



ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 66.081:544.723:544.726:631.4

doi: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10602

Исследование сорбционного поведения радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в почвенно-поглощающем комплексе

Татьяна Алексеевна Недобух¹, Татьяна Сергеевна Захарова¹,
Анна Владимировна Воронина¹✉, Андрей Сергеевич Кутергин¹,
Владимир Сергеевич Семенищев¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия, av.voronina@mail.ru✉

Аннотация. Исследована сорбция радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr почвами естественной лесной экосистемы и преобразованными сельскохозяйственной деятельностью человека. Показано влияние на сорбцию и десорбцию радионуклидов гранулометрического и минералогического состава почв, ёмкости катионного обмена и содержания гуминовых веществ.

Коэффициент распределения ^{137}Cs для всех изученных почв как минимум на порядок выше, чем коэффициент распределения ^{90}Sr и составляет $n \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$, что, связано с присутствием в составе всех типов почв значительных количеств глинистых минералов. Увеличение содержания гуминовых веществ в почвах повышает их сорбционную способность по отношению к радионуклидам цезия, обеспечивая необратимость сорбции. Меньшие значения коэффициентов распределения стронция для всех типов почв указывают на его большую миграционную способность, а необратимость сорбции будет связана в основном с минеральным составом почв.

В случае загрязнения радионуклидами, почвы могут выступать геохимическим барьером, препятствуя миграции цезия в более глубокие слои как непосредственно при выпадении радиоактивно-загрязнённых осадков, так и в случае их переноса под действием чистых почвенных растворов. А в случае загрязнения почв стронцием будет наблюдаться его более интенсивное проникновение в более глубокие почвенные слои, что в свою очередь приведет к очистке поверхностных плодородных слоев почвы от радионуклидов.

Обоснована эффективность мероприятий по реабилитации загрязнённых территорий: усилить фиксацию цезия и стронция в верхних слоях почвы возможно введением сорбционных материалов, обладающих высокой сорбционной способностью, для стронция возможна обработка загрязнённого почвенного слоя веществами, составляющими конкуренцию стронцию в сорбционном процессе.

Ключевые слова: почва, радионуклиды, цезий, стронций, сорбция, гуминовые кислоты.

Благодарности: работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (в рамках базовой части госзадания, проект № FEUZ-2020-0060)

Для цитирования: Недобух Т.А., Захарова Т.С., Воронина А.В., Кутергин А.С., Семенищев В.С. Исследование сорбционного поведения радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в почвенно-поглощающем комплексе // *Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. Т. 22, № 4. С. 473-484.* <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10602>

Original article

Studying the sorption behaviour of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides in a soil-absorbing complex

Tatiana A. Nedobukh¹, Tatiana S. Zakharova¹, Anna V. Voronina¹✉,
Andrey S. Kutergin¹, Vladimir S. Semenischev¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation, av.voronina@mail.ru✉

Abstract. The article presents a study of the sorption of ^{137}Cs and ^{90}Sr radionuclides on soils of a natural forest ecosystem and soils modified by agricultural activities. It demonstrates the effect of the granulometric and mineralogical composition of soils, as well as the cation exchange capacity and the concentration of humic substances on the sorption and desorption of radionuclides.

The distribution coefficient of ^{137}Cs for all the studied soils is $n \cdot 10^4 \text{ cm}^3/\text{g}$, which is at least an order of magnitude higher than the distribution coefficient of ^{90}Sr . This is accounted for by the presence of a large amounts of clay minerals in all types of soils. Increased concentrations of humic substances in soils increase their sorption capacity towards caesium radionuclides and make the sorption process irreversible. Lower distribution coefficients of strontium for all types of soils indicate its greater migration ability, while the irreversibility of sorption is determined mainly by the mineral composition of soils.

In a situation of contamination with radionuclides, soils can act as a geochemical barrier preventing the migration of caesium to deeper layers both when radioactive contamination is a result of precipitation and when radionuclides are transported by pure soil solutions. When soils are contaminated with strontium, it will actively migrate to deeper soil layers, which will result in the purification of the fertile surface layers.

The article substantiates the activities aimed at rehabilitation of contaminated territories. Namely, it is possible to retain caesium and strontium in the upper soil layers by introducing sorption materials with a high sorption capacity. It is also possible to subject contaminated soil layers to treatment with substances which can compete with strontium in the sorption process.

Keywords: soil, radionuclides, caesium, strontium, sorption, humic acids.

Acknowledgments: the work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (within the framework of the basic part of the state task, project No. FEUZ-2020-0060)

For citation: Nedobukh T.A., Zakharova T.S., Voronina A.V., Kutergin A.S., Semenischev V.S. Studying the sorption behaviour of ^{90}Sr and ^{137}Cs radionuclides in a soil-absorbing complex. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022. 22(4): 473-484. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10602>

Введение

Исследование межфазного распределения радионуклидов в многокомпонентных системах имеет важное значение для разработки методов концентрирования радионуклидов из природных вод и почвенных растворов с целью реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий, выявления закономерностей миграции радионуклидов на загрязнённых и реабилитированных территориях [1].

Почва способна поглощать и удерживать разнообразные вещества, включая радионуклиды, приходящие с ней в соприкосновение. Важнейшую роль в перераспределении радионуклидов между водными раствором и почвой выполняет почвенный поглощающий комплекс (ППК), который представляет собой совокупность нерастворимых в воде органических, минеральных и органо-минеральных соединений, находящихся преимущественно в высокодисперсном состоянии и имеющих высокую реакционную и ионообменную способность [2]. На скорость движения радионуклидов по почвенному профилю на радиоактивно-

загрязнённых территориях влияют сорбционные, коллоидно-химические процессы. В связи с этим почва может выступать как в качестве геохимического барьера, обуславливающего очистку воды, так и в качестве источника радионуклидов, поставляющего их в окружающую среду и способствующего их миграции.

Важную роль в сорбционном поведении радионуклидов играют минералогический состав почвы и присутствие гумусовых веществ, которые являются активными комплексообразующими агентами [3]. Образование растворимых комплексных соединений радионуклидов с гуминовыми кислотами может увеличивать их подвижность. Образование плохо растворимых комплексов радионуклидов с гуминовыми кислотами или присутствие функциональных групп гуминовых кислот в составе твердой фазы увеличивает сорбционную способность почв и уменьшает подвижность радионуклидов.

Долгоживущие радионуклиды ^{137}Cs и ^{90}Sr по-разному сорбируются почвами. ^{90}Sr в основном закрепляется в почве по типу ионного обмена, ^{137}Cs более прочно фиксируется твердой фракцией почвы по



типу необменной формы в кристаллических решетках почвенных минералов. Поэтому очистка почвенных растворов от радионуклидов непосредственно будет определяться свойствами почвы и количественными характеристиками перераспределения радионуклидов цезия и стронция между почвенным раствором и почвой [4].

Проведено исследование закономерностей сорбции радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr в условиях статики сорбции почвами, различающимися по минеральному и агрохимическому составу, содержанию гуминовых веществ с целью выявления факторов, влияющих на очистку почвенных растворов, загрязненных радионуклидами.

Экспериментальная часть

Для исследования были отобраны пробы почвы Советского района ХМАО-Югры (почва I) в 30 км от г. Югорск (вблизи автотрассы Югорск-Ивдель) и Березовского городского округа Свердловской области (почва II) в черте города Березовский, а также покупной грунт для овощных и цветочных культур (почва III). Таким образом, исследование поведения радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr проводили как для естественной лесной экосистемы (почва I), так и для почв, преобразованных сельскохозяйственной деятельностью человека (почва II, почва III).

Пробы доводили до воздушно-сухого состояния в течение 5 суток, предварительно отобрав корешки, ветки, листья. Гранулометрический состав почв определяли методом ситового анализа (ГОСТ 12536-2014) путем рассеивания воздушно-сухой пробы почвы через сита с диаметром отверстий, мм: 1; 0.5; 0.25; 0.1. Для исследования агрохимического состава выбирали фракции почв с диаметром гранул, указанным в методике, а для исследования минерального состава почв и их сорбционных характеристик по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr использовали воз-

душно-сухие образцы одного гранулометрического состава с диаметром гранул <0.25 мм.

Кислотность водной и солевой вытяжек определяли методом потенциометрии с использованием стеклянного электрода (ГОСТ 26483-85) для фракций почв с диаметром гранул <1 мм. Содержание гигроскопической влаги устанавливали гравиметрическим методом (ГОСТ 5180-84) для фракций почв с диаметром гранул <1 мм по разнице между массами воздушно-сухой навески почвы и высушенной при 105°C . Содержание органического вещества определяли спектрофотометрически по методу И.В. Тюрина в модификации Никитина с колориметрическим окончанием по Орлову-Гриндель (ГОСТ 26213-91) для фракций почв с диаметром гранул <0.25 мм. Емкость катионного обмена определяли методом кислотно-основного титрования по методу Бобко-Аскинази-Алешина в модификации ЦИНАО для некарбонатных почв (ГОСТ 17.4.4.01-84) для фракций почв с диаметром гранул <1 мм.

Минеральный состав почв, прокалённых при температуре 500°C в течение 5 часов, определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного спектрометра QUANT'X с Si(Li)-детектором. Предварительно пробы почвы измельчали в шаровой мельнице в течение 3 минут до диаметра частиц 5 мкм, помещали для измерения в кюветы. Минеральный состав почв рассчитывали с учетом потери органического углерода после прокаливания.

Для определения концентрации гуминовых веществ использовали метод Кульманна и Фрейтага [5]. Для исследования влияния концентрации гуминовых кислот на коэффициенты распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr готовили водную вытяжку гуминовых кислот из почвы, последовательно обрабатывая новые навески почвы одним и тем же водным раствором.

В качестве исследуемого раствора для определения влияния состава и свойств

почв на сорбционную способность по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr использовали пресную воду общей жесткостью 7 ± 1 мг-экв/дм³ и $\text{pH} = 6.5 \pm 0$. Изотермы сорбции получали с удельной массой почвы 10^{-3} г/см³ в диапазоне концентраций стронция и цезия в растворах от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1 г/дм³. Требуемую концентрацию задавали растворами CsCl и SrCl_2 , время контакта фаз составляло 10 суток. Пробы фильтровали через бумажный фильтр (желтую ленту), отбирали аликвоты раствора для измерения. Измерения проб проводили на установке малого фона УМФ-2000.

По результатам измерений рассчитывали степень сорбции (S), равновесную концентрацию цезия (стронция) в растворе (C_p), концентрацию в твердой фазе (C_T) по формулам (1-3):

$$S = \frac{I_{\text{исх}} - I_{\text{равн}}}{I_{\text{исх}} - I_{\text{ф}}}, \quad (1)$$

где $I_{\text{исх}}$ – скорость счета исходной пробы, имп/с; $I_{\text{равн}}$ – равновесная скорость счета, имп/с; $I_{\text{ф}}$ – скорость счета фона, имп/с;

$$C_p = C_0 \cdot (1 - S), \text{ мг/см}^3, \quad (2)$$

где C_0 – концентрация цезия (стронция) в исходной пробе, мг/см³.

$$C_T = (C_0 - C_p) \cdot \frac{V}{m_{\text{почвы}}}, \text{ мг/г}, \quad (3)$$

где V – объем пробы, см³; $m_{\text{почвы}}$ – масса образца почвы, г.

Для определения влияния содержания гуминовых кислот на сорбцию цезия и стронция готовили серию растворов с переменным содержанием гуминовых кислот, концентрацию цезия в растворе задавали 0.01 мг/дм³, стронция – 0.1 мг/дм³. Коэффициент распределения рассчитывали по формуле (4):

$$K_d = \frac{S}{1-S} \cdot \frac{V}{m}, \text{ см}^3/\text{г} \quad (4)$$

Для исследования обратимости сорбции строили зависимости степени сорбции от времени. Для этого пробы почвы заливали исследуемым раствором, выдерживали в течение заданного времени, отбирали аликвоту раствора для измерения и рассчитывали степень сорбции (1).

Помимо степени сорбции определили также степень выщелачивания. Для проведения эксперимента использована почва, насыщенная цезием (стронцием) и доведенная до воздушно-сухого состояния на бумажных фильтрах. Навески почв заливали пресной водой, не содержащей цезий (стронций), того же состава, что и в сорбционном эксперименте, сохраняя постоянство удельной массы. В течение 10 суток наблюдали за изменением степени выщелачивания радионуклидов из почвы в раствор. По результатам измерений рассчитана степень выщелачивания радионуклидов из почвы в раствор (J) по формуле (5):

$$J = \frac{I_{\text{раствор}}^{\Sigma}}{I_{\text{почва}}^{\Sigma}}, \quad (5)$$

где $I_{\text{раствор}}^{\Sigma}$ – суммарная скорость счета в растворе; $I_{\text{почва}}^{\Sigma}$ – суммарная скорость счета в почве. По результатам определения степени выщелачивания рассчитывали значение степени сорбции как

$$S^* = 1 - J, \quad (6)$$

По результатам эксперимента строили зависимости степени сорбции от времени для цезия и стронция при достижении равновесия в условиях сорбции и выщелачивания и рассчитывали достигнутое значение коэффициента распределения в условиях сорбции и выщелачивания.

Обсуждение результатов

Гранулометрический состав исследуемых почв приведен на рис. 1. Для почвы I выявлен более легкий гранулометрический состав, преобладают фракции почвы с диаметром гранул 0.1-0.25 мм. Для почв II и III наблюдается преобладание более крупных фракций с диаметром частиц >1 мм.

В таблице 1 приведены результаты определения агрохимических показателей исследуемых почв. Почва I характеризуется очень кислой реакцией ($\text{pH}_{\text{КС}} = 3.30$), а почвы II и III кислой реакцией. Для исследуемых образцов наблюдается увеличение влагоемкости почвы с увеличением содержания органического

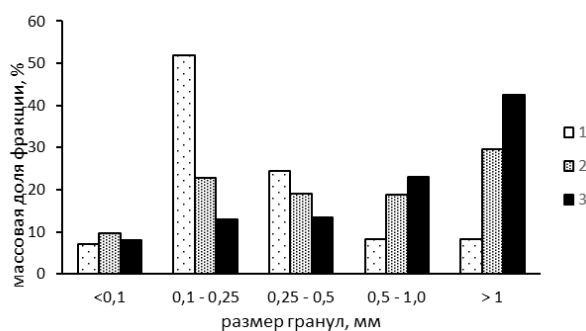


Рис. 1. Гранулометрический состав почв: 1 – почва I; 2 – почва II; 3 – почва III
 Fig. 1. Granulometric composition of soils: 1 – soil I; 2 – soil II; 3 – soil III

Таблица 1. Результаты определения агрохимических показателей, характеризующих свойства почвы

Table 1. Agrochemical indicators characterizing the properties of soils

Определяемый фактор	Почва I	Почва II	Почва III
pH водной вытяжки	4.47±0.10	4.90±0.10	4.70±0.10
pH солевой вытяжки	3.30±0.10	4.80±0.10	4.60±0.10
Влагоемкость (%)	0.44±0.02	5.18±0.20	46.3±2.0
Содержание органического вещества (%)	0.08±0.01	4.5±0.5	12.6±1.3
Емкость катионного обмена (ммоль/г почвы)	0.26±0.04	0.82±0.10	1.20±0.20

вещества. Можно предположить, что минимальной способностью к поглощению загрязняющих веществ будет обладать образец почвы I с низкой мощностью гумусового горизонта легкого гранулометрического состава. Высокой емкостью катионного обмена отличаются почвы II и III. Хорошая водопроницаемость песчаной почвы I связана с тем, что влага находится в более подвижных формах, что будет способствовать большему выщелачиванию из почвы загрязняющих веществ.

Минералогический состав образцов почв в пересчете на оксиды приведен в таблице 2. Макрокомпоненты играют определяющую роль в минеральном составе почв, их содержание во всех образцах составляет не менее 85%. Основу макрокомпонентов всех образцов почв составляет кремнезём (SiO₂). Высокое содержание оксида алюминия в почвах I и II указывает на возможное присутствие в почвах алюмосиликатов. В почве III наблюдается значительное содержание кальция способного к изоморфному замещению на стронций. Также в этой почве

содержится большое количество серы. В почве сера в основном находится в составе органических соединений, представленных растительными остатками и гумусом. Высокое содержание железа в почвах II и III обуславливает нахождение в них аморфных гидроксидов железа и их органо-минеральных соединений, которые могут выступать в качестве хемосорбционных барьеров.

Распределение макрокомпонентов по фракциям почвы представлено на рисунке 2 для почвы III и является типичным для других исследуемых образцов. По результатам определения состава минеральных компонентов, представленных на рисунке 2, нужно отметить, что массовое содержание элементов в составе почвы практически одинаково для каждой фракции, за исключением некоторых макрокомпонентов, к ним относятся сера, кальций и кремний (в пересчете на оксиды).

В таблице 3 представлены результаты определения концентрации гуминовых кислот в щелочной вытяжке и в почвах.

Таблица 2. Минералогический состав образцов почв

Table 2. Mineralogical composition of soil samples

Содержание компонента, %	Почва I	Почва II	Почва III
Макрокомпоненты, в том числе:	95.95	85.20	85.01
SiO ₂	78.98	53.12	23.77
SO ₃	-	1.15	22.44
Al ₂ O ₃	14.65	17.09	10.65
Fe ₂ O ₃	1.36	7.13	7.61
CaO	0.96	6.71	20.55
Микрокомпоненты (K ₂ O, MgO, TiO ₂ , ZrO ₂ , MnO, SrO, P ₂ O ₅)	3.97	10.25	2.39
Органическое вещество	0.08	4.55	12.60

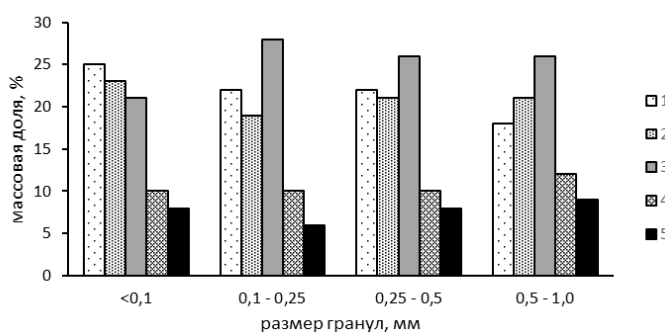


Рис. 2. Содержание макрокомпонентов фракций почвы III:

1 – SO₃; 2 – CaO; 3 – SiO₂; 4 – Al₂O₃; 5 – Fe₂O₃

Fig. 2. Concentration of the macrocomponents of the fractions of soil III:

1 – SO₃; 2 – CaO; 3 – SiO₂; 4 – Al₂O₃; 5 – Fe₂O₃

Сравнение содержания органического вещества в почвах (таблица 2) и гуминовых кислот показывает, что в почве III органическая составляющая почвы в основном представлена гуминовым веществом в отличие от почв I и II.

Зависимости степени выщелачивания гуминовых кислот от pH раствора (для [m]=0.002 г/см³) и удельного содержания почвы (при pH=6.5) приведены на рисунке 3 для почв II и III, содержание гуминовых кислот в которых значимо. Выщелачивание гуминовых кислот при изменении pH зависит от свойств почвы. Выщелачивание гуминовых кислот из почвы II наблюдается в слабощелочной среде и связано с их растворением в ще-

лочных растворах. Для почвы III выщелачивание наблюдается уже в нейтральной и слабокислой области. Вероятно, это указывает на присутствие в составе почвы хорошо растворимых гуминовых кислот, которые могут участвовать в образовании комплексных соединений. В диапазоне pH 5.5-7.5 степень выщелачивания гуминовых кислот из почвы II не превышает 5% (0.1 мг/100 см³ для [m]=0.002 г/см³); для почвы III – составляет 7-13% (что соответствует содержанию гуминовых кислот 1.5-2.5 мг/100 см³ для [m]=0.002 г/см³). В исследуемом диапазоне удельных масс почвы степень выщелачивания гуминовых кислот не превы-

Таблица 3. Содержание гуминовых веществ в щелочной вытяжке и почве

Table 3. Concentration of humic substances in an alkaline extract and in the soil

Содержание гуминовых кислот	Почва I	Почва II	Почва III
В щелочной вытяжке, мг/100 см ³ раствора	0.87±0.16	11.2±2.0	40±7
В почве, мг/г	2.16±0.22	28.2±0.5	100±15

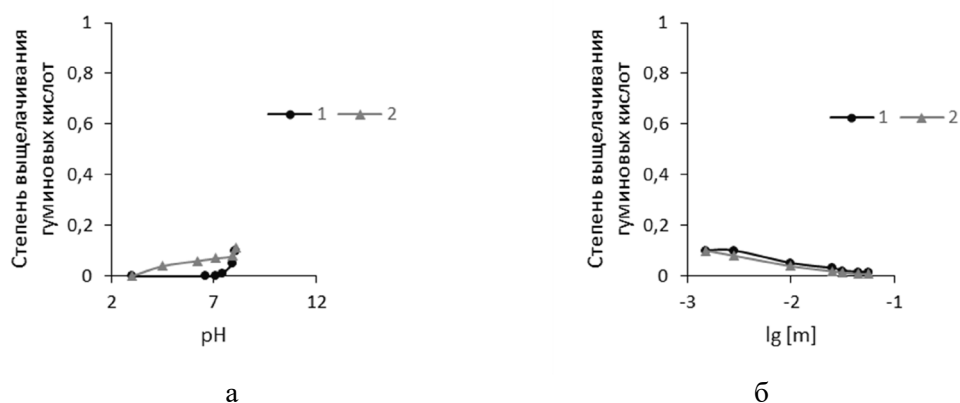


Рис. 3. Зависимость степени выщелачивания гуминовых кислот из почвы от pH раствора (а) и удельного содержания почвы (б): 1 – почва II, 2 – почва III
 Fig. 3. Dependence of the degree of leaching of humic acids in soils on the pH of the solution (a) and the specific concentration of the soil (b): 2 – soil II, 2 – soil III

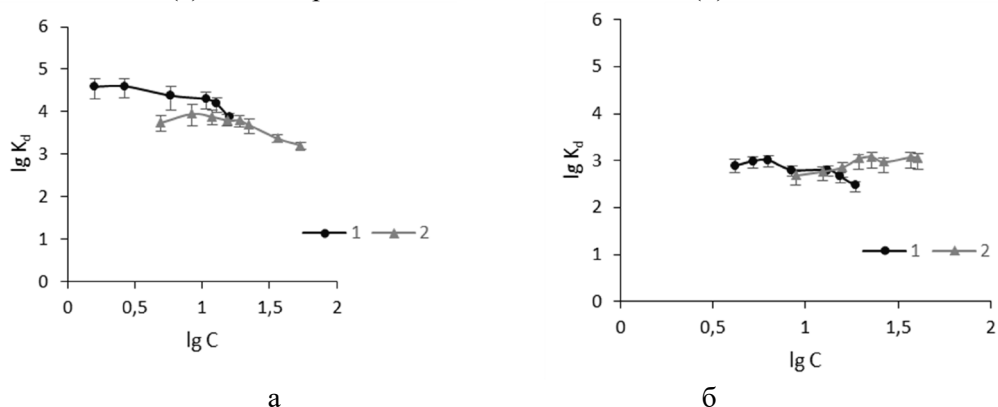


Рис. 4. Зависимости коэффициента распределения цезия (а) и стронция (б) почвами от содержания гуминовых кислот (мг/100 см³) в растворе: 1 – почва II, 2 – почва III
 Fig. 4. Dependences of the distribution coefficient of caesium (a) and strontium (b) by soils on the concentration of humic acids (mg/100 cm³) in the solution: 2 – soil II, 2 – soil III

шает 10%. Концентрация в растворе зависит от почвы и для $[m]=0.04$ г/см³ составляет 3.4 мг/100 см³ для почвы II и 5.8 мг/100 см³ для почвы III.

Выявлено, что содержание растворимого гуминового вещества невелико по сравнению с гуминовыми кислотами, зафиксированными в почвенной структуре. Для удельной массы почв 0.01 г/см³ выявлены концентрации гуминовых кислот в водной вытяжке 1.5 мг/100 см³ и 4.0 мг/100 см³ для почв II и III соответственно, что значительно меньше, чем общее содержание гуминовых кислот в щелочной вытяжке. Доля гуминовых кислот, которая перешла из почвы в раствор, незначительна. Об этом свидетельствует

сравнение рассчитанного значения общего содержания гуминовых кислот в почвах (28.2 мг/г для почвы II и 100 мг/г для почвы III) и концентрации гуминовых кислот в водной вытяжке, приведенные выше.

Зависимости коэффициентов распределения цезия и стронция образцами почв от содержания гуминовых кислот в растворе приведены на рисунке 4. В пределах погрешности коэффициент распределения цезия для обоих образцов почв не зависит от содержания гуминовых кислот в растворе вплоть до 10 мг/100 см³. При превышении этой концен-

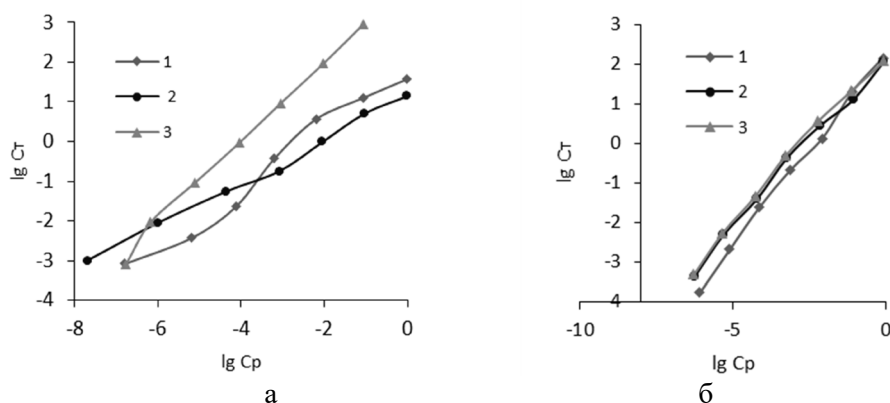


Рис. 5. Изотермы сорбции цезия (а) и стронция (б) для различных типов почв:
 1 – почва I, 2 – почва II, 3 – почва III
 Fig. 5. Sorption isotherms of caesium (a) and strontium (b) for various types of soils:
 1 – soil I; 2 – soil II; 3 – soil III

Таблица 4. Результаты обработки изотерм сорбции цезия и стронция
 Table 4. Results of the analysis of the sorption isotherms of caesium and strontium

Радионуклид	Почва	Угловой коэффициент	$\lg K_d, \text{см}^3/\text{г}$	Диапазон варьирования $\lg K_d, \text{см}^3/\text{г}$ (по модели Ленгмюра)
Цезий	I	0.75 ± 0.14	1.8 ± 0.6	3.73–3.82
	II	0.54 ± 0.05	1.13 ± 0.20	4.69–4.74
	III	1.02 ± 0.08	4.06 ± 0.34	4.14–4.16
Стронций	I	0.98 ± 0.06	2.27 ± 0.21	2.51–2.53
	II	0.86 ± 0.08	2.16 ± 0.29	2.98–3.02
	III	0.86 ± 0.08	2.32 ± 0.32	3.07–3.09

трации наблюдается уменьшение коэффициента распределения, более ярко выраженное для почвы II. Вероятно, это связано с образованием комплексных соединений цезия с гуминовыми кислотами в растворе. В пределах погрешности коэффициент распределения стронция также не зависит от содержания гуминовых кислот в растворе вплоть до $10 \text{ мг}/100 \text{ см}^3$. Однако при превышении этого значения отклик на увеличение содержания гуминовых кислот для разных образцов почв различается: для почвы II наблюдается уменьшение коэффициента распределения, для почвы III коэффициент распределения увеличивается и затем остается постоянным. Таким образом, содержание гуминовых кислот в растворе не влияет на коэффициенты распределения

цезия и стронция исследованными образцами почв вплоть до $10 \text{ мг}/100 \text{ см}^3$, и изменение состава не будет определять сорбционное поведение стронция и цезия в почвенном растворе.

Изотермы сорбции цезия и стронция приведены на рисунке 5. Результаты обработки изотерм приведены в таблице 3. Тангенс угла наклона большинства изотерм в пределах погрешности меньше 1. Закон Генри выполняется для изотермы сорбции цезия только для почвы III, для изотермы сорбции стронция – только для почвы I. Очевидно, что почва является полифункциональным сорбентом, и малое количество экспериментальных точек не позволяет достоверно выявить работу разных сорбционных центров. Для

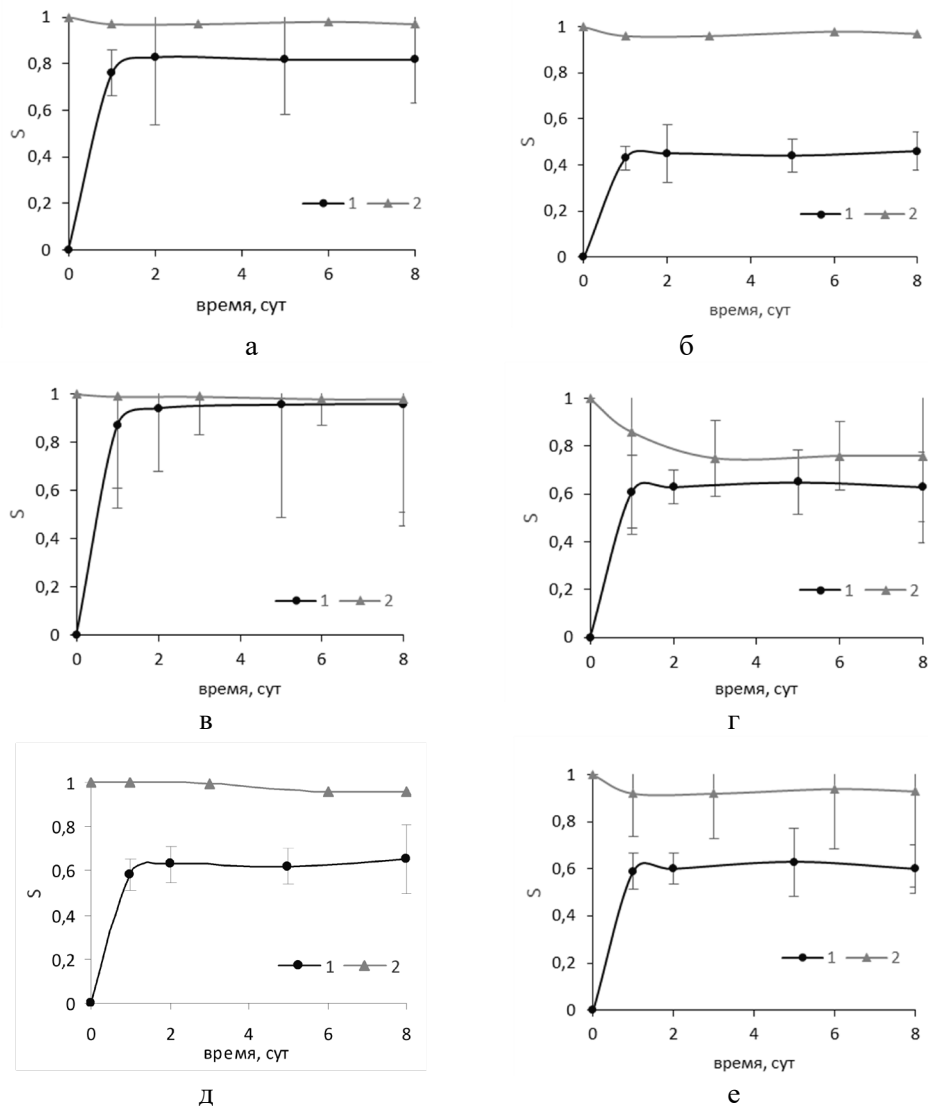


Рис. 6. Зависимости степени сорбции цезия и стронция почвой I (соответственно а и б), почвой II (соответственно в и г), почвой III (соответственно д и е) от времени.

Достижение равновесия: 1 – в условиях сорбции, 2 – выщелачивания

Fig. 6. Dependences of the degree of sorption of caesium and strontium on soil I (a and b respectively), soil II (c and d respectively), and soil III (e and f respectively) over time.

Achievement of the equilibrium state: 1 – sorption, 2 – leaching

уточнения значения коэффициентов распределения цезия и стронция в области Генри обработку полученных изотерм проводили используя модель Ленгмюра в координатах « $1/S_T - 1/S_T$ ». Результаты обработки приведены в таблице 4. Как следует из приведенных результатов, наблюдается совпадение оценок коэффициента распределения цезия для почвы III и стронция для почвы I по модели Ленгмюра и модели Генри. Поэтому и

для других почв для области микроконцентраций следует считать достоверными значения коэффициентов распределения, определённые по модели Ленгмюра.

Для оценки необратимости сорбции получены временные зависимости достижения равновесия в условиях сорбции и выщелачивания для цезия и стронция для разных почв, приведенные на рисунке 6. Как следует из приведенных результатов зависимости степени сорбции от времени

Таблица 5. Коэффициенты распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr образцами почв в условиях сорбции (K_d) и выщелачивания (K_d^*)

Table 5. Distribution coefficients of ^{137}Cs and ^{90}Sr on soil samples during sorption (K_d) and leaching (K_d^*)

Радионуклид	Почва	Коэффициент распределения, cm^3/g		K_d^*/K_d
		K_d	K_d^*	
^{137}Cs	I	$(1.9 \pm 0.5) \cdot 10^3$	$(1.8 \pm 0.4) \cdot 10^4$	9.4
	II	$(2.3 \pm 0.9) \cdot 10^4$	$(5.8 \pm 1.2) \cdot 10^4$	2.5
	III	$(1.9 \pm 0.3) \cdot 10^3$	$(4.3 \pm 0.9) \cdot 10^4$	23.1
^{90}Sr	I	$(2.7 \pm 0.5) \cdot 10^2$	$(1.2 \pm 0.9) \cdot 10^4$	44
	II	$(5.5 \pm 1.1) \cdot 10^2$	$(1.2 \pm 0.4) \cdot 10^3$	2.1
	III	$(5.0 \pm 0.8) \cdot 10^2$	$(6.6 \pm 1.8) \cdot 10^3$	13.2

при достижении равновесия в условиях сорбции и выщелачивания перекрываются для почвы II как для цезия, так и для стронция. Это может указывать на то, что в данном случае процесс сорбции обратим. Явное отличие в значениях степени сорбции при достижении равновесия в условиях сорбции и выщелачивания наблюдается для почвы I при сорбции стронция и для почвы III при сорбции цезия. По полученным результатам оценили достигнутые коэффициенты распределения в условиях сорбции (K_d) и в условиях выщелачивания (K_d^*). В таблице 5 приведены результаты расчёта коэффициентов распределения (K_d и K_d^*), а также их отношение K_d^*/K_d для разных образцов почв. Для всех образцов почв наблюдается большее значение коэффициентов распределения в условиях выщелачивания. Возможно, это связано с методикой эксперимента, т.к. в условиях выщелачивания почва, предварительно насыщенная цезием или стронцием, была высушена до воздушно-сухого состояния. Однако значительное отличие в коэффициентах распределения цезия наблюдается для почвы III, а стронция – для почвы I, что следует связать с составом почв и содержанием в почвах гуминовых веществ. Полученные значения отношения коэффициентов распределения указывают на необратимость процессов сорбции радионуклидов для указанных типов почв.

Заключение

При определении сорбционных характеристик в статических условиях выявлено, что коэффициент распределения ^{137}Cs в области Генри для всех изученных почв как минимум на порядок выше, чем коэффициент распределения ^{90}Sr . Что, вероятно, связано с присутствием в составе всех типов почв значительных количеств глинистых минералов. Кроме того, увеличение содержания гуминовых веществ в почвах оказывает определяющее влияние на их сорбционную способность по отношению к радионуклидам цезия, обеспечивая высокие значения коэффициентов распределения в процессах сорбции и необратимость сорбции. Меньшие значения коэффициентов распределения стронция для всех типов почв указывает на его большую миграционную способность, а необратимость сорбции будет связана в основном с минеральным составом почв.

В случае загрязнения радионуклидами, почвы могут выступать геохимическим барьером, препятствуя миграции цезия в более глубокие слои как непосредственно при выпадении радиоактивно-загрязненных осадков, так и в случае их переноса под действием чистых почвенных растворов. А в случае загрязнения почв стронцием будет наблюдаться его более интенсивное проникновение в более глубокие почвенные слои, что в свою очередь приведет к очистке



поверхностных плодородных слоев почвы от радионуклидов.

Полученные результаты позволяют обосновать эффективность мероприятий по реабилитации загрязненных территорий. Для снижения миграции цезия и стронция в почве может быть использовано дополнительное введение в почву сорбционных материалов, обладающих более высокой сорбционной способностью, чем почва и позволяющих усилить их фиксацию в почве [6]. Для стронция

эффективным может быть также введение в загрязненный почвенный слой веществ, составляющих конкуренцию стронцию в сорбционном процессе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Sanzharova N.I., Geshel I.V., Krylenkin D.V., Gordienko E.V. Modern state of research on behavior of ^{90}Sr in a 'soil – agricultural plants' system (a review). *Radiation biology. Radioecology*. 2019; 59(6): 643-655.
2. Sanzharova N.I., Geshel I.V., Mikhailova R.A., Krylenkin D.V., Gordienko E.V. Remediation of agricultural lands contaminated by ^{90}Sr . Remediation measures for radioactively contaminated areas (eds. Gupta D.K., Voronina A.). 2018: 139-162.
3. Nakamaru Y., Ishikawa N., Tagami K., Uchida S. Role of soil organic matter in the mobility of radiocesium in agricultural soils common in Japan. *Coll. Surf. A*. 2007; 306: 111-117.
4. Odintsov A.A., Sazhenyuk A.D., Satsyuk V.A. Association of ^{90}xSr , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , and ^{244}Cm with Soil

Absorbing Complex in Soils Typical of the Vicinity of the Chernobyl NPP. *Radiochemistry*. 2004; 46(1): 95-101.

5. Gilyarov M.S. Methods of soil-zoological research. M. Nauka Publ., 1975. 280 p.
6. Voronina A.V., Kutergin A.S., Semishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Nikiforov A.F. Sorbents for radiocaesium removal from natural water and soil. Impact of Cesium on Plants and the Environment (Editors: D. K. Gupta, C. Walther) Springer. 2017: 231-252.
7. Voronina A.V., Blinova M.O., Semishchev V.S., Gupta D.K. Sorption methods in rehabilitation of radioactively contaminated lands using surface-modified sorbents based on natural aluminosilicates. *Remediation Measures for Radioactively Contaminated Areas*. (eds. Gupta D.K., Voronina A.) 2018: 51-64.

Информация об авторах / Information about the authors

Т.А. Недобух – доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

Т.С. Захарова – магистрант кафедры радиохимии и прикладной экологии, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

А.В. Воронина – заведующий кафедрой радиохимии и прикладной экологии, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

А.С. Кутергин – доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии, к.т.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

T.A. Nedobukh – Ph.D (chemistry), associated professor, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: t.a.nedobukh@urfu.ru

T.S. Zakharova – master student, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: tane4ka4767@yandex.ru

A.V. Voronina – Ph.D (chemistry), head of the department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: av.voronina@mail.ru

A.S. Kutergin – Ph.D (chemistry), associated professor, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: a.s.kutergin@urfu.ru



В.С. Семенищев – доцент кафедры радиохимии и прикладной экологии, к.х.н., доцент, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

V.S. Semenishchev – Ph.D (chemistry), associated professor, department of radiochemistry and applied ecology, Ural Federal University, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: vovius82@mail.ru

Статья поступила в редакцию 13.04.2022; одобрена после рецензирования 15.09.2022; принята к публикации 22.09.2022.

The article was submitted 13.04.2022; approved after reviewing 15.09.2022; accepted for publication 22.09.2022.