежи (13 лет), сосна (10—12 лет), можжевельник, береза, ель; травянистый покров: кошачьи лапки, белый клевер, мышиный горошек, земляника, ксерофитные

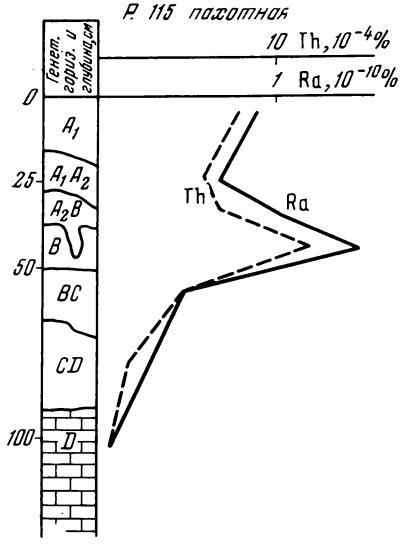


Рис. 8. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатной оподзоленной супесчаной среднеокультуренной почве на двучленных наносах (А и В на делювии, В(С) — на рихковой морене), подстилаемых известняком пентамерового горизонта. Пос. Уудекюла Раквеpского р-на ЭССР

формы мха. Почва — дерново-карбонатная среднеэродированная супесчаная на флювиогляциальных отложениях.

A_1 0—18 *см*. Темно-серый с коричневатым оттенком, супесчаный, с примесью гравийного материала, количество гравия увеличивается книзу, корнями пронизан не очень густо, переход резкий.

BC_1 18—25 *см*. Бурый, пестрый от включения галек и гравия главным образом карбонатных и интрузивных пород, пронизан корнями растений; переход ясный по окраске.

C_1 25—31 *см*. Буровато-желтый, пестрый от включения большого количества мелких галек и гравия, вскипание от HCl бурное; переход резкий.

C_2 31—70 *см* и глубже. Буровато-желтый разнозернистый песок (от среднего до крупного) с включениями крупной гальки и отдельных небольших валунчиков карбонатных и редко интрузивных пород.

Разрез 148 заложен 2 июля 1963 г. в Валгаском районе близ оз. Махе, колхоз им. Кирова в средней трети склона небольшого холма сильнорасчлененного конечноморенного рельефа. Угодие — залежь>10 лет. Растительный покров травянистый: средний клевер, мышиный горошек, злаки (Festuca protensis, F. rubra, Poa compressa), волчий табак и др. Вскипание от HCl с поверхности. Почва — дерново-карбонатная среднеэродированная от супесчаной до легкосуглинистой на буром кар-

бонатном моренном суглинке, подстилаемом песками (возможно, напорными).

$A_{пах}$ 0—20 *см*. Серовато-светло-бурый, сухой, пылеватый, от тяжелой супеси до легкого суглинка, с редкими включениями мелкой гальки главным образом карбонатных пород, неплотно пронизан корнями травянистой растительности; переход резкий.

BC 20—46(60) *см*. Красновато-бурый легкий суглинок, пестрый от включения среднеокатанных галек карбонатных пород.

C 46(60)—131 *см*. Буровато-желтый карбонатный песок, очевидно напорного происхождения.

Содержание Ra и Th в эродированных почвах юга Эстонии (табл. 5) имеет тот же уровень, что и в других типах и разновидностях полностью развитых почв этого региона (исключая пойменно-аллювиальные и глеевые почвы). Концентрация Ra в почвенных горизонтах в среднем равна $0{,}5 \cdot 10^{-10}$%, а Th= $= (5—6) \cdot 10^{-4}$%.

Таблица 5

Содержание Ra *и* Th *в дерново-карбонатных среднеэродированных почвах Эстонской ССР*

(% на воздушно-сухую навеску)

№ разреза	Пункт и культурное состояние почвы	Механический состав почвы, материнская и подстилающая породы	Горизонт	Глубина взятия образца, *см*	Th, 10^{-4} %	Ra, 10^{-10} %
139	Выруский район, совхоз Вастселина, дер. Халла, лес на 13-летней залежи: сосна, можжевельник, береза, ель	Супесчаная на флювиогляциальных отложениях	A_1	0—10	3,6	0,41
			BC_1	19—24	6,2	0,51
			C_1	25—30	5,2	0,63
			C_2	60—70	4,9	0,52
148	Валгаский район, пос. Махе, залежная >10 лет, луг: средний клевер, мышиный горошек	Пылеватая от тяжелой супеси до легкого суглинка на буром карбонатном моренном суглинке	$A_{пах}$	0—10	6,9	0,52
			BC	30—40	6,3	1,08
			C	90—100	3,24	0,49

Если иллювиальный горизонт B не затронут сильно эрозией, то содержание в нем Ra повышается вдвое — до $1 \cdot 10^{-10}$%. Таким образом, в результате эрозии удаление естественных радиоэлементов происходит в основном в результате механического сноса вместе со всей массой верхних почвенных горизонтов.

Характер распределения Ra и Th в среднеэродированных почвах сохраняет еще черты аккумуляции радиоэлементов в горизонте BC (рис. 9). Дифференциация Th по почвенному профилю выражена слабее.

Сравнение распределения радиоэлементов по глубине почвенного слоя в подтипах дерново-карбонатных почв Эстонии показывает, что с развитием почвенного профиля максимальная концентрация Ra (рис. 10) и Th (рис. 11) смещается на глубину от менее развитых к более развитым почвам.

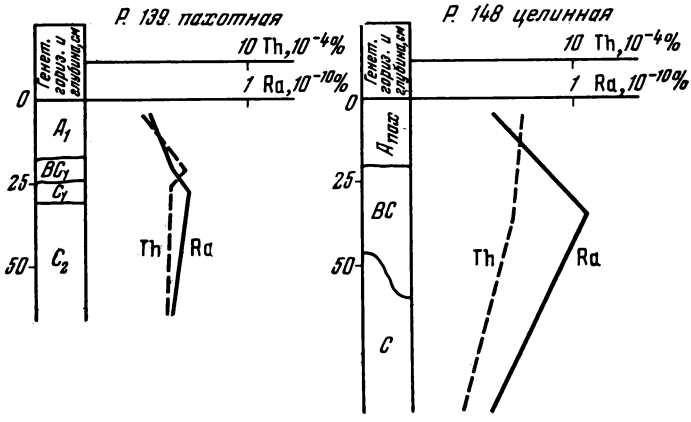


Рис. 9. Распределение Ra и Th в дерново-карбонатных средне-эродированных почвах южных районов ЭССР

В дерново-карбонатных типичных маломощных почвах максимальное содержание радиоэлементов находится в гумусовом горизонте A_1 (в верхних 10—20 *см*); в дерново-карбонатных типичных среднемощных почвах максимальная аккумуляция отмечается в иллювиальном горизонте B или в переходном AB или BC (если горизонт B еще полностью не образован) приблизительно на глубине 20—30 *см*; в дерново-карбонатных выщелоченных почвах — максимум в иллювиальном горизонте B находится на глубине 25—40 *см* и в дерново-карбонатных оподзоленных почвах максимальная концентрация в горизонте B на глубине 45—60 *см*.

Амплитуда колебания содержаний в генетических горизонтах наибольшая для дерново-карбонатных оподзоленных почв.

Дифференциация Ra по профилю в дерново-карбонатных типичных и выщелоченных почвах выражена хорошо, а Th — слабо. Резкая неравномерность распределения Th по профилю проявляется в дерново-карбонатных оподзоленных почвах, однако диапазон изменения концентраций в генетических почвенных горизонтах меньше, чем для Ra.

Выявленный характер распределения радиоэлементов с глубиной в дерново-карбонатных почвах указывает на большую подвижность в них Ra по сравнению с Th. Неравномерность рас-

пределения, а следовательно, и подвижность радиоэлементов возрастает в кислых оподзоленных разновидностях дерново-карбонатных почв.

Геохимическая подвижность радиоэлементов в почвах связана с изменением минералогического состава под влиянием почвообразовательных процессов.

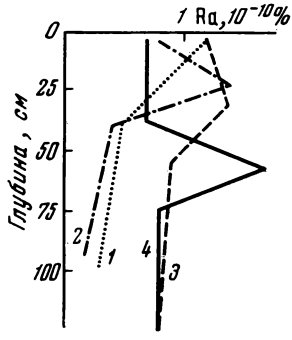


Рис. 10. Влияние почвообразовательного процесса на распределение Ra по почвенному профилю с глубиной в различных подтипах дерново-карбонатных легкосуглинистых почв

1 — разр. 116 дерново-карбонатная типичная маломощная; *2* — разр. 118 дерново-карбонатная типичная среднемощная; *3* — разр. 113 дерново-карбонатная выщелоченная; *4* — разр. 123 дерново-карбонатная оподзоленная

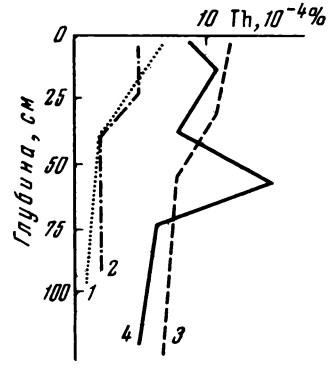


Рис. 11. Влияние почвообразовательного процесса на распределение Th по почвенному профилю с глубиной в различных подтипах дерново-карбонатных легкосуглинистых почв:

1 — разр. 116 дерново-карбонатная типичная маломощная; *2* — разр. 118 дерново-карбонатная типичная среднемощная; *3* — разр. 113 дерново-карбонатная выщелоченная; *4* — разр. 123 дерново-карбонатная оподзоленная

Аккумуляция в иллювиальном горизонте идет синхронно концентрированию глинистых минеральных новообразований почвенного слоя.

ВЫВОДЫ

1. Распространенность Ra и Th в дерново-карбонатных почвах Эстонской ССР носит региональный характер.

2. По величине концентрации радиоэлементов дерново-карбонатные почвы ЭССР делятся на три зоны: I. Зона центральной Эстонии (Пандиверская возвышенность и Вооремаа) с нормальным содержанием в почвах Ra [$(0{,}7—1{,}2)\cdot10^{-10}$%] и Th [$(6—12)\cdot10^{-4}$%]; II. Зона западной Эстонии (Западно-Эстонская низменность: Рапловский район, Харьюский район, острова

Западно-Эстонского архипелага) с нормальным содержанием в почвах Ra [(0,7—1,2) $\cdot 10^{-10}$%] и недостаточным содержанием Th [1,5—6) $\cdot 10^{-4}$%]; III. Зона южной Эстонии (Выруский, Валгаский районы) с недостаточным содержанием Ra [(0,4—0,5) $\cdot 10^{-10}$%] и Th [(4—7) $\cdot 10^{-4}$%] в эродированных дерново-карбонатных почвах.

3. Характер распределения и дифференциация Ra и Th по почвенному профилю определяется типом, интенсивностью и длительностью почвообразовательного процесса.

4. Окультуривание не искажает картину распределения Ra и Th в почвенном профиле, если вспашка не проникает глубже гумусового горизонта (Baranov a. o., 1964).

5. Максимум аккумуляции Ra и Th в дерново-карбонатных почвах на рихковой морене перемещается от поверхностного гумусового горизонта A_1 слабо развитых почв на глубину в иллювиальные горизонты хорошо развитых почв.

6. Ассимиляция радиоэлементов в почвенных горизонтах происходит одновременно с развитием почвы.

7. В дерново-карбонатных почвах Эстонии Ra геохимически более подвижен, чем Th.

ЛИТЕРАТУРА

Баранов В. И., Морозова Н. Г., Кунашева К. Г. Естественные радиоэлементы в перегнойно-карбонатных почвах Эстонской ССР.— Юбил. сб. к 70-летию акад. А. П. Виноградова. «Проблемы геохимии». М., Изд-во «Наука», 1965.

Баранов В. И., Кунашева К. Г. и др. Некоторые закономерности распределения и миграции радиоактивных элементов в почвенном покрове.— Доклад P/385 на 3-й Междунар. конференции по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1964.

Вареп Э. Ф. Физико-географическое ландшафтное районирование Эстонской ССР.— Ученые зап. Латв. гос. ун-та, 1961, т. XXXVII.

ЕСТЕСТВЕННАЯ РАДИОАКТИВНОСТЬ ПОЧВ ХАРЬКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Э. И. Вешко

На протяжении всей эволюции растения развивались в присутствии радиоактивных элементов. В связи с этим определенный уровень естественной радиоактивности необходим, видимо, для их успешного роста и развития.

Результаты работ Н. Г. Жежеля (1956, 1962), А. А. Дробкова (1958), П. А. Власюка (Власюк, Голікова, 1958) и других

исследователей показали, что положительное влияние радиоэлементов на урожайность сельскохозяйственных культур зависит главным образом от обеспеченности растений элементами питания и уровня радиоактивности почв. Вместе с тем, как указывает В. И. Баранов (1962), нарушение равновесия продуктов распада урана и тория с материнским элементом может дать ценные сведения о протекающих в почвах геохимических процессах.

Важное значение данной проблемы побудило изучить естественную радиоактивность почв левобережной части УССР. Кроме суммарной β-радиоактивности почв, определялся также валовой калий по описанной К. А. Андреевой (1960) методике, в которую внесены некоторые изменения. Благодаря различной энергии β-излучения таких основных радиоэлементов почвы, как K^{40}, уран и торий, возможно путем экранирования счетчика фольгой определить удельный вес указанных элементов в суммарной радиоактивности почвы, а затем найти и процентное содержание калия.

Однако вследствие слабой радиоактивности почвы величины, получаемые при экранировании счетчика, имеют низкую точность и поэтому определение калия указанным методом приводит к значительным ошибкам, несмотря на продолжительное время измерения.

Исходя из того, что β-радиоактивность почв на 70% и более обусловлена R^{40} и коэффициент ослабления экраном потока его β-частиц в условиях измерения составляет 0,31, мы рекомендуем исключить определение почвы с экранированным счетчиком и вместо этого находим одну треть от количества импульсов, зарегистрированных установкой Б-2 без применения экрана.

При сравнении предложенной модификации радиометрического определения калия с данными химического метода (спекание почвы по Смиту и определение калия на пламенном фотометре) получены удовлетворительные результаты. Во всяком случае при параллельном определении калия в более чем 100 образцах разных типов почв Сумской, Харьковской областей и Донбасса не обнаружено статистически достоверного различия между показаниями обоих методов.

В результате проведенных исследований получены многочисленные данные, для обработки которых применялись методы математической статистики. Данные об уровнях естественной радиоактивности почв Харьковской области приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, для исследованных подтипов черноземов характерно понижение с глубиной уровня как суммарной радиоактивности, так и радиоактивности, обусловленной K^{40}, что связано с достоверным уменьшением в этом же направлении содержания илистой, пылеватых фракций и увеличением количества песчаных (данные не приводятся). Однако, несмотря

Таблица 1

Уровень суммарной β-активности и радиоактивности, обусловленной K^{40} в почвах Харьковской области

(в условных единицах)

Почва	Горизонт	Суммарная β-активность				Радиоактивность, обусловленная K^{40}				Удельная радиоактивность K^{40} в суммарной радиоактивности, %
		M	*m*	σ	*v*, %	*M*	*m*		*v*, %	
Чернозем мощный на лёссах	$H_{пах}$	126,8	2,1	14,1	11	107,0	2,4	15,4	14	84
	$H_{п.\ пах}$	132,4	3,6	19,3	15	109,0	2,8	14,9	14	82
	$H_{рк}$	129,4	2,7	15,9	12	108,8	3,4	19,9	18	84
	$P_{нк}$	119,0	2,9	15,9	13	100,0	2,3	12,3	12	84
	$P_{к}$	112,4	3,0	19,6	17	94,0	2,7	17,5	18	83
обыкновенный	$H_{пах}$	130,6	3,2	22,7	17	111,0	2,9	20,2	18	84
	$H_{п.\ пах}$	125,8	2,6	15,2	12	106,1	2,6	15,2	14	81
	$H_{рк}$	129,2	2,7	16,7	13	107,9	3,2	19,6	18	83
	$P_{нк}$	115,0	6,4	19,3	17	97,3	3,0	16,9	17	84
	$P_{к}$	110,5	3,0	19,2	17	95,5	3,6	22,8	23	86
реградированный	$He_{пах}$	121,5	3,4	17,8	15	103,1	2,6	13,3	12	84
	$H_{п.\ пах}$	118,2	4,8	8,8	7	102,4	1,9	8,1	8	86
	$H_{рік}$	121,0	4,2	18,7	15	105,0	3,5	15,6	15	86
	$P_{нік}$	110,5	3,3	14,3	13	92,3	2,5	10,4	11	83
	$P_{к}$	102,8	4,6	21,6	21	91,0	3,4	15,7	17	88
оподзоленный	$He_{пах}$	124,2	5,5	26,9	21	100,4	3,4	16,1	16	80
	$He_{п.\ пах}$	112,5	5,7	22,8	20	93,8	4,9	19,6	21	83
	$H_{рік}$	115,8	4,1	19,2	17	96,2	4,0	18,4	19	83
	$P_{нік}$	119,0	4,2	17,2	14	99,0	4,7	19,4	20	83
	$P_{к}$	109,0	5,4	25,0	13	100,0	5,6	23,2	23	91
мощный выщелоченный	$H_{пах}$	128,6	2,5	13,3	10	109,7	2,6	14,1	12	85
	$H_{п.\ пах}$	124,3	5,2	23,9	19	102,9	4,0	18,1	18	82
	$H_{р}$	122,5	2,4	12,0	10	103,6	2,3	11,3	10	84
	$P_{нк}$	120,5	2,8	13,3	11	102,2	2,3	10,8	10	84
	$P_{к}$	111,6	3,4	19,2	17	94,8	2,2	12,2	12	84
обыкновенный выщелоченный	$H_{пах}$	117,6	6,9	34,4	29	94,6	5,5	28,5	30	80
	$H_{п.\ пах}$	111,9	7,4	29,6	26	94,4	5,8	23,1	24	84
	$H_{р}$	121,0	6,3	28,3	23	96,3	4,8	20,8	21	79
	$P_{нк}$	106,3	6,7	22,3	20	88,1	6,1	20,4	23	82
	$P_{к}$	104,5	6,2	29,2	28	87,2	5,8	27,3	31	83
глубоко слабосолонцеватый	$He_{пах}$	125,3	4,0	14,6	11	105,4	3,5	12,8	12	84
	$H_{рі}$	109,3	9,9	38,4	35	96,7	6,3	23,6	24	88
	$P_{к}$	100,7	6,2	23,4	23	77,0	7,7	30,6	39	76

Таблица 1 (*продолжение*)

Почва	Горизонт	Суммарная β-активность				Радиоактивность, обусловленная K^{40}				Удельная радиоактивность K^{40} в суммарной радиоактивности, %
		M	*m*	σ	*v*, %	*M*	*m*	σ	*v*, %	
глубоко среднесолонцеватый	$He_{пах}$	102,7	7,8	25,9	25	91,6	7,2	25,1	27	89
	Hi	94,0	10,3	35,7	38	79,0	8,8	30,5	38	84
	P_{ks}	79,0	11,8	37,5	47	66,0	8,6	27,3	41	83
супесчаный	H	48,3	5,4	22,9	47	33,3	4,6	19,7	59	68
	H	32,0	6,2	14,0	43	26,0	4,6	10,2	39	81
	P	42,0	8,1	18,3	43	38,0	7,1	16,0	42	90
темно-серый оподзоленный	$He_{пах}$	148,5	6,3	22,8	15	122,3	5,7	20,5	16	82
	Hi	133,4	3,4	11,8	9	110,7	3,1	11,4	10	82
	I	127,4	6,3	22,9	18	103,9	4,7	16,9	16	81
	$P_к$	103,3	1,3	3,3	3	91,7	7,3	9,0	9	88
серый оподзоленный	He	139,0	6,1	17,5	12	113,9	5,1	14,5	12	81
	I	128,5	3,7	9,9	9	104,3	2,8	7,3	7	81
	$P_к$	116,0	8,3	18,6	16	96,0	6,0	13,5	14	82
Луговая поверхностно слабосолонцеватая солончаковая на аллювии	$HI_{кс}$	110,0	3,9	11,2	10	92,8	4,9	13,9	14	84
	$HP_{iкс}$	113,3	1,9	4,7	4	98,4	2,8	6,9	7	86
	$H_{piкс}$	101,4	1,1	2,9	3	88,4	1,1	2,9	4	80
Луговая глубоко слабосолонцеватая солончаковая	He_{ks}	98,3	8,2	34,8	35	81,2	7,4	31,3	38	82
	H_{piks}	76,2	6,9	27,6	35	59,4	5,1	20,4	34	77
	P_{kgls}	83,7	8,4	23,9	29	66,2	7,8	22,3	33	79
Луговая глубоко среднесолонцеватая солончаковая	He_{ks}	104,0	10,3	23,1	22	88,8	11,2	25,2	28	85
	H_{piks}	90,0	10,9	24,5	27	72,0	9,9	22,3	30	80
	P_{kgls}	83,3	7,0	25,4	30	70,7	7,0	25,4	35	84

на повышение содержания ила (на 8% по сравнению с верхним горизонтом) в иллювиальном горизонте серых и темно-серых оподзоленных почв, его радиоактивность такая же, как и верхнего горизонта. Аналогичное явление наблюдается также и в нижней части иллювиального горизонта среднесолонцеватых черноземов, развитых на лёссовидных суглинках. Все эти факты свидетельствуют о том, что уровень радиоактивности исследованных почв зависит не только от количественного соотношения между отдельными фракциями, но и от их минералогического состава.

Так как минералы почв, особенно первичные, в значительной мере унаследованы от почвообразующих пород, представляет интерес выяснить влияние последних на радиоактивность почв.

Как установлено, по уровню радиоактивности лёссовые почвообразующие породы изученных подтипов черноземов и лесостепных оподзоленных почв не различаются между собой. Исключение составляют лишь лёссовидные почвообразующие породы среднесолонцеватых черноземов, радиоактивность которых ниже, чем у указанных ранее пород. Радиоактивность аллювиальных отложений значительно ниже, чем лёссовых почвообразующих пород одинакового с ними механического состава.

Влияние почвообразующих пород на уровень радиоактивности почв можно наблюдать при сравнении радиоактивности верхних горизонтов. Здесь имеет место та же закономерность, что и для почвообразующих пород: радиоактивность верхнего горизонта луговых солонцеватых солончаковых почв и среднесолонцеватых черноземов ниже, чем других почв. Правда, и здесь выделяются более высокой радиоактивностью верхние горизонты темно-серых и серых оподзоленных почв. В связи с тем, что упомянутые горизонты легче по механическому составу, чем соответствующие горизонты черноземов, повышение их радиоактивности объясняется, видимо, изменениями в количественных соотношениях между калийсодержащими минералами. На эти изменения указывает некоторое повышение в них содержания калия.

Небольшая величина вариационного коэффициента ($v \pm 10$—35%) свидетельствует об относительно слабом варьировании уровня радиоактивности исследованных почв и почвообразующих пород.

Главным радиоэлементом почв является K^{40}, вклад которого в суммарную β-активность почв Харьковской области составляет 76—90%.

Для установления степени линейной связанности между суммарной радиоактивностью некоторых почв и отдельными группами почвенных частиц определялись коэффициенты корреляции между ними, а также составлялись уравнения регрессии по методике, описанной Л. М. Батунером и М. Е. Позиным (1960). Полученные результаты представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, между содержанием ила, пыли, песка и радиоактивностью почв существует достаточно тесная корреляционная связь. При этом между илом, пылью и радиоактивностью почв имеется прямая зависимость, а между песком и радиоактивностью — обратная.

Наличие достаточного количества образцов, отобранных в разных районах распространения указанных почв, относительно хорошо выраженная зависимость их радиоактивности от отдельных групп гранулометрических элементов, а также слабая сте-

Таблица 2

Корреляционная связь между суммарной β-активностью и илистыми, пылеватыми и песчаными частицами почв

Почва	Горизонт	Коэффициент корреляции			Уравнения регрессии X_1 по Y и X_3 по Y
		$\gamma\ X_1Y$	$\gamma\ X_2Y$	$\gamma\ X_3Y$	
Чернозем:					
обыкновенный (n=62) . . .	$H_{пах}$	0,53	0,51	—0,70	X_1=1,267 Y+22,18 X_3=51,59—3,21 Y
» (n=35) . . .	$P_к$	0,31	0,44	—0,50	X_1=0,505 Y+26,87 X_3=44,42—1,88 Y
обыкновенный выщелоченный (n=32)	$H_{пах}$	0,75	0,81	—0,87	X_1=1,875 Y+13,76 X_3=80,09—5,17 Y
То же (n=16)	$P_к$	0,89	0,50	—0,67	X_1=2,198 Y+5,84 X_3=65,83—3,32 Y
оподзоленный (n=22) . .	$He_{пах}$	0,51	0,75	—0,40	X_1=1,85 Y+11,33 X_3=51,85—2,63 Y
Лёссовые почвообразующие породы (n=64)	$P_к$	0,45	0,39	—0,55	X_1=0,828 Y+23,06 X_3=45,77—1,96 Y
Чернозем обыкновенный и оподзоленный (n=116) . .	$H_{пах}$	0,57	0,55	—0,63	X_1=1,46 Y+19,0 X_3=55,85—3,42 Y

Примечания: γ — коэффициент корреляции; X_1 — содержание ила, %; X_2—содержание пыли, %; X_3 — содержание песка, %; Y — суммарная β-активность.

пень ее варьирования позволяют при помощи составленных уравнений регрессии найти наиболее вероятное содержание ила и песка.

Если принять во внимание, что время измерения радиоактивности почвенного образца составляет всего около 1 часа, то упомянутым методом расчета можно пользоваться в некоторых случаях вместо трудоемкого метода определения механического состава.

Следует отметить, что при помощи составленных уравнений регрессии нельзя вычислить суммарную радиоактивность почв, если известно содержание ила или песка, для этого необходимо составить новые уравнения.

По уровню естественной радиоактивности исследованные почвы следует разделить на несколько групп (рис. 1). К группе почв с низкой активностью относятся песчаные и супесчаные. Группу умеренной радиоактивности составляют почвы главным образом лёссовых террас. Средний уровень радиоактивности

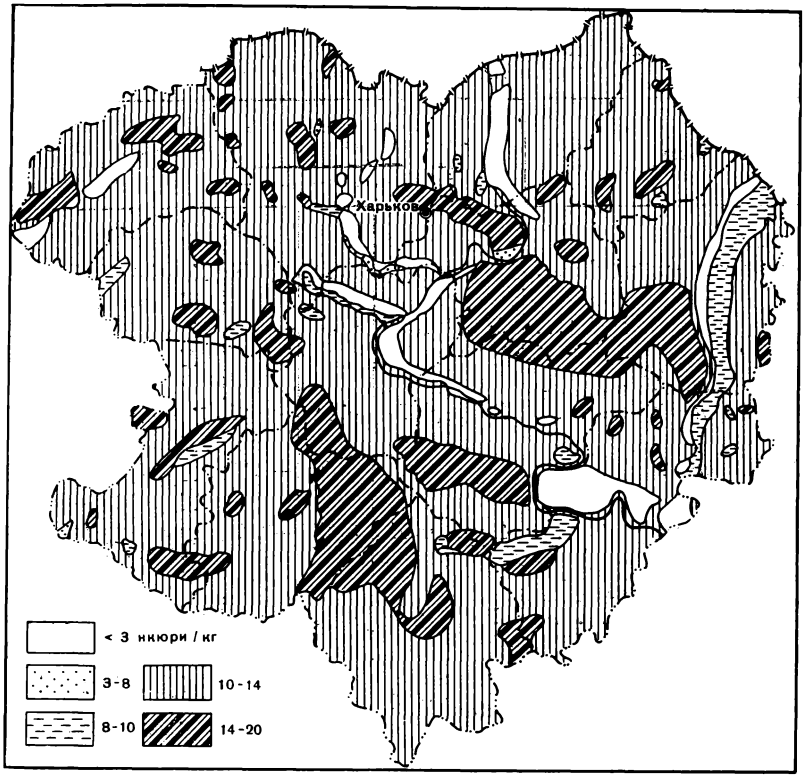


Рис. 1. Схематическая картограмма естественной радиоактивности почв Харьковской области

характерен для большинства почв. В группу несколько повышенной радиоактивности входят некоторые черноземы и лесостепные оподзоленные почвы.

ВЫВОДЫ

1. Лёссовые почвообразующие породы разных подтипов черноземов Харьковской области, за исключением среднесолонцеватых, имеют одинаковую радиоактивность. Более низким уровнем ее отличаются лёссовидные почвообразующие породы среднесолонцеватых черноземов, а особенно аллювиальные отложения.

2. Радиоактивность верхних горизонтов исследованных почв определяется главным образом уровнем радиоактивности почвообразующих пород.

3. Для большинства почв наблюдается достоверное снижение радиоактивности с глубиной, что связано с облегчением в этом же направлении механического состава.

4. Не установлено изменения уровня радиоактивности в иллювиальных горизонтах серых и темно-серых оподзоленных почв.

5. Естественная β-активность изученных почв на 76—90% обусловлена K^{40}.

6. При помощи составленных для некоторых почв уравнений регрессии можно рассчитать наиболее вероятное содержание в них ила и песка.

ЛИТЕРАТУРА

Андреева Е. А. Радиоактивность почв и определение калия радиометрическим методом.— Почвоведение, 1960, № 5.

Баранов В. И., Морозова Н. Г., Кунашева К. Г. и др. Естественная радиоактивность некоторых типов почв СССР.— В сб.: Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. Изд-во Ростовск. ун-та, 1962.

Батунер Л. М., Позин М. Е. Математические методы в химической технике. Л., Гос. н.-т. изд-во хим. лит-ры, 1960.

Власюк П. А., Голікова О. П. Вплив різних форм калійних добрив на врожай рослин.— Вісник с. г. науки, 1958, № 11.

Дробков А. А. Микроэлементы и естественные радиоактивные элементы в жизни растений и животных. Изд-во АН СССР, 1958.

Жежель Н. Г. Основные итоги исследований по применению сланцевой муки в качестве органо-минерального радиоактивного удобрения (за 1945—1955 гг.).— Зап. Ленингр. с.-х. ин-та, 1956, вып. 2.

Жежель Н. Г. Значение природной радиоактивности на примерах искусственного обогащения почв радием.— В сб.: Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. Изд-во Ростовск. ун-та, 1962.

Глава V

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РАДИОИЗОТОПОВ

ИЗМЕРЕНИЕ β-АКТИВНОСТИ ИЗОТОПОВ С АКТИВНОСТЬЮ ОТ $5 \cdot 10^{-13}$ ДО $5 \cdot 10^{-7}$ *кюри* МЕТОДОМ 4π-СЧЕТЧИКА

Р. М. Полевой

Успехи ядерной техники за последние десятилетия привели к широкому использованию изотопов во многих областях науки и практики. Особенно широкое распространение получил метод меченых атомов как один из самых чувствительных методов при изучении кинетики реакций в неорганической и органической среде. Работа с мечеными атомами в конечном итоге сводится к определению радиоактивности ряда образцов тем или иным методом. При решении многих задач очень часто необходимо знать не только относительную активность исследуемого препарата, но и абсолютное число радиоактивных атомов, содержащихся в нем. Поэтому особенно актуальными становятся проблемы абсолютного счета α- и β-частиц и стандартизации измерений.

Измерения активности препаратов с малой активностью в этом плане не составляют исключения, хотя и требуют создания счетных установок большой чувствительности. При помощи этих установок можно изучать естественную радиоактивность материалов, почвы, растений, воздуха, воды и пищи, т. е. всех объектов, собственная радиоактивность которых чрезвычайно мала. Особенно актуальными становятся такие измерения при определении загрязненности пищевых продуктов биологически опасными радиоактивными изотопами, в первую очередь Sr^{90}.

Точность определений зависит от многих факторов, связанных как с условиями измерения, так и с природой самого радиоактивного изотопа. Наиболее сложная ситуация возникает при измерении β-активности препаратов, поэтому целесообразно кратко рассмотреть факторы, играющие существенную роль в подобных измерениях.

Стандартная процедура измерения состоит в определении числа импульсов в единицу времени, возникающих в детекторе под действием β-частиц, попадающих из радиоактивного источника в чувствительный объем детектора. β-Частицы вылетают из распадающихся ядер изотропно, поэтому в чувствительный объем детектора попадает только некоторая их часть, определяемая телесным углом, под которым источник «видит» детектор. На своем пути от места возникновения до детектора β-частицы проходят слой вещества источника, в котором они частично рассеиваются и поглощаются, слой воздуха между источником и детектором и, наконец, стенки детектора, в которых также происходит рассеяние и поглощение. Поэтому, если мы захотим выразить число распадов в источнике (его радиоактивность) N_0 через число сосчитанных импульсов $N_{сч}$, то зависимость получится довольно сложной:

$$N_0 = K_1K_2K_3K_4K_5K_6N_{сч}, \qquad (1)$$

где K_1 — коэффициент, учитывающий форму образца и детектора и их взаимное расположение; K_2 — коэффициент, учитывающий саморассеяние и самопоглощение излучения в источнике; K_3 — коэффициент, учитывающий поглощение в воздухе; K_4 — коэффициент, учитывающий поглощение в стенке счетчика; K_5 — коэффициент, учитывающий обратное рассеяние β-частиц от подложки источника; K_6 — коэффициент, учитывающий конкретную схему распада изотопа и прежде всего число электронов, возникающих в одном акте распада.

Для изотопов со сложной схемой распада величина $1/K_6$ может достичь значения 2 электрона и более на 1 распад за счет выбивания из оболочки атома так называемых электронов внутренней конверсии и электронов Оже.

Коэффициенты K_2, K_3, K_4 и K_5, помимо поверхностной плотности и формы источника, существенным образом зависят от средней энергии спектра β-излучения, т. е. опять-таки от конкретной схемы распада радиоактивного изотопа.

Расчет этих коэффициентов в общем случае столь же труден, сколь и недостоверен. Поэтому на практике для абсолютных измерений применяют источники, изготовленные из изотопа, подлежащего измерению или имеющего ту же среднюю энергию β-излучения, что и подлежащий измерению изотоп, но с известной радиоактивностью $N_{сч\,эт}$. Измеряя этот эталонный источник на счетной установке в тех же условиях, что и рабочие образцы, находят экспериментальный коэффициент перехода K_0

$$K_0 = \frac{N_{0\,эт}}{N_{сч\,эт}}, \qquad (2)$$

где $N_{сч\,эт}$ — скорость счета для эталонного источника. Тогда для

рабочих источников той же формы и веса и с тем же спектром, что и эталонный, имеем

$$N_0 = K_0 N_{сч}.$$

При одинаковом расположении счетчика и источника для данного радиоактивного изотопа K_0 в первом приближении будет зависеть только от веса источника. Имея несколько эталонных источников одинаковой формы, но разного веса P, можно построить зависимость $K_0(P)$, которой обычно и пользуются для определения абсолютной активности рабочих образцов. Графики зависимости $K_0(P)$ для некоторых изотопов при измерении активности 4π-счетчиком приведены на рис. 6.

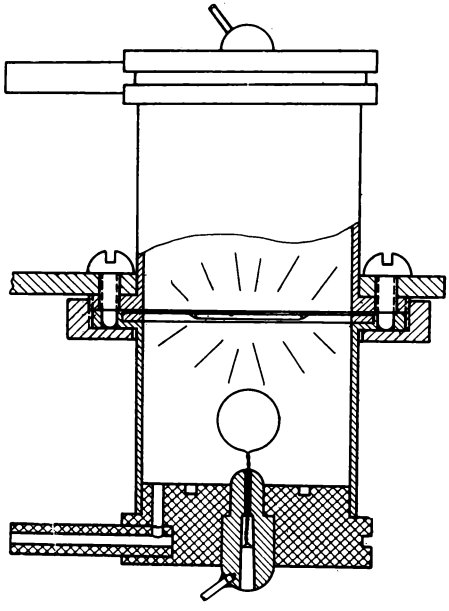


Рис. 1. Схема газоразрядного 4π-счетчика

Эталонные источники приготавливаются из растворов, удельная радиоактивность которых достаточно велика для получения практически невесомых слоев с достаточной для измерения активностью. Капля такого раствора наносится на тонкую пленку, высушивается и просчитывается на 4π-счетчике.

4π-счетчик является таким детектором заряженных частиц, у которого радиоактивный источник помещен внутри чувствительного объема так, что все заряженные частицы, вылетевшие из источника, попадают в этот объем и регистрируются. Таким образом осуществляется подсчет частиц в полном телесном угле, величина которого равна 4π стерадиан, откуда счетчик и получил свое название. Газоразрядный 4π-счетчик конструктивно представляет собой металлическую коробочку, разделенную пополам плоской тонкой пленкой, на которой нанесен источник (рис. 1). Внутри каждой половинки на изоляторах крепится тонкая (примерно 20—30 *мк*) металлическая нить, на которую подается положительное (относительно корпуса счетчика и пленки) высокое напряжение. Через объем счетчика продувается рабочий газ. Заряженная частица, вылетевшая из источника, сталкиваясь с атомами газа, ионизирует его, создавая вдоль своего пути пары отрицательно заряженных элек-

тронов и положительно заряженных ионов, которые в электрическом поле перемещаются к противоположно заряженным электродам.

Электроны, двигаясь к нити, сильно ускоряются и выбивают из атомов газа новые электроны, которые также ускоряются и т. д. Процесс продолжается лавинообразно, пока все электроны не достигнут нити. При этом в газе возникает импульс тока, а на нити импульс напряжения, который усиливается электронным усилителем и регистрируется пересчетной схемой. В зависимости от рода наполняющего газа и величины подаваемого на нить напряжения процесс разряда может продолжаться от долей микросекунды (пропорциональный режим и режим ограниченной пропорциональности) до сотен микросекунд (гейгеровский режим). Естественно, предпочтительнее работать в режиме коротких разрядов, так как в этом случае число частиц, которое счетчик может зарегистрировать в единицу времени без просчетов (максимальная загрузка), значительно больше.

При измерении невесомых образцов, нанесенных на тонкие пленки, в 4π-счетчике, работающем в режиме ограниченной пропорциональности, поправки сводятся к минимуму. Однако они все же имеют место и при точных измерениях их следует учитывать.

ПОПРАВКА НА НАКЛОН ПЛАТО

Как известно, форма β-спектра различна для разных изотопов и зависит от граничной энергии β-излучения, заряда ядра и знака излучаемой частицы. Пусть $dN/dE = f(E)$. Для позитронных спектров $f(0) = 0$. Для электронных спектров $f(0) \neq 0$. Кроме того, на непрерывный спектр может накладываться дискретный спектр вторичных электронов — электронов Оже и электронов внутренней конверсии (рис. 2).

Рассмотрим процесс абсолютного счета частиц, имеющих непрерывный спектр по энергии $f(E)$ с $f(0) \neq 0$. Предположим, что коэффициент газового усиления достаточно велик, т. е. хорошо описывается формулой

$$K_г = Ae^{\alpha V}, \tag{3}$$

где постоянные A и α зависят от геометрии и наполнения счетчика, а V — напряжение на счетчике, отсчитываемое от начала пропорциональной области.

Пусть u — амплитудный порог срабатывания регистрирующего устройства. Амплитуда импульса, идущего со счетчика, зависит от напряжения на счетчике, как

$$u = iBe^{\alpha V}, \tag{4}$$

где i — число пар ионов, образованных частицей, вызвавшей импульс. Напишем распределение импульсов по числу пар ионов $dN/di=f(i)$, где N — приведенная величина, т. е.

$$\int_0^\infty f(i)\,di = 1. \tag{5}$$

Тогда доля импульсов η, зарегистрированных пороговым устройством при напряжении V, будет равна

$$\eta = \int_{i_{\text{мин}}}^{i_{\text{макс}}} f(i)\,di, \tag{6}$$

где $i_{\text{мин}} = u_{\text{п}}/Be^{\alpha V}$ — минимальное число пар ионов, вызывающее срабатывание регистратора при данном значении V.

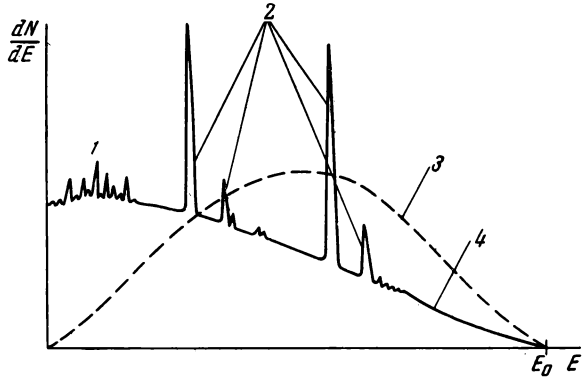


Рис. 2. Формы спектров:
1 — электроны Оже; 2 — электроны внутренней конверсии; 3 — позитронный спектр; 4 — β-спектр

Так как $\int_0^{i_{\text{макс}}} f(i)\,di = 1$, то доля незарегистрированных импульсов Δ дается выражением

$$\Delta = 1 - \eta = \int_0^{i_{\text{мин}}} f(i)\,di = f(i_{\text{ср}})\,u_{\text{п}}/Be^{\alpha V}. \tag{7}$$

Поскольку $f(0) < \infty$, то увеличивая V и понижая тем самым верхний предел интегрирования, можно сделать величину Δ сколь угодно малой. Критерием малости Δ может служить величина наклона плато. Действительно, величина наклона плато $d\eta/dV$ получается

дифференцированием интеграла η по нижнему пределу

$$\frac{d\eta}{dV} = f(u_п/Be^{\alpha V})\, u_п\alpha/Be^{\alpha V}. \qquad (8)$$

Полагая, что $|(df/di)|_0 < \infty$, что в реальных случаях всегда соблюдается, имеем при больших значениях V:

$$f(i_{ср}) \simeq f(u_п/Be^{\alpha V}). \qquad (9)$$

Отсюда

$$\Delta = \alpha^{-1} d\eta/dV, \qquad (10)$$

т. е. при малом наклоне плато относительная ошибка в счете, обусловленная наличием порогового устройства[1], численно не превышает величины $\alpha^{-1}d\eta/dV$, где $d\eta/dV$ — наклон плато в точке счета и α — коэффициент в показателе степени в уравнении (3). Обе эти величины легко определяются экспериментально из кривой $\eta(V)$.

Осуществление абсолютного счета частиц, имеющих непрерывный энергетический спектр, накладывает определенные требования на радиотехнику в смысле амплитудных перегрузок. Действительно, для наиболее неблагоприятного случая — $f(0) = f_{макс}$ — величина $i_{макс}/i_{мин}$ должна быть не менее 200, чтобы регистрировать 99% всех электронов.

Таким образом, $K_п = 200$ — это минимальная величина коэффициента амплитудной перегрузки. В действительности эта цифра увеличивается примерно втрое за счет разброса коэффициента газового усиления вдоль нити при данном напряжении. Кроме того, чтобы получить плато протяженностью $(V_{макс} - V)$ *в*, эта величина должна быть увеличена в $\exp[\alpha(V_{макс} - V)]$ раз. Для большинства таких систем α выбирается $\simeq 0{,}01$, т. е. для получения плато 200 *в* необходимо увеличить $K_п$ еще в 8 раз.

Таким образом, приходим к требованию: $K_п \geqslant 5 \cdot 10^3$ при длине плато 200 *в*, $\alpha = 0{,}01$ и $\eta = 0{,}99$. Очевидно, что для $\eta = 0{,}995$ $K_п \geqslant 10^4$.

Выход на плато должен осуществляться по формуле $1 - Ce^{-\alpha V}$, откуда и определяется величина α. Поскольку наклон плато не превышает 1% на 100 *в* в точке счета, то α может определяться довольно грубо.

Сказанное выше справедливо также и для области ограниченной пропорциональности с той только разницей, что требования к коэффициенту амплитудной перегрузки несколько снижаются за счет уменьшения коэффициента α.

Практически 4π-счетчики, работающие в пропорциональной области и в области ограниченной пропорциональности, имеют

[1] Расчет справедлив также и для сцинтилляционного детектора, так как $u_{сч} = Ce^{\alpha V}$, где C и α — постоянные, V — напряжение на ФЭУ.

плато протяженностью в несколько сот вольт с наклоном меньшим, чем 0,1% на 100 *в*. Положение начала плато на шкале напряжений, вообще говоря, зависит от средней энергии β-излучения, однако при достаточной длине плато всегда можно выбрать рабочую точку, в которой осуществляется абсолютный счет всех ионизирующих частиц, попадающих в чувствительный объем счетчика.

ПОПРАВКА НА ПОГЛОЩЕНИЕ В ПЛЕНКЕ ПОДЛОЖКИ

Электроны, вылетевшие из источника в направлении подложки, рассеиваются и поглощаются в ней. При этом рассеянные частицы возвращаются в чувствительный объем счетчика

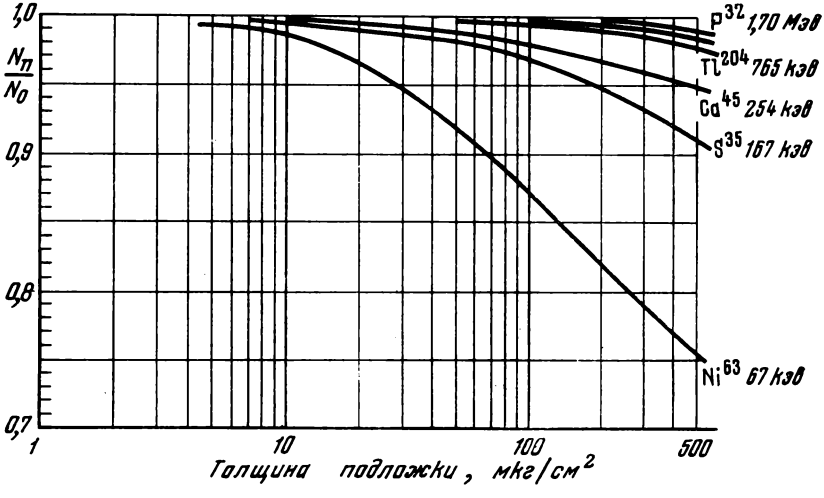


Рис. 3. Кривые поправок на поглощение

и регистрируются. Поглощенные частицы не дают импульса в счетчике, и при точном определении радиоактивности источника поглощение следует учитывать. Оговоримся сразу, что эти поправки существенны только для толстых пленок и для препаратов с малой граничной энергией E_0. Для пленок толщиной до 30 *мкг/см²* при $E_0 \geqslant 0{,}2$ *Мэв* эта поправка не превышает 1—2%. При известной толщине подложки поправки на поглощение можно вводить, пользуясь графиком рис. 3, (Pate a. o., 1955 a—b). Если число электронов, испускаемых на один распад, >1, то эта поправка уменьшается, а расчет проводится по более сложным формулам.

ПОПРАВКА НА ЭЛЕКТРИЗАЦИЮ ПЛЕНКИ

В процессе работы счетчика положительные ионы, попадая на пленку подложки источника, заряжают ее положительно. Поэтому электрическое поле счетчика несколько искажается, создавая вблизи источника нечувствительную область. Это приводит к тому, что β-частицы, вылетевшие из источника с малой энергией и остановившиеся в этой нечувствительной области, не будут зарегистрированы. Для пленки диаметром 10 *мм* при напряжении на счетчике около 3 *кв* эта поправка $\Delta_э$ с хорошей точностью описывается выражением.

$$\Delta_э = \frac{1,2}{E_0}\,\%, \tag{11}$$

где E_0 — граничная энергия β-спектра, *Мэв*.

При точных измерениях для устранения эффекта электризации пленку предварительно металлизируют со стороны, противоположной источнику, напыляя в вакууме полупрозрачный слой алюминия.

ПОПРАВКА НА САМОПОГЛОЩЕНИЕ В ИСТОЧНИКЕ

Когда удельная активность раствора недостаточно высока для приготовления «невесомых» источников, вводится поправка на самопоглощение в источнике, определяемая по графику рис. 4.

Поправка на самопоглощение вычислялась на основании экспериментальных данных по самопоглощению β-излучения Ni^{63} с граничной энергией 67 *кэв* (Pate a. o., 1956). Результаты вычислений приведены в виде графика зависимости $E_{эфф}$ от поверхностной плотности источника g (кривая 2); $g = m/S$, где m — вес сухого остатка, S — площадь активного пятна. Предполагается, что все электроны β-спектра с энергией больше $E_{эфф}$ попадают в рабочий объем счетчика и регистрируются, а все электроны с меньшей энергией полностью поглощаются в источнике.

Величина самопоглощения для конкретного β-излучателя определяется как отношение площади β-спектра в интервале энергий от 0 до $E_{эфф}$ к полной площади β-спектра. В действительности величина $E_{эфф}$ зависит от формы β-спектра, однако поправка на этот эффект не превышает величины $\frac{0,2E_{эфф}}{E_0}$, где E_0 — граничная энергия β-излучения, т. е. для большинства β-излучателей может не учитываться.

Для удобства на том же графике приведены зависимости E_0 от g, в которых величина самопоглощения играет роль параметра. Поправка на самопоглощение не превышает 1, 2, 3% от измеряемой активности любого β-излучателя, если точка с

координатами E_0, g для данного источника лежит соответственно выше кривых 1, 2 и 3.

С учетом перечисленных поправок удельная активность эталонного раствора может быть определена на 4 π-счетчике с точностью до 1—2%, что вполне достаточно для решения большинства практических задач.

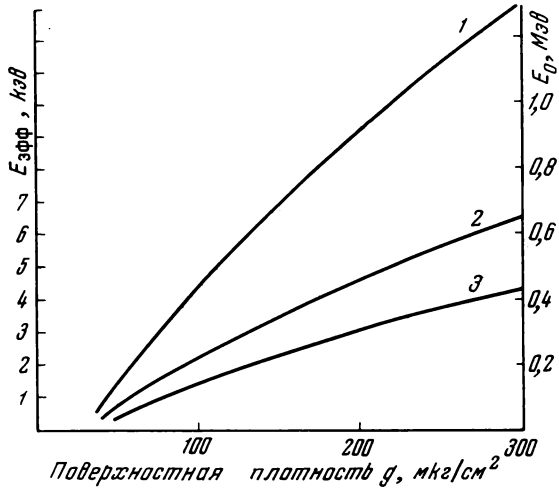


Рис. 4. Кривые поправок на самопоглощение:
1, 2, 3 — эквивалентны соответственно *1, 2* и *3%*

Вопросы уменьшения фона установки при таких измерениях не рассматриваются, так как измеряемые активности, как правило, значительно больше фона. Однако эта проблема приобретает первостепенное значение, как только появляется необходимость измерять образцы, полная активность которых составляет несколько распадов в минуту.

Дело в том, что относительная ошибка отдельного измерения $D_{отн}$ дается выражением:

$$D_{отн} = \frac{\sqrt{1+\frac{2N_ф}{N_{эфф}}}}{\sqrt{N_{эфф}t}}, \qquad (12)$$

где $N_ф$ — количество импульсов фона в единицу времени; $N_{эфф}$ — число импульсов от измеряемого источника в единицу времени и t — время измерения, выбранное равным для измерения фона и источника.

Очевидно, что при заданной величине $N_ф$ ошибка не может быть сделана меньше, чем $1/\sqrt{N_{эфф}t}$, и увеличение точности может быть достигнуто только за счет увеличения времени измерения даже при $N_ф = 0$. При $N_ф/N_{эфф} \neq 0$ для получения той же точности, что и при $N_ф = 0$, время измерения t следует увеличить. Например, при $N_ф/N_{эфф} = 2t$ возрастает почти вдвое. Поскольку фон серийных β-счетчиков составляет несколько импульсов в минуту, то измерение с их помощью активностей порядка 1 *пкюри* без принятия специальных мер практически невозможно.

Фон счетчика обусловлен в основном двумя факторами: космическим излучением и радиоактивными загрязнениями конструкционных материалов, из которых изготовлены детали счетных установок.

Космическое излучение — это поток заряженных частиц, падающих на Землю из космического пространства. Энергия этих частиц столь велика, что они легко проходят через вещество защиты, вызывая срабатывание счетчика. Через 1 *см*^{2} поверхности, расположенной на уровне моря, проходят в среднем примерно две частицы в 1 мин. Поскольку задержать их экранами практически приемлемой толщины невозможно, то применяют другой метод — защиту из счетчиков антисовпадений. Счетчики антисовпадений помещают вплотную один к другому вокруг измерительного счетчика таким образом, чтобы большинство космических частиц, пронизывающих измерительный счетчик, проходило через один из счетчиков защиты (так называемый ковер антисовпадений). Импульсы с измерительного счетчика и с «ковра» подаются на вход радиосхемы (блок антисовпадений), которая пропускает к пересчетному устройству только те импульсы с измерительного счетчика, которые не совпадают по времени с импульсами с «ковра». Космическая частица, вызывая срабатывание счетчика «ковра», на некоторое время «запирает» блок антисовпадений для импульсов измерительного счетчика. Таким образом, из общего фона измерительного счетчика, регистрируемого пересчетным устройством, вычитается фон космических частиц.

Радиоактивные загрязнения материалов обусловлены, с одной стороны, продуктами распада урана и тория, которые иногда сопутствуют месторождениям железа и цветных металлов, и, с другой стороны, присутствием в изоляторах (слюда, стекло, керамика), калия, изотоп которого — K^{40} — β-радиоактивен. В 1 *г* естественного калия наблюдается около 2000 β-распадов в 1 мин., поэтому материалы, содержащие калий, должны быть исключены из бесфоновых конструкций.

Возможны и искусственные загрязнения материалов, например при маркировке проката изотопами или из-за радиоактивных выпадений из атмосферы.

Собственная радиоактивность основных конструкционных материалов приведена ниже (Crummit a. o., 1956):

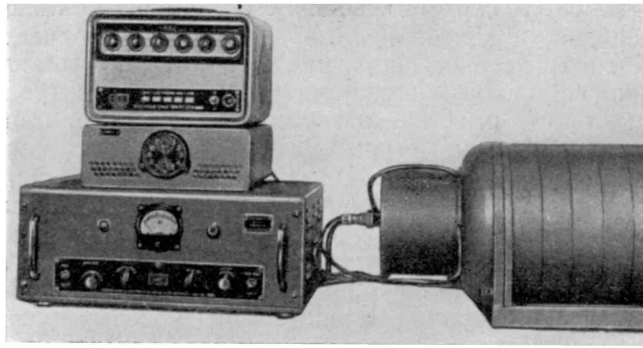
	Расп/мин на 100 *г*	*Имп/мин* на 100 *см*³
Свинец	350	11
Припой	220	7
Алюминий	160	6
Латунь прутковая	60	2
Медь электролитическая	1,5	0,05
Стекло	—	от 7 до 93
Слюда	—	30
Оргстекло	—	0,03
Железо	—	2

Некоторой радиоактивностью обладают и реактивы, поэтому, вообще говоря, измерения фона следует проводить с неактивным образцом, прошедшим ту же химическую процедуру, что и измеряемые радиоактивные образцы.

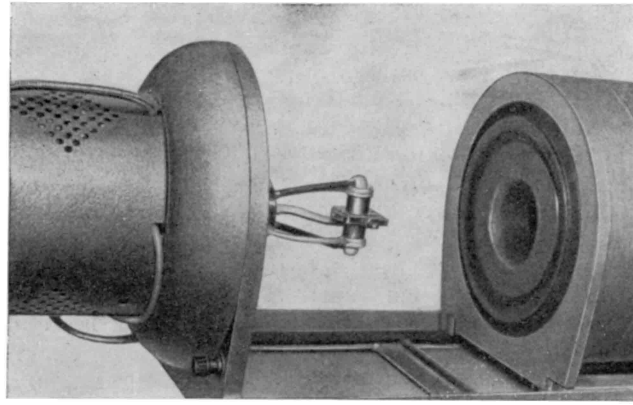
Высказанные соображения были учтены при конструировании установки с малым фоном — УМФ, выпускаемой Таллинским заводом КИП и ее модернизированного варианта — УМФ-М, разработанных в Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова (рис. 5*а*).

Защита установки УМФ состоит из экрана, набранного из свинцовых колец толщиной 50 *мм* на стальной трубе, которая одновременно защищает внутренний объем от радиоактивного излучения свинца. Внутри трубы собран цилиндрический ковер антисовпадений из счетчиков МС-6. Защищенная полость, представляющая собой цилиндр диаметром 80 *мм,* дополнительно экранирована оргстеклом толщиной 10 *мм.* Вся конструкция перемещается на тележке, открывая доступ к измерительному счетчику (СТС-5 или СТС-6), смонтированному на неподвижной части защиты — свинцовой плите толщиной 5 *см.* На внешней стороне этой плиты смонтирован электронный блок антисовпадений. Питание всей установки осуществляется от пересчетной установки из комплекта Б-3. Минимальный фон установки со счетчиком СТС-5 составляет 0,7 *имп/мин.* Эффективность регистрации числа распадов Y^{90} равна 25% при плотном оборачивании источника размером 20×40 *мм* вокруг счетчика. Для изотопов с меньшей граничной энергией эффективность регистрации падает, так как сравнительно толстые (50 *мк* железа) стенки счетчика СТС-5 сильно поглощают β-частицы.

В варианте УМФ-М, внутрь защиты помещаются сменные проточные счетчики (рис. 5*б*), работающие в режиме ограниченной пропорциональности: 4π-счетчик для «невесомых» образцов, 4π-счетчик для измерения весомых препаратов с активностью от



а



б

Рис. 5. Установка УФМ-М:
а — общий вид установки; *б* — защита сдвинута. Виден 4π-«бесфоновый» счетчик

$5 \cdot 10^{-13}$ *кюри* и выше 2π-счетчик для измерения образцов большой площади (60×60 и 40×40 *мм*^{2}).

4π — счетчик для «невесомых» образцов представляет собой полированную цилиндрическую полую коробку из нержавеющей стали, между двумя половинками которой помещается источник. Диаметр каждой полости 40 *мм*, высота 20 *мм*. На половине высоты полости на изоляторах из тефлона натянута вольфрамовая нить диаметром 20 *мк*. Между половинками счетчика сделана прорезь и внутренний кольцевой паз, в которые на резиновом уплотнении вставляется рамка из нержавеющей стали — держатель источника. Это позволяет легко помещать и

вынимать исследуемый образец из 4π-счетчика, не нарушая его режима работы. У верхнего и нижнего торцов счетчика впаяны приспособления, предназначенные для протока рабочего газа — метана при атмосферном давлении. На рамку помещается диск из алюминиевой фольги толщиной 50—100 *мк*, в центре и на периферии которого имеются отверстия: центральное диаметром 8 *мм*, периферийное диаметром 3 *мм*. Первое из них заклеивается тонкой ($\simeq$30 *мкг/см*^{2}) пленкой из первинилхлоридной смолы, на которую и наносится радиоактивное вещество. Периферийные отверстия служат для протока метана из верхней половины счетчика в нижнюю. В рабочем положении алюминиевый диск делит объем счетчика пополам и радиоактивный источник находится в центре счетчика. Корпус счетчика и алюминиевый диск служат катодом счетчика, нити — его анодом. Плато счетчика находится в интервале $(2{,}7 \div 2{,}9) \cdot 10^3$ *в*, его наклон составляет 0,3% на 100 *в*. Собственный фон счетчика в защите составляет 3—4 *имп/мин*, разрешающее время около 0,2 *мксек*. Таким образом, на этом счетчике можно измерять образцы с активностью от 2 до 10^6 *расп/мин* [1].

4π-счетчик для весомых образцов с малой активностью состоит также из двух половин, между которыми вставляется плоский источник. Каждая половина представляет собой счетчик с открытым торцом, работающий в режиме ограниченной пропорциональности. Катодом служит стальной цилиндр диаметром 20 *мм*, высотой 17 *мм* и алюминиевая фольга, покрывающая источник; анодом является петля из вольфрамовой проволоки диаметром 20 *мк*. Петля имеет диаметр 6 *мм* и крепится на тефлоновой пробке при помощи латунного контакта таким образом, чтобы минимальное расстояние от петли до стенок цилиндра и до фольги было примерно одинаковым и равнялось 7 *мм*. Оба счетчика на торцах имеют фланцы для сочленения друг с другом и крепления источника.

Для протока рабочего газа тефлоновые пробки снабжены патрубками, а в держателе источника сделаны отверстия. Для устранения ложных отсчетов, обусловленных утечками заряда по поверхности изолятора, на торцах пробок проточены прямоугольные кольцевые канавки. С этой же целью все детали, находящиеся под напряжением, полируются, острые кромки и заусенцы устраняются. Плато счетчика лежит в диапазоне 2600—2800 *в*, наклон плато 0,5% на 100 *в*. Фон счетчика в защите составляет 0,9—1 *имп/мин*. Зависимость коэффициента перехода K от веса препарата для Ag^{111}, Cd^{115} и Y^{90} показана на рис. 6.

---

[1] Для образцов с активностью, соответствующей скорости счета свыше $5 \cdot 10^4$ *имп/мин*, следует применять быструю пересчетную схему с разрешающим временем 0,5—1 *мксек*, подключая ее непосредственно на выход усилителя УПИ-1.

Как видно из рисунка, эффективность счета для Y^{90} составляет 80% в широком диапазоне навесок, т. е. при $\frac{N_ф}{N_{эфф}} \simeq 1$ можно измерять препараты с активностью $5 \cdot 10^{-13}$ *кюри*. Верхний предел загрузок этого счетчика составляет $6 \cdot 10^5$ *имп/мин*, однако измерение больших активностей на этом счетчике не рекомендуется, так как неизбежно приводит к загрязнению счетчика и увеличению фона.

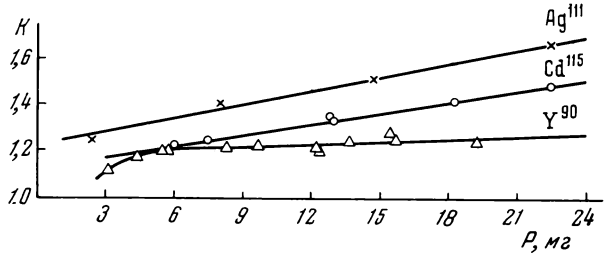


Рис. 6. График зависимости коэффициента перехода K от веса пробы для Ag^{111}, Cd^{115}, Y^{90}

2π-счетчик большой площади представляет собой полуцилиндр, срезанный по образующей параллелью оси. Плоский срез площадью 80×60 *мм*^{2} закрывается алюминиевой фольгой толщиной 5 *мк* и служит окошком счетчика. В паз под окошком вставляются кюветы с радиоактивным веществом площадью 60×60 и 40×40 *мм*^{2}. Между кюветой и счетчиком в специальный паз вставляются поглотители для грубого определения энергии β-излучения. Режим работы тот же, что и у описанных выше счетчиков.

Для усиления и формирования импульсов, поступающих со счетчика, применялся усилитель-преобразователь УПИ-1. В соответствии с описанными выше требованиями он обладает коэффициентом усиления $K_у = 10^4$ и коэффициентом перегрузки $K_п = 8 \cdot 10^3$.

Питание усилителя и блока совпадений осуществляется от пересчета установки Б-3. Высокое напряжение на нити счетчиков подается либо от сухих батарей, либо от высоковольтного выпрямителя ВСВ-3М. Блок-схема установки показана на рис. 7.

Счетные характеристики 4π — «невесомого» счетчика приведены на рис. 8. Как видно из рисунка 8, счет α-β-частиц осуществляется в разных областях рабочих напряжений. Это дает возможность определять β- и α-активность препарата без дополнительной фильтрации излучений поглощающими фильтрами.

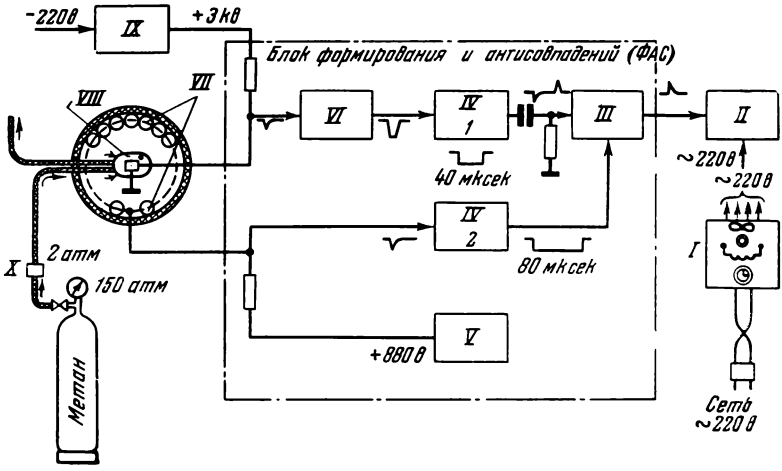


Рис. 7. Принципиальная схема счетной установки

I — вспомогательный блок; *II* — пересчетное устройство (ПС-20); *III* — схема антисовпадений (АС); *IV* — одновибратор; *V* — выпрямитель; *VI* — усилитель преобразователь (УПИ); *VII* — счетчик МС-6; *VIII* — 4 π-счетчик; *IX* — ВСВ — 3 *м*; *X* — редуктор

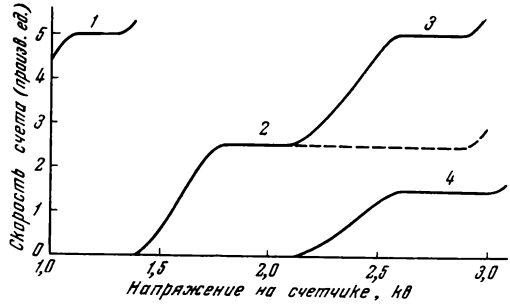


Рис. 8. График счетных характеристик 4π-счетчика

Положение плато для различных частиц:

1 — осколки деления U^{235} на тепловых нейтронах, фон 0 за 30 *мин*; *2* — α-частицы Am^{241}, фон 3 *имп*/10 *мин*; *3* — $\alpha+\beta$-излучение Am; *4* — β-излучение CO^{60}, фон 40 *имп/мин*

из результатов измерений на 4π-счетчике и соотношения титров, получим:

$$\rho_{эт} = \frac{N_0 M}{Pm}, \tag{13}$$

где $\rho_{эт}$ — число распадов в единицу времени на 1 *г* носителя в эталонном растворе; N_0 — число распадов в единицу времени в образце с весом m (или объемом), измеренных 4π-счетчиком с учетом поправок; M — вес (или объем) исходного раствора, внесенного в эталонный раствор; P — вес носителя в эталонном растворе.

При этом предполагается, что вес изотопа, вносимого в эталонный раствор, пренебрежимо мал по сравнению с весом носителя.

Поскольку размерность величин m и M сокращается, то отмерять исходный раствор можно как по весу, так и по объему.

Следует обратить внимание на следующие моменты. При наполнении мерного приспособления исходным раствором возможно его испарение и сорбция активности на стенках. Поэтому удельная активность исходного раствора и раствора в мерном приспособлении, вообще говоря, не совпадает. Следовательно, изготовление источников для 4π-счетчика и внесения в эталонный раствор надо делать за одно наполнение мерного приспособления (микропипетки).

Кроме того, испарение жидкости с капилляра микропипетки приводит к повышению удельной концентрации в капилляре. Поэтому внесение в эталонный раствор производится сразу же после нанесения раствора на подложки. Само нанесение на подложки следует проводить, предварительно слив 3—4 капли из микропипетки. Количество источников должно быть не менее 10, причем если измерение первых номеров источников дает сильно завышенные (по сравнению со средним) значения удельной активности $\rho = N_0/m$, то среднее пересчитывается по измерениям последних номеров источников и в дальнейших расчетах принимают это пересчитанное значение средней величины N_0/m.

Желательно изготовить источники различного веса (обычно от 5 до 30 *мг* наносимого раствора) для того, чтобы при необходимости экспериментально учесть поправку на самопоглощение в источнике. Такая необходимость возникает, если наблюдается систематическое (вне пределов ошибок) падение величины d с увеличением m. В этом случае за истинное значение ρ принимается значение, полученное линейной экстраполяцией ρ к нулевому значению m по экспериментальным точкам.

Исходный и эталонный растворы должны иметь достаточно высокую кислотность, чтобы исключить сорбцию активности на стенках сосудов и микропипетки. Источники из эталонного раствора следует приготовлять после достижения изотопного обме-

на между радиоактивным изотопом и неактивным носителем Процедура приготовления, естественно, зависит от конкретного препарата.

В качестве примера приведем условия, в которых приготавливались источники из кадмия, серебра и иттрия (Полевой, Пчелин, 1961). Эталонный раствор содержал азотнокислую соль неактивного носителя. Изотопный обмен достигался путем нагревания до 90° С в течение 1 часа при кислотности 3—8 н. HNO_3.

После проведения этой операции осаждались нерастворимые соединения исследуемых элементов $Y(OH)_3$, AgCl и $CdNH_4PO_4 \cdot H_2O$ соответственно. $Y(OH)_3$ высушивался и прокаливался до Y_2O_3. Из полученных осадков фильтрованием через взвешенные беззольные фильтры изготовлялись источники в виде диска диаметром 10 *мм* и весом от 3 до 25 *мг*. Осадки промывались спиртом и сушились при 110° С до постоянного веса. После взвешивания готовые источники заклеивались с двух сторон алюминиевой фольгой толщиной 5 *мк*, смазанной тонким слоем клея БФ, приклеивались на металлическое кольцо держателя источника и поступали на измерения на бесфоновом 4π-счетчике. Результаты градуировки приведены на рис. 6. Для удобства пользования на оси ординат отложена величина *K*, обратная величине эффективности: *K*-4π«невесомый»/4π«бесфоновый».

Как видно из рис. 6, существует отклонение отдельных точек градуировки от среднего значения, видимо, обусловленное неучитываемыми колебаниями в толщине подложки, алюминиевого покрытия источника и неоднородностью образца. Однако максимальное отклонение от плавной кривой не превышает 3%. Следует заметить, что столь высокая точность получена в значительной мере за счет выпадения геометрического фактора K_1 из формулы (1) при измерениях в 4π-геометрии. При градуировке торцовых счетчиков, счетчиков СТС и других следует обращать особое внимание на повторяемость взаимного расположения счетчика и источника от измерения к измерению, поскольку в этом случае геометрический фактор играет существенную роль.

Измерение источников на 4π-счетчике

Раствор, нанесенный на подложку для 4π-счетчика, выпаривается под сушильной лампой, после чего источник готов к измерению.

После помещения источника в счетчик следует выждать 1—2 мин. для того, чтобы удалить из рабочего объема остатки воздуха, неизбежно попадающие внутрь при смене источника. Необходимо следить, чтобы на источнике и подложке не было ворсинок и пыли, так как это приводит к возникновению ложных отсчетов в счетчике. Чтобы убедиться в правильности работы счетчика, измерения желательно провести в трех точках плато,

Приготовление подложки

Наиболее тонкие подложки получаются из пленок коллодия и цапон лака (до 2 *мкг/см*^{2}). Однако эти пленки не обладают достаточной стойкостью по отношению к кислотам, поэтому возможности их применения ограничены. Гораздо более удобны пленки из первинилхлоридной смолы, обладающие значительной механической прочностью и инертные к соляной, серной и азотной кислотам высокой концентрации. Подложка готовится следующим образом.

Первинилхлоридную смолу растворяют в толуоле в отношении 1 : 3—1 : 4 по весу. Хорошо перемешанный однородный раствор центрифугируют для удаления механических включений. Фугат сливают в отдельную пробирку и закрывают корковой пробкой, с продетой сквозь нее стеклянной палочкой. Каплю раствора при помощи этой палочки наносят на поверхность воды, налитой в сосуд с диаметром по зеркалу воды желательно не менее 20 *см*. Капля растекается по поверхности, образуя жидкую пленку, которая твердеет по мере испарения толуола. Лезвием безопасной бритвы (или скальпелем), смоченным в толуоле, затвердевшую пленку разрезают на поверхности воды на квадратики со стороной примерно 20×20 *мм*. Под каждый квадратик последовательно подводят алюминиевый держатель источника с таким расчетом, чтобы пленка закрыла центральное отверстие. Затем его осторожно вынимают из воды вместе с пленкой. Слегка сморщенную мокрую пленку можно расправлять пинцетом или просто пальцами. При высыхании пленка сама туго натягивается на отверстии держателя и плотно пристает к его поверхности без какого-либо приклеивания.

Высушенную подложку обрабатывают препаратом инсулина, составленным из 5 (по объему) частей продажного раствора инсулина на 20 частей 2 н. раствора азотной кислоты и 100 частей дистиллированной воды. Каплю этого раствора пипеткой или мягкой кисточкой наносят на пленку по площади, которую хотят придать источнику. Такая обработка препятствует локальной кристаллизации в источнике и делает его более равномерным.

Приготовление эталонного раствора и источников

Сущность метода состоит в том, что известное количество исходного раствора с высоким активным титром, содержащего измеряемый изотоп, вносят в раствор, содержащий известное количество неактивного носителя того же элемента (эталонный раствор). Одновременно известное количество исходного раствора наносят на подложки для измерения на 4π-счетчике. Исходя

отстоящих друг от друга на 50—100 *в*. Измеренную величину активности следует поправить на поглощение в подложке, поглощение в источнике и электризацию подложки. Для пленки с поверхностной плотностью 30—50 *мкг/см*^{2} поправка на поглощение невелика и слабо зависит от толщины подложки (см. рис. 3). Последнюю можно грубо определить, зная вес первинилхлоридной смолы в капле и измерив площадь пленки на водной поверхности.

Как видно из рис. 3, поправки на поглощение в пленке не превышают 3% для β-излучателей с простым спектром с граничной энергией от 150 *кэв* и выше вплоть до толщины подложки, равной 100 *мкг/см*^{2}. Более точно эту поправку можно получить из графиков рис. 3, интерполируя величину поглощения к нужному значению энергии. Заметим, что поправка на поглощение уменьшается, если число электронов *n*, излучаемых атомом в среднем на один распад, >1. При этом поправка на поглощение равна $\Delta(2-n)-(n-1)\Delta^2$, где Δ приближенно равно $1-N_п/N_0$ из графиков рис. 3.

Окончательно число отсчетов в 4π-счетчике $N_{сч}$ равно:

$$N_{сч} = N_0\{1-\Delta(2-n)-(n-1)\Delta^2\}(1-\eta)\left(1-\frac{0{,}012}{E_0}\right), \quad (14)$$

где $\eta=0$ при поверхностной плотности источника $g<20$ *мкг/см*^{2} $\eta=\frac{(-0{,}5+0{,}25g)\cdot 10^{-3}}{E_0}$ при $g>20$ *мкг/см*^{2}, E_0 выражена в *Мэв*.

Вводимые поправки, вообще говоря, невелики, и для большинства практических задач точность их определения по формуле (14) вполне удовлетворительна. Однако для наиболее ответственных измерений, когда требуется определить N_0 с точностью $1\div2\%$, необходимо принимать специальные меры.

Прежде всего следует металлизировать пленку подложки хотя бы с одной стороны — это устраняет электризацию пленки и соответственно поправку на электризацию. Поправку на поглощение и самопоглощение следует вводить с учетом реальной формы β-спектра, который, как правило, состоит из нескольких (j) парциальных спектров с разными граничными энергиями E_{0j}

В этом случае более правильно вычислять поправки, заменяя E_0 на величину $E_{0\,эфф}=\Sigma\alpha_j E_{0j}$, где α_j — относительная площадь β-спектра с энергией E_{0j}. Желательно применять наиболее тонкие пленки подложек и источники малой поверхностной плотности, т. е. вести измерения в условиях, в которых поправки вообще сводятся к минимуму.

Проверка метода 4π-счетчика, проведенная путем сравнения результатов измерения активности одного и того же раствора в различных лабораториях мира, показала, что отклонение результатов отдельных измерений от среднего не превышает $\pm2\%$,

т. е. метод достаточно точен для решения большинства радиометрических задач.

Сравнительная простота метода позволяет думать, что в ближайшее время 4π-счетчик станет обычным прибором для большинства радиометрических лабораторий. Автор надеется, что данная статья будет полезной при оценке возможностей метода применительно к конкретным задачам и поможет его практическому освоению.

ЛИТЕРАТУРА

Баранов С. А., Полевой Р. М. Метод абсолютного счета заряженных частиц.— Приборы и техника эксперимента, 1957, № 3.

Полевой Р. М., Пчелин В. А. Измерение бета-активности препарата с активностью препарата $5 \cdot 10^{-13}$ *кюри*.— Приборы и техника эксперимента, 1961, № 1.

Crummit W. E., Brown R. M., Cruikshank A. J., Fowler T. L. Recent developments in low background Geiger — Müller counters.— Canad. J. Chem., 1956, **34**, 206.

Pate B. D., Yaffe L. Disintegration-rate determination by 4π-counting. Pt. I.— Canad. J. Chem., 1955a, **33**, N 4.

Pate B. D., Yaffe L. Disintegration-rate determination by 4π-counting. Pt. II. Source-mount absorption correction.— Canad. J. Chem., 1955б, **33**, N 5.

Pate B. D., Yaffe L. Disintegration-rate determination by 4π-counting. Pt. III. Absorption and scattering of β-radiation.— Canad. J. Chem., 1955в, **33**, N 11.

Pate B. D., Yaffe L. Disintegration-rate determination by 4π-counting. **Pt IV. Self-absorption correction:** general method and application to Ni^{63} β-radiation.— Canad. J. Chem., 1956, **34**, N 3.

γ-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОБ ПОЧВЫ

С. В. Иохельсон

В последние годы благодаря бурному развитию ядерной физики для анализа образцов различных природных образований применяются физические методы, дающие возможность определять радиоизотопный состав этих образцов. Способы анализа, применяемые в том или ином конкретном случае, определяются задачей измерений, агрегатным состоянием образцов, степенью их активности и радиоизотопным составом Получаемые при помощи физических методов количественные данные во многих случаях не уступают по своей точности данным классического радиохимического анализа, который, как известно, из-за сложности и длительности зачастую не может быть использован при массовых анализах слабоактивных проб.

Состав радиоактивных элементов в почвах в основном определяется естественными радиоактивными элементами (уран и торий с продуктами их распада, K^{40}), а также искусственными радиоактивными изотопами, образующимися при ядерных взрывах и промышленном использовании ядерной энергии.

В глобальных загрязнениях внешней среды из-за относительно медленного переноса осколочных продуктов атмосферными потоками и водами могут присутствовать только те осколочные продукты, родоначальники которых либо они сами имеют периоды полураспада не менее нескольких дней. Изотопный состав осколков деления в почвах в основном изменяется в соответствии со временем, прошедшим от момента взрыва. Так, в выпадениях с «возрастом» 20—30 дней можно ожидать присутствия в измеримых количествах J^{131}, Ce^{141}, Ba^{140}, La^{140}, Zr^{95}, Nb^{95}, Ru^{103}; в выпадениях с «возрастом» порядка 15—18 месяцев — $Ce^{144}+Pr^{144}$, $Ru^{106}+Rh^{106}$, $Zr^{95}+Nb^{95}$, Cs^{137}, Sr^{90}.

Выпадая на поверхность земли, осколочные продукты не проникают глубоко в почву и в большинстве случаев находятся в ее поверхностных частях в слое толщиной до 25—30 *см*. Активности естественных и искусственных изотопов в поверхностном слое почвы в районах со средними уровнями глобальных загрязнений соизмеримы по величине. Это может быть проиллюстрировано данными табл. 1.

Таблица 1

Удельная активность радиоизотопов в поверхностном слое почвы, глубиной 0—5 см (10^{-13} кюри/г)*

U	Ra	Th	K^{40}	Ce^{141}	$Ce^{144}+Pr^{144}$	Ru^{103}	$Ru^{106}+Rh^{106}$	$Zr^{95}+Nb^{95}$	Cs^{137}
В равновесии с продуктами распада									
20—40	80—160	50—100	130—200	40—60	20—200	45—60	7—40	180—200	3—50

* Уровни активностей урана, радия, тория и калия рассчитаны по данным, приведенным в работе А. П. Виноградова (1957), в Справочнике по радиометрии (1957) и в книге «Микроэлементы и естественная радиоактивность почвы» (1962). Определение активностей продуктов деления произведены в 1958—1960 гг. Эти данные согласуются с материалами, опубликованными в книге «Радиоактивные загрязнения внешней среды» (1962)-

Большинство радиоактивных изотопов искусственного и естественного происхождения, входящих в состав почв, являются γ-излучателями. Различный спектральный состав γ-излучения этих изотопов, применение детекторов γ-излучения с высокой эффективностью и хорошим энергетическим разрешением и применение многоканальных амплитудных анализаторов импульсов

позволяют использовать для анализа слабоактивных проб почвы методы сцинтилляционной γ-спектрометрии.

В настоящее время сцинтилляционные счетчики в соединении с анализирующими устройствами широко используются для измерения энергетического спектра регистрируемых излучений, которые сопровождаются испусканием частиц или γ-квантов. Относящиеся сюда данные можно встретить в работах Майнеорда (Mayneord a. o., 1958), Андерсена (Anderson, 1958), Пайрзона (Peirson, Salman, 1959), Витфильда (Witfield, 1959), С. В. Иохельсон и Е. В. Шитова (1959), в книге «Радиоактивные загрязнения внешней среды» (1962), Н. А. Вартанова (Вартанов, Самойлов, 1964), Е. Л. Столярова (1964), А. Л. Якубовича с соавторами (1963).

Охватить в настоящей статье сколько-нибудь полно все многообразие применения сцинтилляционной γ-спектрометрии для анализа проб природных образований не представляется возможным. Здесь будет описана только методика анализа слабоактивных проб почвы с кларковыми содержаниями естественных радиоактивных элементов и с содержанием осколков деления на уровне глобальных загрязнений поверхности земли. Более подробно этот вопрос рассматривается нами в других работах (Иохельсон, 1961; Иохельсон, Попов, 1964).

ОСНОВЫ МЕТОДА

На полученных при помощи сцинтилляционного γ-спектрометра приборных спектрах на фоне непрерывного комптоновского распределения импульсов выделяются пики полного поглощения энергии γ-квантов (в дальнейшем именуемые фотопиками). Фотопики получаются в результате непосредственного фотопоглощения или многократного рассеяния γ-квантов либо в результате образования пар с последующим фотопоглощением аннигиляционных квантов. Форма приборного спектра пробы зависит от ее радиоизотопного состава, агрегатного состояния, веса, а также параметров сцинтиллятора (размер, энергетическое разрешение). На приборном спектре фотопики как бы «перекрывают» непрерывное комптоновское распределение. Близкие по энергии фотопики также частично перекрываются. Это приводит к тому, что при небольших различиях в энергиях γ-квантов либо при неблагоприятном соотношении между активностями изотопов вместо двух или нескольких фотопиков на спектрограммах проявляется один комплексный фотопик (рис. 1, *а* и *б*).

Положение максимумов фотопиков на энергетической шкале спектрометра определяет энергию измеряемого излучения, а величина площади или амплитуды фотопика — интенсивность этого излучения.

Фотопики некоторых изотопов, если последние даже присутствуют в пробе в измеримом количестве, иногда не удается выделить четко на спектрограммах. Это может происходить когда, например, фотопик какого-либо изотопа находится в зоне максимума комптоновского распределения от излучения другого изотопа с большей активностью. Этот случай часто приходится наблюдать при измерении слабоактивных проб почвы, вес которых достаточно велик (1000—1500 *г*).

Для перехода от приборного γ-спектра проб к активностям γ-излучающих изотопов необходимо установить, за счет каких изотопов образован тот или иной фотопик. Для этого используются сведения, которые дает непосредственно спектрограмма образца: энергии фотопиков, их полуширина и амплитуда, а также изменение этих величин во времени (если имеются спектрограммы, измеренные в различные временные интервалы). С этой

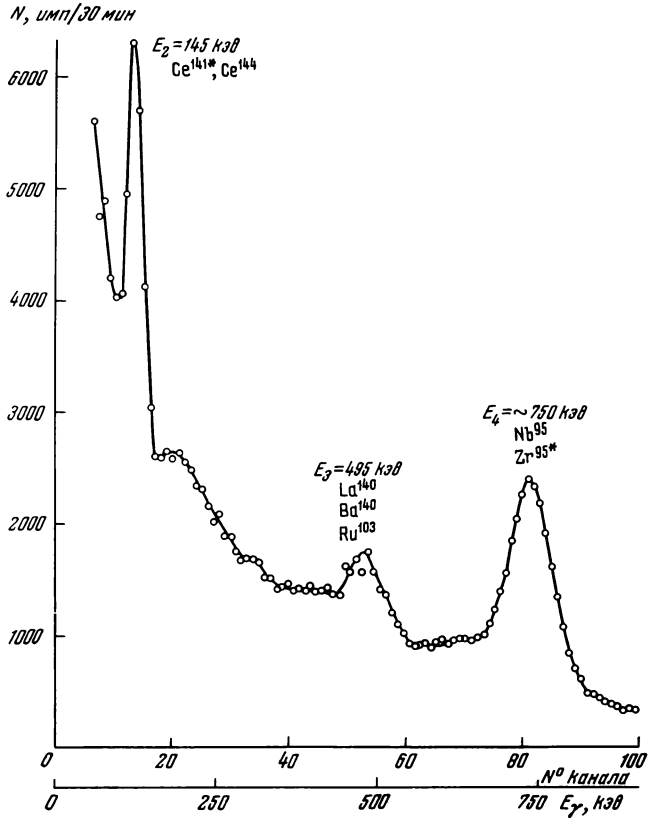
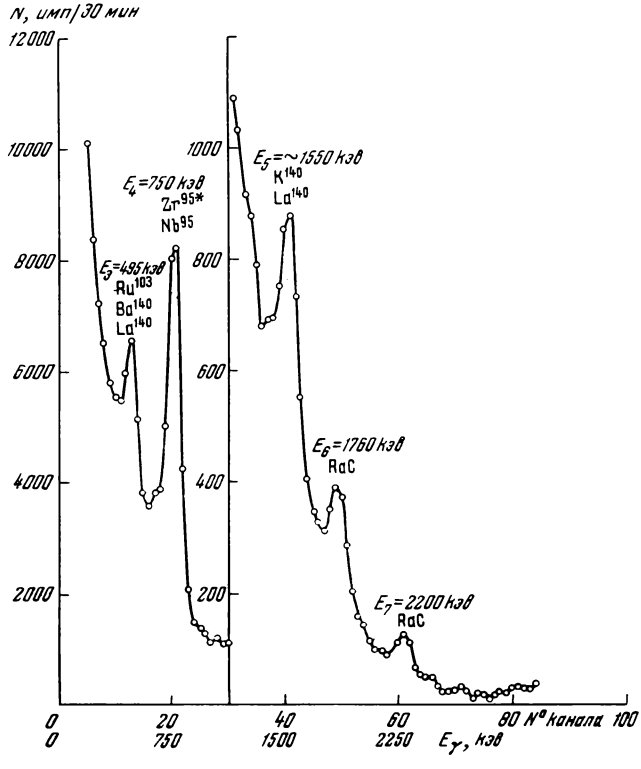


Рис. 1. Гамма-спектр пробы почвы:

же целью используются некоторые косвенные данные, которые могут дать представление о возможном составе осколков деления, например даты отбора и измерения проб. Качественный состав естественных радиоактивных элементов во всех пробах почвы одинаков.

В табл. 2 и 3 приводятся характеристики важнейших γ-излучающих естественных радиоактивных элементов (Сисигина, 1957) и продуктов деления ядерного топлива (Джелепов и др., 1963; Сиборг и др., 1956; Гусев и др., 1958). Здесь же указаны энергии опорных γ-линий и ширина энергетических интервалов, которые используются при анализе. В табл. 4 представлены сведения о фотопиках, отмечаемых на спектрограммах проб почвы разного «возраста» смеси осколков деления, а также естественных радиоактивных элементов.

Методы расчета численных значений активности радиоизотопов определяются их составом, уровнем мешающих излучений



(*а* — I диапазон измерений; *б* — диапазон измерений)

Таблица 2

Характеристика γ-излучающих естественных радиоактивных элементов

Изотоп	Период полураспада ($T_{1/2}$)	Энергия линии, *Мэв*	Интенсивность, квант на 1 распад	Изотоп	Период полураспада ($T_{1/2}$)	Энергия линии, *Мэв*	Интенсивность, квант на 1 распад
K^{-40}	$1{,}31 \cdot 10^9$ лет	1,46	0,11	RaD	22 года	0,047	0,035
UXI	24 дня	0,029	0,065	$MsTh_2$	6,13 час.	0,336	0,125
		0,064	0,065			0,410	0,011
		0,093	0,148			0,458	0,020
Ra	1590 лет	0,184	0,012			0,907	0,243
RaB	26,8 мин.	0,241	0,106			0,964	0,133
		0,294	0,240			1,587	0,120
		0,350	0,435			1,64	0,065
RaC	19,7 мин.	0,607	0,680	ThB	10,7 час.	0,238	0,400
		0,766	0,067			0,299	0,040
		0,933	0,068	ThC	1,1 час.	0,726	0,071
		1,120	0,202			1,62	0,019
		1,238	0,060			1,80	0,033
		1,379	0,059	ThC″	3,1 мин.	0,277	0,032
		1,761	0,223			0,510	0,078
		2,198	0,060			0,582	0,282
		2,452	0,022			0,899	0,053
						2,62	0,353

и достаточной полнотой сведений о возможном изотопном составе проб.

Применяемые в настоящее время способы расчета активностей радиоизотопов схематически можно разделить на графические и аналитические.

Графический способ

Графический способ основан на определении состава проб по площади или амплитуде хорошо сформированного фотопика.

Для автономно зарегистрированных фотопиков при одинаковой геометрии измерений проб и калиброванных препаратов соблюдается следующее равенство:

$$A_i^{\text{пр}} = \frac{S_{\text{ф}\,ik}^{\text{пр}} P_i^{\text{эт}}}{S_{\text{ф}\,ik}^{\text{эт}} P^{\text{пр}}} A_i^{\text{эт}}, \qquad (1)$$

где $A_i^{\text{пр}}$ и $A_i^{\text{эт}}$ — удельные активности i-изотопа в пробе и калиброванном препарате, *кюри/г*; $S_{\text{ф}ik}^{\text{пр}}$ и $S_{\text{ф}ik}^{\text{эт}}$ — площади k-фотопика i-изо-

Таблица

Характеристика продуктов деления ядерного горючего

Изотоп	Период полураспада ($T_{1/2}$)	E_γ, *кэв*	Квантовый выход, h_γ	Опорная энергия, E_γ	$2\Delta E_K$	Примечание
Zr^{95}	65 дней	723	0,43	$E_\gamma^{ср}=740$	70	
		756	0,55			
Nb^{95}	35 дней	765	0,98	765	70	
Ru^{103}	40 дней	610	0,06			
		495	0,90	495	70	
Rh^{106}	30 сек.	516	0,22	516	70	Дочерний продукт Ru^{106}—$T_{1/2}=1$ год
		619	0,092			
Sb^{125}	2 года	175	0,066			
		430	0,346			
		460	0,104	$E_\gamma^{ср}=440$	50	
		600	0,312			
		637	0,080			
J^{131}	8,1 дня	638	0,092			Определяется достоверно только в непрокаленной пробе
		364	0,85	364	50	
Ba^{137m}	2,6 мин.	662	0,824	662	70	Дочерний продукт Cs^{137}—$T_{1/2}=30$ лет
Ba^{140}	12,8 дня	540	0,25			Определяется по La^{140}
		430	0,05			
		305	0,031			
		160	0,046			
		30	0,17			
La^{140}	40 час.	1600	0,94	1600	250	Дочерний продукт Ba^{140}
		820	0,35			
		490	0,41			
		330	0,18			
		110	0,08			
Ce^{141}	33 дня	145	0,468	145	30	Рентгеновское излучение Pr^{141}
Ce^{144}	285 дней	136	0,15	136	30	
		80	0,07			
Pr^{144}	17,5 мин.	695	0,02			Дочерний продукт Ce^{144}

топа соответственно в пробе и калиброванном препарате, *имп/мин*; $P^{пр}$ и $P_i^{эт}$ — веса пробы и i-калиброванного препарата, *г*.

Если в спектрограммах фона выделяются фотопики с энергией E_k, то в площади $S_{фik}^{пр}$ и $S_{фik}^{эт}$ вводят соответствующие поправки.

Таблица 4

Энергия и ориентировочные периоды «жизни» фотопиков

Энергия фотопика, *кэв*	Изотопы, вносящие основной вклад в данные фотопики ($T_{1/2}$ >5 дней)	Ориентировочное время «жизни» фотопика
1600	La^{140} (Ba^{140}—$T_{1/2}$=12,8 дня)	3 мес.
760	Zr^{95} ($T_{1/2}$=65 дней)	
	Nb^{95} ($T_{1/2}$=35 дней)	2 года
660	$Ba^{137}m$ (Cs^{137}—$T_{1/2}$=30 лет)	Проявляется для проб с «возрастом» >1,5 лет
500	Ba^{140} ($T_{1/2}$=12,8 дня), Nd^{147} ($T_{1/2}$=11,1 дня), Rh^{106}(Ru^{106} $T_{1/2}$=1 год), Ru^{103} ($T_{1/2}$=40 дней)	>3 лет
440	Sb^{125} ($T_{1/2}$=2 года)	Проявляется для проб с «возрастом» >3 лет
360	J^{131} ($T_{1/2}$=8,1 дня)	3 мес.
140	Ce^{141} ($T_{1/2}$=33 дня), Ce^{144} ($T_{1/2}$=285 дней)	> 3 лет
106	Nd^{147} ($T_{1/2}$=11,1 дня)	
	La^{140} (Ba^{140}—$T_{1/2}$=12,8 дня)	3 мес.
37	Ce^{141} ($T_{1/2}$=33 дня)	
	Ce^{144} ($T_{1/2}$=285 дней)	
	Nd^{147} ($T_{1/2}$=11,1 дня)	> 90 лет
	Ba^{140} ($T_{1/2}$=12,8 дня)	
	Cs^{137} ($T_{1/2}$=30 лет)	
1460	K^{40} ($T_{1/2}$=1,31·10^9 лет)	
1761	RaC (Ra^{226}—$T_{1/2}$=1590 лет)	
2198	RaC (Ra^{226}—$T_{1/2}$=1590 лет)	
2260	ThC″ (Th^{232}—$T_{1/2}$=1,39·10^{10} лет)	

Здесь следует еще раз подчеркнуть, что на спектрограммах фотопик обычно присутствует не автономно, а совместно с импульсами от рассеянного в кристалле и пробе излучения ($S_{рас}$) или рядом с фотопиками от квантов других энергий. Таким образом, способы определения $S_{фk}$ графическим путем связаны со структурой спектрограммы в районе фотопика. В литературе (Коган, 1960) подробно рассмотрен вопрос о выборе оптимальной энергетической ширины ($\Delta E_{опт}$) на участке спектрограммы, близкой к фотопику для наиболее достоверного определения его площади. При постоянном уровне помех, т. е. когда $S_{рас}$ = const, величина $\Delta E_{опт}$ есть однозначная функция $S_{рас}/S_{ф}$. При $S_{рас}/S_{ф}<0,1$ $\Delta E_{опт}=2\Delta E$ (ΔE — полуширина фотопика);

при $S_{рас}/S_ф \simeq 1$ $\Delta E_{опт} = \Delta E$. В условиях, когда амплитуда фотопика $A \geqslant 2I_{рас}$ и при разрешении детектора на линии $Ba^{137}{}_m$ ($E_\gamma = 662$ *кэв*) не хуже 15% определение $S_{фk}$ можно производить путем отсечки по прямой l (рис. 2). При этом погрешность в определении площади фотопика будет не более 5—10%. При $A/I_{рас} \simeq 1$ погрешность в определении $S_{фk}$ достигает 10—15%.

Как видно, графический способ определения активностей радиоизотопов в слабоактивных пробах может применяться ограниченно, в основном при определении концентрации радия, тория и калия по хорошо сформированным фотопикам с энергиями 1,76, 2,62 и 1,46 *Мэв* соответственно, а также при определении Cs^{137} в пробах почвы с возрастом более 2 лет.

В табл. 5 приведены результаты определения концентрации калия (по γ-излучению K^{40}) в нескольких пробах почвы методом фотометрии в пламени и γ-спектрометрическим методом. Обработка спектров производилась графически.

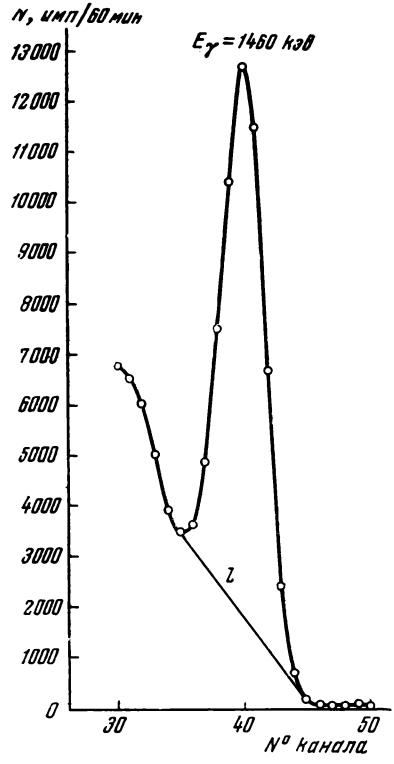


Рис. 2. Гамма-спектр калия (KCl). $C_k = 52{,}5\%$; $P = 1300$ *г*, $t = 60$ мин

Таблица 5

Концентрация калия, найденная методами пламенной фотометрии и γ-спектроскопии

№ проб	Концентрация калия, %		№ проб	Концентрация калия, %	
	фотометрия в пламени	γ-спектрометрический анализ		фотометрия в пламени	γ-спектрометрический анализ
1	1,97	1,93	6а	2,06	2,14
2	1,70	1,68	7	2,40	2,44
3	1,80	1,90	8	1,03	1,07
4	2,10	2,20	9	2,30	2,42
5	1,57	1,68	10	1,65	1,86
6	2,14	2,14			

Аналитический способ

На спектрограммах слабоактивных проб фотопики осколков деления часто имеют расплывчатую форму, а иногда даже совсем не выделяются на фоне первичного и рассеянного γ-излучений естественных радиоактивных элементов (рис. 3). В этих случаях активность изотопов может определяться только аналитически, путем решения системы линейных уравнений.

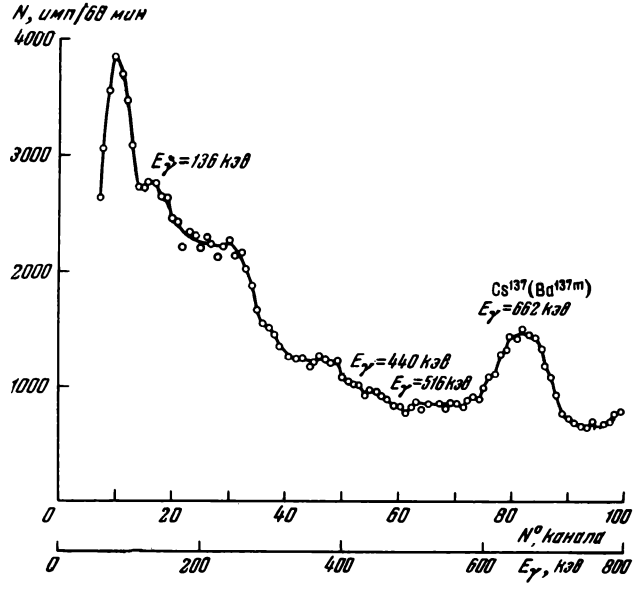


Рис. 3. Гамма-спектр пробы почвы (I диапазон измерений)

Число импульсов, зарегистрированных в единицу времени в любом энергетическом интервале приборного γ-спектра $N_k^{\text{пр}}(E_k \pm \Delta E_k)$, будет равно сумме импульсов от каждого изотопа, входящего в состав пробы и дающего первичное или рассеянное излучения в рассматриваемой области энергий, т. е.

$$N_k^{\text{пр}}(E_k \pm \Delta E_k) = \sum_{i=1}^{n} a_k^i A_i, \qquad (2)$$

где a_k^i — калибровочные коэффициенты, т. е. скорость счета от i-изотопа единичной активности в выбранном интервале энергии $E_k \pm \Delta E_k$, *имп/(мин·кюри)*; A_i — искомая активность i-изотопа, *кюри*; n — число изотопов, присутствующих в пробе в измеримых количествах.

Коэффициенты a_k^i определяются из спектрограмм соответствующих калиброванных препаратов изотопов, присутствие которых предполагается в пробах, во всех выбранных энергетических интервалах

$E_k \pm \Delta E_k$. $N_k^{пр}(E_k \pm \Delta E_k)$ определяются из спектрограммы пробы в тех же энергетических интервалах. Искомые активности A_i получаются путем решения уравнения (2).

Решение уравнения (2) имеет следующий вид:

$$A_i = \frac{\Delta_i}{\Delta_{сист}},$$

где

$$\Delta_{сист} = \begin{vmatrix} a_1' a_1^2 & \ldots\ldots & a_1^n \\ a_2' a_2^2 & \ldots\ldots & a_2^n \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ a_n' a_n^2 & \ldots\ldots & a_n^n \end{vmatrix}; \quad \Delta_1 = \begin{vmatrix} N_1^{пр} a_1^2 & \ldots\ldots & a_1^n \\ N_2^{пр} a_2^2 & \ldots\ldots & a_2^n \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ N_n^{пр} a_n^2 & \ldots\ldots & a_n^n \end{vmatrix};$$

$$\Delta_2 = \begin{vmatrix} a_1' N_1^{пр} & \ldots\ldots & a_1^n \\ a_2' N_2^{пр} & \ldots\ldots & a_2^n \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ \ldots & \ldots & \ldots \\ a_n' N_n^{пр} & \ldots\ldots & a_n^n \end{vmatrix} \text{ и т. д.} \qquad (3)$$

Анализ данных табл. 2—4 показывает, что радиоизотопный состав и спектр γ-излучения проб, содержащих осколочные продукты, может быть достаточно сложный. Однако во многих случаях активность осколочных продуктов в различные периоды «жизни» пробы в основном определяется несколькими изотопами. Активность же других изотопов пренебрежимо мала и может в момент измерения не учитываться. Опорные энергетические интервалы $E_k \pm \Delta E_k$ обычно выбираются в области наиболее интенсивных γ-линий радиоизотопов с учетом их собственной интенсивности и интенсивности и энергии γ-линий других изотопов.

Ширина энергетического интервала $E_k \pm \Delta E_k$ определяется разрешающей способностью спектрометра на данной линии (R_k) и необходимостью оптимальных соотношений между полезными и мешающими излучениями (фон+первичное и рассеянное излучение от других изотопов, присутствующих в пробе) в этом интервале энергий. Наиболее интенсивные γ-линии, которые обычно используются в этом методе, по возможности должны регистрироваться на спектрограммах автономно и с высокой эффективностью.

На рис. 4—6 представлены γ-спектры основных γ-излучающих осколков деления с периодами полураспада более 30 дней. На рис. 4 изображен также калибровочный график (см. ниже).

С учетом спектра γ-излучения радиоактивных изотопов, присутствующих в пробах поверхностного слоя почвы, целесообразно принять следующую схему измерения и расчетов активности:

1. Независимые от содержания осколочных продуктов определения радия, тория и калия (кроме случая, когда в пробах присутствует Ba^{140}). Для анализа используются γ-спектры проб, измеренные в интервале энергий 1200—3000 *кэв*.

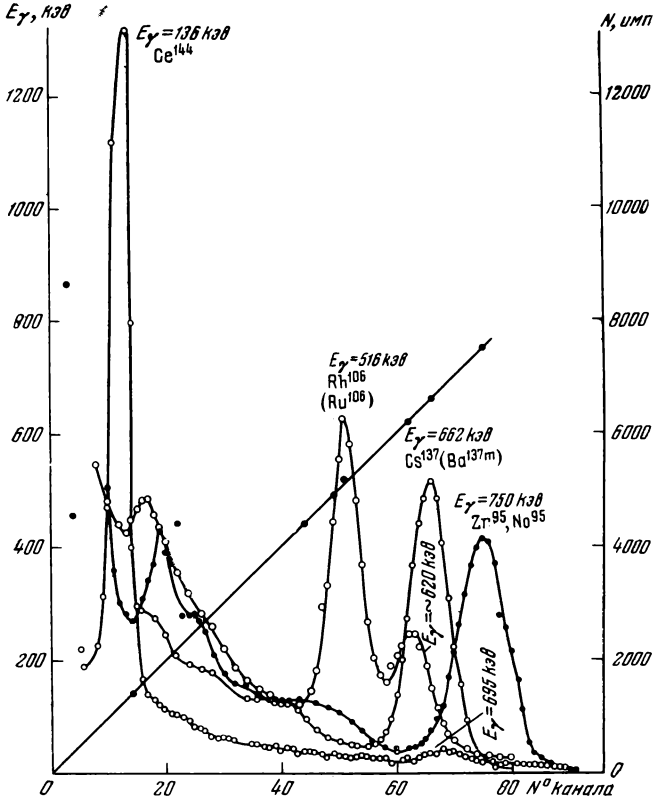


Рис. 4. Калибровочный график однокристального спектрометра (I диапазон измерений)

2. Определения активности осколочных продуктов (после введения поправок на содержание естественных радиоактивных элементов). Для анализа используется энергетическая область 100—850 *кэв*, а в случае присутствия в пробах Ba^{140} и жесткая область излучений (1200—3000 *кэв*). Ba^{140} определяется по его дочернему изотопу La^{140} (E_γ=1600 *кэв*).

При таком способе обработки спектрограмм, помимо увеличения точности определения содержаний радия, тория и калия, упрощаются вычисления активностей осколков деления. Вместо системы уравнений с n неизвестными получаются две более простые системы с тремя и (n—3) неизвестными.

В практическом отношении наибольший интерес представляют способы определения активности долгоживущих осколочных продуктов.

На рис. 7 и 8 представлены γ-спектры пробы почвы, отобранной в 1961 г. и измеренной в 1962 г. Спектры измерены в двух энергетических диапазонах: I диапазон — 10—1000 *кэв*, II диапазон — 50—3500 *кэв*. Анализ спектрограмм с учетом даты измерений пробы указывает, что в пробе содержатся уран, радий, торий, калий, Ce^{144}, Sb^{125}, Ru^{106} и Cs^{137} (см. табл. 2—4). На рисунках 7*а* и 7*б* области, соответствующие выбранным для анализа энергетическим интервалам, заштрихованы.

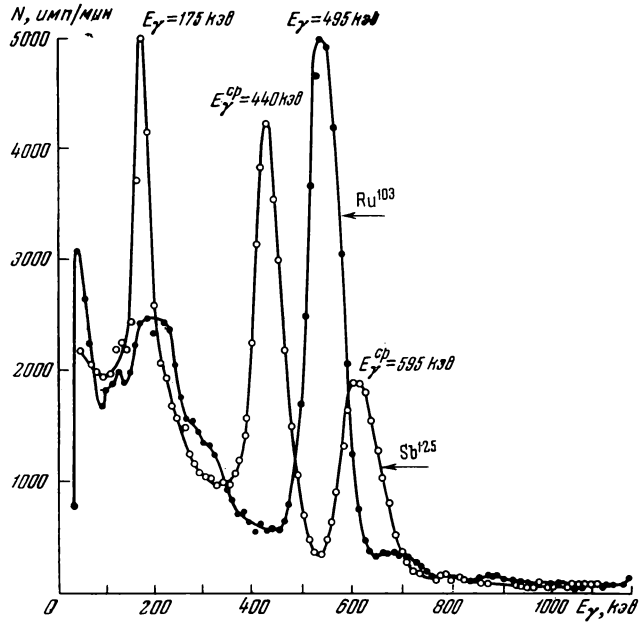


Рис. 5. Гамма-спектры Sb^{125} и Ru^{103}

Для расчета активностей используются две системы уравнений (с. у.), а именно: для определения содержания в пробах калия, радия и тория применяется с. у. (4), а для определения активностей осколков деления — с. у. (5). Если активность осколочных продуктов приблизительно на порядок больше, чем у естественных радиоэлементов, то поправки на их содержание не вводятся.

В том случае, когда исследуется загрязнение почвы за счет радиоактивных выпадений, прямые определения концентраций Ra, Th и K в пробе поверхностного слоя почвы можно заменить

измерениями γ-спектров глубинных проб, отобранных в той же точке и не содержащих осколков деления. Содержание естественных радиоактивных элементов в поверхностных и глубинных слоях почвы можно считать с точностью до ± 15—20% постоянным. Для введения поправок на содержание радия, тория, калия

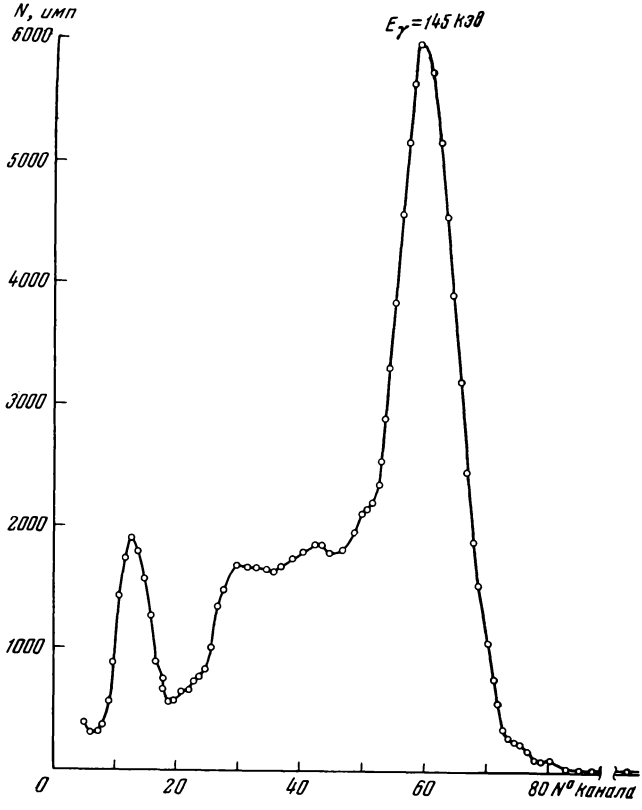


Рис. 6. Гамма-спектр Ce^{141}

из скоростей счета проб верхнего слоя почвы вычитаются скорости счета пробы нижнего почвенного слоя (с учетом разницы весов проб) в соответствующих энергетических интервалах $E_k \pm \pm \Delta E_k$. Полученные в результате этой операции значения N' подставляются в с. у.

$$
\begin{aligned}
N^{\text{пр}}_{1460} &= a^{k}_{1460} A_k + a^{\text{Ra}}_{1460} A_{\text{Ra}} + a^{\text{Th}}_{1460} A_{\text{Th}} \\
N^{\text{пр}}_{1760} &= a^{k}_{1760} A_k + a^{\text{Ra}}_{1760} A_{\text{Ra}} + a^{\text{Th}}_{1760} A_{\text{Th}} \\
N^{\text{пр}}_{2620} &= a^{\text{Ra}}_{2620} A_{\text{Ra}} + a^{\text{Th}}_{2620} A_{\text{Th}}
\end{aligned}
\qquad (4)
$$

$$S^{K,Ra,Th}_{E_\gamma=K} = a^k_k A_k + a^{Ra}_k A_{Ra} + a^{Th}_k A_{Th}$$

$$\begin{aligned}
N'_{136} &= N^{пр}_{136} - S^{K,Ra,Th}_{136} = a^{144}_{136}A_{Ce} + a^{125}_{136}A_{Sb} + a^{106}_{136}A_{Ru} + a^{137}_{136}A_{Cs}\\
N'_{440} &= N^{пр}_{440} - S^{K,Ra,Th}_{440} = a^{144}_{440}A_{Ce} + a^{125}_{440}A_{Sb} + a^{106}_{440}A_{Ru} + a^{137}_{440}A_{Cs}\\
N'_{516} &= N^{пр}_{516} - S^{K,Ra,Th}_{516} = a^{144}_{516}A_{Ce} + a^{125}_{516}A_{Sb} + a^{106}_{516}A_{Ru} + a^{137}_{516}A_{Cs}\\
N'_{662} &= N^{пр}_{662} - S^{K,Ra,Th}_{662} = a^{144}_{662}A_{Ce} + a^{125}_{662}A_{Sb} + a^{106}_{662}A_{Ru} + a^{137}_{662}A_{Cs},
\end{aligned} \tag{5}$$

где $N^{пр}_k$ — скорость счета от пробы в выбранном энергетическом интервале $E_k \pm \Delta E_k$ за вычетом фона в этом же интервале, *имп/мин*; a^i_k — калибровочные коэффициенты. Размерность — для осколков деления в *имп/(мин · кюри)*, для естественных радиоактивных элементов в *имп/(мин·г)* (k — опорная энергия изотопа, i — его массовое

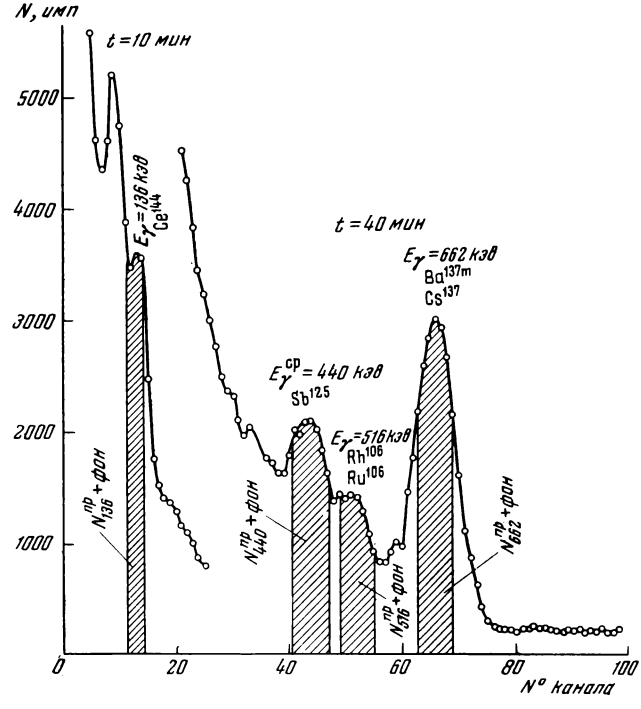


Рис. 7. Гамма-спектр пробы почвы № 10 (I диапазон измерений)

число. Для естественных радиоактивных элементов i — химический символ родоначальника ряда); $S^{K,Ra,Th}_{E_\gamma=K}$ — поправка на скорость счета от γ-излучения калия, радия и тория в интервале энергий $E_k \pm \Delta E_k$, *имп/мин*; N'_K — скорость счета от пробы за вычетом вклада γ-излучения калия, радия и тория в энергетическом интервале $E_k \pm \Delta E_k$; A_K, A_{Ra}, A_{Th} — содержание K, RaC и ThC″, *г*; A_{Ce}, A_{Sb}, A_{Ru}, A_{Cs} —

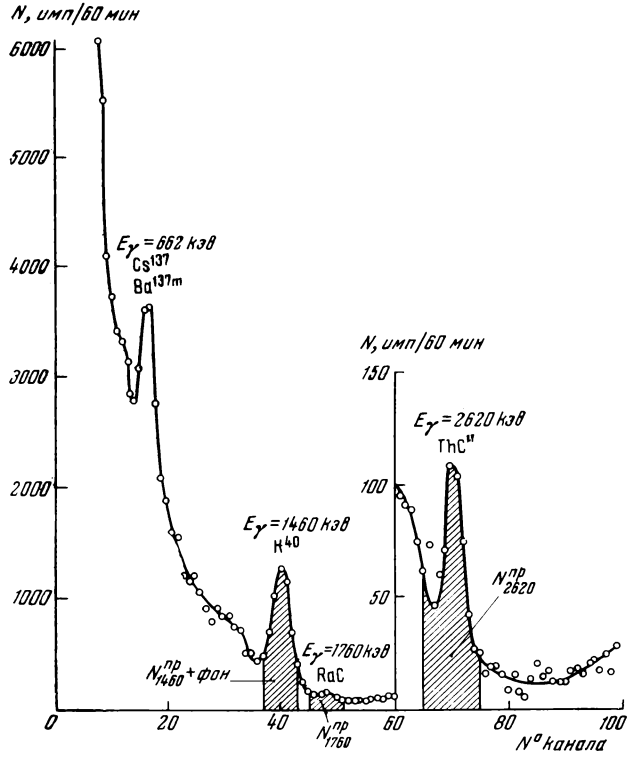


Рис. 8. Гамма-спектр пробы почвы № 10 (II диапазон измерений)

активность $Ce^{144}+Pr^{144}$, Sb^{125}, $Ru^{106}+Rh^{106}$, Cs^{137} в пробе (внутри пар изотопов предполагается радиоактивное равновесие).

Уравнения решаются относительно A_i. Полученные рабочие формулы используются для данной геометрии измерений до тех пор, пока параметры спектрометра остаются постоянными.

При необходимости определения концентрации собственно радия, а не RaC пробы должны герметизироваться приблизительно на 10 дней.

АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Из современных анализирующих устройств, применяемых при многокомпонентном анализе слабоактивных проб почвы, наилучшими параметрами обладает стоканальный анализатор импульсов АИ-100. Неоднократный опыт непрерывной работы прибора (без выключения) в течение 10—15 суток при система-

тическом контроле его параметров указывает, что он стабилен и надежен в эксплуатации. В качестве датчиков нами, как правило, использовались кристаллы иодистого натрия [размером 70×60 *мм* и с энергетическим разрешением 10—12% на линии Ba^{137m} (E_γ=662 *кэв*)] в сочетании со специально отобранными стабильными ФЭУ-24 и ФЭУ-52. Источниками высокого напряжения для ФЭУ служили стабилизированные выпрямители ВС-16 и ВС-22.

В качестве калиброванных по концентрации препаратов радия и тория нами использовались стандартные порошковые эталоны. В качестве препарата K^{40} использовался хлористый калий. Калиброванные порошковые препараты искусственных радиоизотопов изготовлялись из калиброванных радиохимически чистых растворов солей. Неактивной средой служила высушенная и растертая сода. Приготовленный препарат тщательно проверялся на равномерность распределения изотопа по всему объему. Активность приготовляемых калиброванных препаратов определялась «беспросчетной» работой анализатора, периодом полураспада изотопов и квантовым выходом основных γ-линий. Как правило, активность калиброванных препаратов составляла 10^{-6}—10^{-7} *кюри*.

Для определения энергии γ-излучения отдельных изотопов или их смеси при помощи калиброванных препаратов устанавливается соответствие между энергией излучения и номером канала спектрометра. При правильной работе всех узлов спектрометра между энергией γ-излучения и номером канала спектрометра, соответствующим максимуму фотопика, должна наблюдаться линейная зависимость. Градуировочная кривая при этом должна проходить через начало координат (см. рис. 4).

Рабочие диапазоны измерений проб устанавливаются путем изменения коэффициентов усиления входного блока анализатора. Удобно, чтобы максимум фотопика $Cs^{137}(Ba^{137m})$—E_γ = =662 *кэв* приходился на 66 канал, а максимум фотопика K^{40} — E_γ=1460 *кэв* — на 40 канал. Этот или иной выбранный режим должен строго соблюдаться.

Для увеличения чувствительности анализа пробы почвы помещаются в кольцеобразные цилиндрические формы, окружающие кристалл со всех сторон, кроме стороны, обращенной к фотокатоду. Вес высушенных и размолотых проб составляет 1000—1500 *г*.

Перед каждой серией измерений проб в выбранной геометрии производится тщательная калибровка спектрометра, заключающаяся в четырех- шестикратных измерениях γ-спектров калиброванных препаратов на выбранных диапазонах измерений. На тех же диапазонах производятся измерения γ-спектров фона. Эти измерения служат основой для расчета коэффициентов a_k^i. Продолжительность измерений калиброванных препаратов и

проб должна обеспечить в заданном энергетическом интервале 1—3% статистическую точность. Для слабоактивных проб почвы она обычно составляет 30—60 *мин.* Каждая проба анализируется дважды. Для снижения уровня внешнего фона измерения производятся в свинцовой, а еще лучше в стальной защите.

Общая активность проб, направляемых на γ-спектрометрический анализ (в расчете на осколки деления), должна составлять ~3—5 *нкюри.*

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА

На основании многочисленных γ-спектрометрических анализов проб почв различного типа, имеющих различный радиоизотопный состав, и сопоставления результатов γ-спектрометрических, химических, радиохимических анализов и анализов по методу пламенной фотометрии можно сделать следующие выводы:

1. Воспроизводимость результатов γ-спектрометрического анализа 150 слабоактивных проб почвы ($A=n$ *нкюри*) с возрастом 2—3 года, при продолжительности измерений на двух энергетических диапазонах 1,5—2,0 часа при 2—3 повторных измерениях характеризуется следующей относительной ошибкой: для Ce^{144} — 6—8%, Ru^{106} — 10—12%, Cs^{137} — 8—10%, Sb^{125} — 12—15%, K — 3—4%, Ra и Th — 8—10%.

2. Точность определения активностей отдельных изотопов, установленная при сравнении с результатами других методов анализа для проб того же возраста, составляет: для Ce^{144} — 17—20%, Cs^{137} — 12—15%, Ru^{106} — 25—30%, Sb^{125} — 16—20%, K — 4—6%, Ra — 10—15%, Th — 5—10%.

Необходимо отметить, что межлабораторные расхождения результатов анализа на калий по методу пламенной фотометрии для ряда наших проб составляли 9%, расхождения между определениями содержания радия и тория в нескольких пробах почвы, произведенными в трех радиохимических лабораториях, достигали 100%.

Дальнейшее развитие метода анализа слабоактивных проб следует ожидать в применении датчиков γ-излучения с лучшей эффективностью и энергетическим разрешением; применении нелинейного усилителя, автоматической записи спектрограмм, а также в использовании электронно-счетных машин.

ЛИТЕРАТУРА

Вартанов Н. А., Самойлов П. С. Практические методы сцинтилляционной гамма-спектрометрии. М., Госатомиздат, 1964.

Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М., Изд-во АН СССР, 1957.

Гусев Н., Машкович В., Обвинцев Г. Гамма-излучение радиоактивных изотопов и продуктов деления. Физматгиз, 1958.

Джелепов Б. С., Пекер Л. К., Сергеев В. О. Схемы распада радиоактивных ядер. М., Изд-во АН СССР, 1963.
Иохельсон С. В. Сборник работ по некоторым вопросам дозиметрии и радиометрии ионизирующих излучений, вып. 2. М., Госатомиздат, 1961.
Иохельсон С. В., Попов Д. К. О содержании Sb^{125} в почвенном покрове и растениях.— Атомная энергия, 1964, т. 16, вып. 2.
Иохельсон С. В., Шитов Е. В. Радиометрический анализ горных пород по спектру гамма-излучения.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1959, № 1.
Коган Р. М. О погрешности измерений интенсивности монохроматического гамма-излучения сцинтилляционным спектромстром.— Приборы и техника эксперимента, 1960, № 3.
Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. Изд-во Ростовского ун-та, 1962.
Радиоактивные загрязнения внешней среды. Под ред. В. П. Шведова и С. И. Широкова, М., Госатомиздат, 1962.
Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Дж. Таблицы изотопов. М., ИЛ, 1956.
Сисигина Т. И. Спектральный состав гамма-излучения элементов семейства урана и тория.— Изв. АН СССР, серия геофиз., 1957, № 12.
Справочник по радиометрии. М., Госгеолтехиздат, 1957.
Столярова Е. Л. Прикладная спектрометрия ионизирующих излучений. М., Госатомиздат, 1964.
Якубович А. Л., Зайцев Е. И., Аносов В. В. Многокомпонентный радиометрический анализ проб горных пород с помощью сцинтилляционной установки ЛСУ-5к («Лаура»).— Атомная энергия, 1963, т. 15, вып. 3.

Anderson E. S. Measurements of 2200 samples for cesium-137 and potassium-40 levels reveal interesting correlations.— Science, 1958, **128**, N 3329, 882—887.
Mayncord W. V., Anderson R. E., Burton L. K., Grookull I. O., Trott N. G. Radioactivity due to fission products in biological material.— Nature, 1958, **182**, N 4648, 1473—1478.
Peirson D. H., Salman L. Gamma-radiation from deposited fall-out.— Nature, 1959, **184**, N 4700, 1678—1680.
Whitfield J. M., Rogers J. J. W., Adams J. A. S. The relationship between the petrology and the thorium and uranium contents pf some granitic rocks.— Geochim. et Cosmochim. Acta, 1959, **17**, N 3/4, 248.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3

Глава I. РАДИОАКТИВНЫЕ ВЫПАДЕНИЯ, ФОРМЫ Sr^{90}, НАКОПЛЕНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПОЧВАХ

Ю. А. Поляков. Радиоактивные выпадения и почвы 5

Ф. И. Павлоцкая, Л. Н. Зацепина, Э. Б. Тюрюканова, В. И. Баранов. О подвижности и формах нахождения Sr^{90}, стабильного стронция и кальция в дерново-подзолистой и черноземной почвах . . . 20

Э. Б. Тюрюканова, Ф. И. Павлоцкая, В. И. Баранов. Особенности распределения Sr^{90} в различных типах почв Европейской части СССР в 1961 г. 36

Глава II. ПОВЕДЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В ПОЧВАХ

Н. В. Тимофеев-Ресовский, А. А. Титлянова, Н. А. Тимофеева, Г. И. Махонина, И. В. Молчанова, М. Я. Чеботина. Поведение радиоактивных изотопов в системе почва — раствор 46

Ю. А. Поляков. Значение водного фактора и явлений ионного обмена в процессах выщелачивания микроколичеств Sr^{90} из почв 81

М. К. Мельникова, А. Д. Куделя. Взаимодействие в почве микроколичеств стронция с фосфатами щелочных металлов и поглощение его растениями 133

Глава III. ПОСТУПЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ИЗОТОПОВ В РАСТЕНИЯ

И. В. Гулякин, Е. В. Юдинцева. Радиоактивные изотопы в почвах и их доступность растениям 155

Ф. И. Павлоцкая, Э. Б. Тюрюканова, Е. В. Бабичева, В. И. Баранов. О поступлении Sr^{90} в растения 174

Глава IV. ЕСТЕСТВЕННЫЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ИСТОЧНИКИ В ПОЧВЕ

В. И. Баранов, Н. Г. Морозова, К. Г. Кунашева. Естественная радиоактивность дерново-карбонатных почв Эстонской ССР . . . 195

Э. И. Вешко. Естественная радиоактивность почв Харьковской области 212

Глава V. МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ РАДИОИЗОТОПОВ

Р. М. Полевой. Измерение β-активности изотопов с активностью от $5 \cdot 10^{-13}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ *кюри* методом 4π-счетчика 220

С. В. Иохельсон. γ-Спектрометрический анализ проб почвы . . . 239

**Радиоактивность почв
и методы ее определения**

*Утверждено к печати
Всесоюзным обществом почвоведов*

Редактор издательства *С. Б. Петрова*
Художник *А. С. Кузьмин*
Технический редактор *Н. П. Кузнецова*

Сдано в набор 12/I-1966 г. Подписано к печати 11/V-1966 г.
Формат 60 × 90¹/₁₆. Печ. л. 16,25. Уч.-изд. л. 16,3. Тираж 2000 экз.
Т-07614. Изд. № 529/66. Тип. зак. 6040

Цена 1р. 33 коп.

Издательство «Наука»
Москва, К-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография издательства «Наука».
Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

ОПЕЧАТКИ

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
39	5 св.	аккумулятивных	кумулятивных
75	6 сн.	ДТА	ЭДТА
75	20 св.	1061	1962