

УДК 631.438.2

Л. Н. Москальчук, кандидат сельскохозяйственных наук, доцент,
заведующий лабораторией (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
А. А. Баклай, старший научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси);
Т. Г. Леонтьева, научный сотрудник (ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси)

МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИРОДНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ МИГРАЦИИ ^{137}Cs В СИСТЕМЕ «МИНЕРАЛЬНАЯ ПОЧВА – РАСТЕНИЕ»

Разработан метод количественной оценки эффективности неорганических сорбентов для снижения миграции ^{137}Cs в системе «минеральная почва – растение», основанный на использовании потенциала связывания радиоцезия $RIP(K)$. Согласно проведенной оценке, для снижения миграции ^{137}Cs из почвы в растение в 2 раза необходимо, чтобы отношение $RIP(K)$ сорбента и почвы с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в почву в дозе 1–4 мас. % было не менее 25 раз. Метод проверен с использованием экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах с внесением в дерново-подзолистую супесчаную почву в качестве неорганических сорбентов палыгорскита, бентонита и чернозема выщелоченного.

A method for quantifying the effectiveness of inorganic sorbents to reduce the migration of ^{137}Cs in the system of mineral soil – plant based on the use of Radiocaesium Interception Potential $RIP(K)$ has been developed. According to the carried out assessment to reduce the migration of ^{137}Cs from soil to plant that the ratio $RIP(K)$ of the sorbent and soil should be a twice, taking into account the economic feasibility the insertion of sorbent into the soil at a dose of 1–4 wt. % was at least 25 times. The method is verified using experimental data obtained in pot experiments with the insertion of inorganic sorbents as palygorskite, bentonite and leached chernozem into a soddy-podzolic sandy loam soil.

Введение. Основным показателем опасности для населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях, является доза облучения. Многочисленные исследования отечественных и зарубежных ученых свидетельствуют, что при ведении сельскохозяйственного производства в условиях радиоактивного загрязнения почв, которое имеет место в результате аварии на Чернобыльской АЭС, основным источником внутреннего облучения населения служит ^{137}Cs . Критическим звеном пищевой цепочки, по которой ^{137}Cs поступает в организм человека, является система «почва – растение» [1]. В связи с этим снижение миграции ^{137}Cs в системе «почва – растение» считают актуальной задачей.

Цель данной работы – разработка метода оценки эффективности применения сорбентов для снижения миграции ^{137}Cs в системе «почва – растение» и его проверка с использованием неорганических сорбентов на примере дерново-подзолистой супесчаной почвы.

Методологический подход к оценке эффективности неорганических сорбентов для снижения миграции ^{137}Cs в системе «почва – растение». Согласно равновесной математической модели [2], коэффициент накопления (КН) является линейной функцией параметра миграции (биологической доступности) ^{137}Cs :

$$\text{КН} = kA, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности между количеством ^{137}Cs , поглощенным растением,

и его долей в корневом обменном комплексе; A – параметр миграции ^{137}Cs в почве.

Параметр миграции ^{137}Cs определяется согласно следующему выражению:

$$A = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}{[^{137}\text{Cs}]} \frac{1}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}}, \quad (2)$$

где $[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}$ – концентрация радиоцезия в почвенном растворе, Бк/л; $[^{137}\text{Cs}]$ – концентрация радиоцезия в почве, Бк/кг; $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}$ – концентрация кальция в почвенном растворе, ммоль/л.

Преобразуем выражение (2) с использованием следующих соотношений:

$$K_d = \frac{[^{137}\text{Cs}]}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}, \quad (3)$$

$$RIP(K) = K_d[\text{K}^+]_{\text{в}}, \quad (4)$$

где K_d – коэффициент распределения ^{137}Cs между твердой фазой почвы и почвенным раствором, л/кг; $[\text{K}^+]_{\text{в}}$ – концентрация калия в почвенном растворе, ммоль/л; $RIP(K)$ – потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential), мэкв/кг.

После соответствующих преобразований с использованием выражений (3) и (4) получаем:

$$A = \frac{1}{RIP(K)} \frac{[\text{K}^+]_{\text{в}}}{\sqrt{[\text{Ca}^{2+}]_{\text{в}}}}. \quad (5)$$

Селективная сорбция определяет поведение ^{137}Cs в минеральных почвах, а основным механизмом селективной сорбции ^{137}Cs является его ионный обмен на K^+ и NH_4^+ на селективных по отношению к цезию сорбционных центрах FES (Frayed Edge Sites) в области клинообразных краев слоистых минералов с кристаллической решеткой типа 2 : 1. Доступ к этим центрам больших гидратированных катионов типа кальция стерически невозможен [3]. В связи с этим при насыщении емкости катионного обмена (ЕКО) твердой фазы почвы Ca^{2+} ионный обмен ^{137}Cs на K^+ будет происходить на селективных по отношению к цезию сорбционных центрах FES в соответствии с выражением

$$\frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}} = K_c (\text{Cs}^+ / \text{K}^+) \frac{[\text{K}^+]_{\text{обм}}}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}, \quad (6)$$

где $[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}$ – концентрация цезия в твердой фазе почвы, Бк/кг; $K_c (\text{Cs}^+ / \text{K}^+)$ – коэффициент селективности Cs^+ по отношению к K^+ при ионном обмене на селективных сорбционных центрах FES; $[\text{K}^+]_{\text{обм}}$ – концентрация калия в твердой фазе почвы, мэкв/кг.

Концентрация ^{137}Cs в почвенном растворе обратно пропорциональна величине обменного коэффициента распределения ($K_d^{\text{обм}}$) ^{137}Cs между твердой и жидкой фазой почвы. После насыщения емкости селективной сорбции (FES) твердой фазы почвы K^+ концентрация ^{137}Cs в почвенном растворе достигает наименьшего значения согласно выражениям:

$$K_d^{\text{обм}} = \frac{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{обм}}}{[^{137}\text{Cs}^+]_{\text{в}}}, \quad (7)$$

$$[\text{FES}] = [\text{K}^+]_{\text{обм}}; \quad (8)$$

$$RIP^{\text{обм}}(\text{K}) = K_c (\text{Cs}^+ / \text{K}^+) [\text{FES}]; \quad (9)$$

$$K_d^{\text{обм}} = \frac{RIP^{\text{обм}}(\text{K})}{[\text{K}^+]_{\text{в}}}, \quad (10)$$

где $[\text{FES}]$ – емкость селективной сорбции цезия, мэкв/кг; $RIP^{\text{обм}}(\text{K})$ – обменный потенциал связывания радиоцезия, мэкв/кг.

Анализ выражения (5), с учетом вышеизложенного, позволяет утверждать о том, что после насыщения FES и ЕКО твердой фазы почвы соответственно катионами K^+ и Ca^{2+} происходит минимизация миграции ^{137}Cs в системе «почва – почвенный раствор – растение». Дальнейшее увеличение концентрации катионов K^+ или Ca^{2+} в почвенном растворе не оказывает влияние на КН. Результаты теоретических исследований (выражение (5)) позволили выявить дополнительные резервы повышения эффек-

тивности иммобилизации ^{137}Cs путем изменения сорбционных свойств почвы ($RIP(\text{K})$ ^{137}Cs) в результате внесения в нее неорганических сорбентов и сохранения при этом естественного плодородия почв.

В качестве критерия для количественной оценки снижения миграции ^{137}Cs в системе «почва – растение» при внесении в нее неорганических сорбентов использовали значения коэффициентов кратности снижения (КС), рассчитанные согласно соотношению

$$\text{КС} = \frac{\text{КН}_{(\text{n})}}{\text{КН}_{(\text{n}+\text{c})}}, \quad (11)$$

где $\text{КН}_{(\text{n})}$, $\text{КН}_{(\text{n}+\text{c})}$ – коэффициенты накопления ^{137}Cs растением соответственно до и после внесения в почву (n) сорбента (с).

Изменение $RIP(\text{K})$ ^{137}Cs почвы после внесения в нее сорбента можно рассчитать на основе правила аддитивности:

$$RIP^{\text{n}+\text{c}}(\text{K}) = RIP^{\text{c}}(\text{K}) \frac{m_{\text{c}}}{m_{\text{n}}} + RIP^{\text{n}}(\text{K}), \quad (12)$$

где $RIP^{\text{c}}(\text{K})$, $RIP^{\text{n}}(\text{K})$, $RIP^{\text{n}+\text{c}}(\text{K})$ – потенциал связывания радиоцезия сорбента, почвы и почвы после внесения в нее сорбента соответственно, мэкв/кг; m_{c} , m_{n} – масса сорбента и почвы, кг.

Кратность снижения миграции ^{137}Cs в системе «минеральная почва – растение» с учетом экономически обоснованной дозы внесения сорбента в почву (в количестве 1–4 мас. %) можно оценить на основе выражений (5), (11) и (12):

$$\text{КС} = \frac{RIP^{\text{c}}(\text{K})}{RIP^{\text{n}}(\text{K})} M + 1, \quad (13)$$

где M – доза внесения сорбента в почву, равная отношению $\frac{m_{\text{c}}}{m_{\text{n}}}$, %.

Так, например, при $\text{КС} = 2$ и дозе сорбента, внесенного в почву, 4 мас. %, используя выражение (13), получаем

$$\frac{RIP^{\text{c}}(\text{K})}{RIP^{\text{n}}(\text{K})} = 25. \quad (14)$$

Объекты и методы исследований. Для экспериментальной проверки метода оценки эффективности сорбентов для снижения миграции ^{137}Cs в системе «почва – растение» использовали данные, полученные в вегетационных опытах с внесением неорганических сорбентов в дерново-подзолистую супесчаную почву, твердая фаза которой представляет собой насыщенный катионами K^+ и Ca^{2+} ионообменник. В качестве неорганических сорбентов использованы

пальгорскит, бентонит и чернозем выщелоченный (табл. 1), применение которых перспективно исходя из технико-экономических соображений и вследствие их невысокой стоимости и доступности.

Таблица 1
Характеристика почв и сорбентов

Шифр образца	Почва / сорбент	Место отбора
ДПС	Дерново-подзолистая супесчаная	Гомельская область, Республика Беларусь
ЧВ	Чернозем выщелоченный	Тульская область, Россия
ПАЛ	Пальгорскит	Месторождение «Борщевское», Калужская область, Россия
БЕН	Бентонит	То же

Физико-химический анализ почвы и сорбентов проводили общепринятыми методами [4, 5]. Исходные физико-химические показатели, полученные для использованных в эксперименте почв и сорбентов, приведены в табл. 2.

Таблица 2
Физико-химические показатели почв и сорбентов

Шифр образца	pH _{KCl}	C _{орг} , %	ЕКО, мэкв/кг
ДПС	5,72 ± 0,03	1,31 ± 0,06	66 ± 6
ЧВ	5,51 ± 0,02	4,60 ± 0,52	331 ± 16
ПАЛ	7,18 ± 0,03	0,27 ± 0,06	208 ± 11
БЕН	6,61 ± 0,02	0,62 ± 0,09	529 ± 24

Подготовку почвы, ее загрязнение ¹³⁷Cs, внесение сорбентов в дозе 1 мас. % в загрязненную ¹³⁷Cs почву, посев овса, его полив и выделение почвенного раствора проводили по методике [6]. Перед внесением сорбентов в почву их высушивали, размалывали и просеивали через сито с размером ячейки 0,063 мм. Затем сорбенты обрабатывали раствором [3], содержащим 100 ммоль/л Ca²⁺ и 0,5 ммоль/л K⁺. Потенциал связывания радиоцезия RIP(K) определяли динамическим методом по методике [3]. Активность ¹³⁷Cs в почве, почвенном растворе и растительном материале определяли методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии на приборе РУС-91М, содержание ионов K⁺, Ca²⁺ в почвенном растворе – методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии (Varian Spectr AA250). Результаты измерений обрабатывались с использованием программ математической статистики Statistica-6 и MS Excel 2007.

Результаты и обсуждение. Согласно экспериментальным данным, приведенным в работах [7–10], эффективность миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – растение» в значительной степени зависит от абсолютной концентрации

K⁺ в почвенном растворе. Концентрация катионов K⁺ и Ca²⁺ в почвенном растворе, выделенном из дерново-подзолистой супесчаной почвы, составляет соответственно 0,35 и 3,72 ммоль/л.

Миграция ¹³⁷Cs из почвы в растение значительно снижается при увеличении концентрации K⁺ в почвенном растворе до 0,3 ммоль/л. При концентрации K⁺ выше 0,3 ммоль/л изменение его содержания в почвенном растворе уже незначительно влияет на миграцию ¹³⁷Cs в системе «почва – растение» [10]. Предложенное выражение (13) для оценки влияния сорбента на снижение миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – растение» применимо для условий, когда поступление ¹³⁷Cs в растение не зависит от концентрации K⁺ в почвенном растворе. Эти условия соблюдаются для почв, твердая фаза которых представляет собой ионообменник, насыщенный катионами K⁺ и Ca²⁺.

В табл. 3 приведены значения RIP(K) почвы и сорбентов, а в табл. 4 – значения коэффициентов накопления ¹³⁷Cs для проростков овса до и после внесения сорбентов в почву, использованные для расчета теоретических (выражение (13)) и экспериментальных (выражение (11)) значений коэффициентов кратности снижения (КС) миграции ¹³⁷Cs в системе «почва – проростки овса» под действием сорбентов.

Таблица 3
Потенциалы связывания радиоцезия RIP(K) почвы и сорбентов

Шифр образца	RIP(K), мэкв/кг
ДПС	120 ± 10
ЧВ	8520 ± 450
ПАЛ	6150 ± 370
БЕН	4200 ± 280

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает близость значений коэффициентов КС, полученных расчетным и экспериментальным путем. Среди исследованных сорбентов наибольшее влияние на снижение миграции ¹³⁷Cs в системе «дерново-подзолистая почва – проростки овса» оказывает пальгорскит, для которого значение коэффициента КС составляет около 2.

Заключение. Разработан метод и получено аналитическое выражение для оценки эффективности миграции ¹³⁷Cs из почвы в растение, являющееся комбинацией значений RIP(K) почвы, сорбента и дозы сорбента, внесенного в почву. Согласно проведенной оценке, для снижения миграции ¹³⁷Cs из почвы в растение в 2 раза необходимо, чтобы отношение RIP(K) сорбента и почвы с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в почву в дозе 1–4 мас. % было не менее 25 раз.

Таблица 4

Сравнение полученных расчетных и экспериментальных данных

Вариант опыта	КН (^{137}Cs)	Коэффициент кратности снижения (КС) миграции ^{137}Cs		Относительное отклонение, %
		расчетный	экспериментальный	
ДПС	1,85	–	–	–
ДПС + 1 мас. % ПАЛ	0,93	1,71	1,99	14,1
ДПС + 1 мас. % БЕН	1,38	1,51	1,34	12,7
ДПС + 1 мас. % ЧВ	1,52	1,35	1,22	10,7

Разработанный метод проверен с использованием набора экспериментальных данных, полученных в вегетационных опытах с внесением в дерново-подзолистую супесчаную почву в качестве неорганических сорбентов палыгорскита, бентонита и чернозема выщелоченного. В результате исследований установлено, что наибольшее влияние на снижение миграции ^{137}Cs из дерново-подзолистой супесчаной почвы в проростки овса оказывает палыгорскит, для которого значение коэффициента КС составляет около 2.

Полученные данные расширяют теоретическое представление о поведении ^{137}Cs в системе «почва – растение» и составляют научную основу для совершенствования существующих способов снижения накопления ^{137}Cs растениями путем ограничения его миграции из твердой фазы почвы в почвенный раствор.

Литература

1. Юдинцева Е. В., Гулякин И. В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия. М.: Атомиздат, 1968. 472 с.
2. Москальчук Л. Н., Баклай А. А., Леонтьева Т. Г. Моделирование перехода ^{137}Cs из почвы в растения после применения химических веществ // Труды БГТУ. 2013. № 3: Химия и технология неорган. в-в. С. 136–140.
3. Изучение кинетики селективной сорбции ^{137}Cs динамическим методом с измерением ак-

тивности в твердой фазе почв / В. Е. Попов [и др.] // Почвоведение. 2011. № 5. С. 556–563.

4. Аринушкина Е. В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 488 с.

5. Вадюнина А. Ф., Корчагина З. А. Методы исследования физических свойств почв. М.: Агропромиздат, 1986. 416 с.

6. Влияние калия и кислотности на состояние ^{137}Cs в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В. С. Анисимов [и др.] // Почвоведение. 2002. № 11. С. 1323–1332.

7. Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению / Н. И. Санжарова [и др.] // Рос. хим. ж. 2005. Т. XLIX, № 3. С. 26–34.

8. Метод оценки биологической доступности ^{137}Cs в лесных почвах / И. В. Коноплева [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. 2002. Т. 42, № 2. С. 204–210.

9. Коноплева И. В. Исследование биологической доступности ^{137}Cs в почвах лесных экосистем: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.01 / ВНИИСХРАЭ. Обнинск, 1999. 27 с.

10. Cationic interactions in radiocaesium uptake from solution by spinach / E. Smolders [et al.] / J. Env. Radioactivity. 1997. Vol. 34. P. 161–170.

Поступила 03.03.2014