

ХИМИЯ

ПОЧВ

УДК 631.4

ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗО-ГУМУСОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЗАКРЕПЛЕНИЕ ^{90}Sr В ПОЧВЕ

© 2003 г. Ю. И. Бондарь, Л. С. Ивашкевич, Г. С. Шманай

Институт радиобиологии ИАН Белоруссии, Минск

Поступила в редакцию 13.11.2000 г.

Изучена зависимость между содержанием железо-органических соединений в почве и способностью почвы к поглощению ^{90}Sr . Исследовано распределение Fe, Al и ^{90}Sr по фракциям органического вещества почв различного типа. Показано, что в дерново-подзолистых почвах основное количество железо-гумусовых соединений и ^{90}Sr сосредоточено во фракции фульвокислот почвы, а в торфяных почвах более 70% ^{90}Sr закреплено на негидролизуемом остатке, где доля железо-органических соединений не превышает 20%.

Известно, что большую роль в перераспределении и закреплении радионуклидов в почве играет железо [9, 11]. Оно находится в почве в виде оксидов, гидроксидов, комплексов с органическими соединениями, частично растворено и адсорбировано. Радионуклиды образуют соединения с гумусовыми веществами, которые находятся в почве не в чистом виде, а в основном в форме органоминеральных производных, различающихся по растворимости, составу и природе взаимодействия. Нуклиды входят в составе полимерных комплексов гумусовых кислот с относительно устойчивыми гидратами полуторных окислов железа и алюминия и высокодисперсными глинистыми минералами [10].

Отожненный состав и свойства органического вещества почв обуславливают большое разнообразие железо-гумусовых соединений комплексной природы. Железо образует устойчивые комплексные соединения с органическим веществом как в растворе, так и в твердой фазе почвы. Такие комплексы стабильнее комплексов гуминовых веществ с большинством других элементов. Поскольку хелаты железа обладают высокими константами устойчивости при $\text{pH} < 7$, железо часто оказывается преобладающим катионом в форме хелатов [2]. В условиях сильноокислой реакции среды подвижность хелатных соединений железа, в состав которых входят низкомолекулярные гумусовые вещества, повышается. Это может привести к возрастанию подвижности связанных с железо-гумусовыми комплексами радионуклидов и, как следствие, к увеличению коэффициентов перехода в растения, что собственно и наблюдается на кислых почвах. В то же время известно использование гумусовых препаратов, в состав которых входят гуматы железа, снижающие подвижность радионуклидов в почве и препятствующие их поступлению в растения [7].

Целью данной работы является изучение влияния железо-гумусовых соединений на закрепление радионуклидов в почве. В качестве объектов исследования использовались почвы различных типов ключевых участков (КУ) 30-км зоны Чернобыльской АЭС из слоя 0-5 см, различающиеся содержанием органического вещества.

Содержание органического углерода определяли методом Тюрина. Во всех образцах почвы определяли также кислотность, емкость катионного обмена и содержание обменных катионов по стандартным методикам. Характеристика химических свойств почв приведена в табл. 1. Почвы в воздушно-сухом состоянии просеивались через сито с размером ячейки 1 мм.

Изучение сорбции ^{90}Sr проводили в статических условиях при соотношении почва: раствор 1:10. К навеске почвы (0.5 г) добавляли 5 мл раствора, содержащего радиоактивную метку $^{90}\text{SrCl}_2$ с активностью 8.9 кБк. Время взаимодействия почвы с раствором, содержащим ^{90}Sr в ионной форме, 7 суток.

Любая методика выделения органоминеральных соединений из почвы имеет свои недостатки, поскольку при обработке щелочами, кислотами, при нагревании разрушаются связи между гуминовыми и фульвокислотами, а также в образующихся ими соединениях с различными химическими элементами и минеральной основой. В ходе проведения исследований органоминеральные соединения извлекали из почвы двумя широко используемыми методами [5, 6]. Общее содержание железо-органических соединений определяли методом Баскомба [6], используя пирофосфатную вытяжку почвы при $\text{pH} 10$ (табл. 2). В работе Александровой [1] показано, что при такой кислотности из почвы экстрагируется основное количество алюмо- и железо-гумусовых соединений, не прочно

Таблица 1. Характеристика химических свойств почвы

Тип почвы	КУ	рН		С орг, %	С гк + фк, %	С гк/С фк	Ca ²⁺	Mg ²⁺	E
		водный	солевой						
Дерново-подзолистая	1	5.2	4.1	0.95	0.70	0.55	1.46	0.28	4.36
	7	4.9	3.9	1.39	0.82	0.79	1.22	0.04	6.36
	5	4.9	3.5	4.64	3.40	0.72	4.28	0.70	18.54
Торфяно-глеевая	3	6.5	5.0	9.8	–	–	–	1.70	41.80
	4	7.1	6.4	13.4	3.97	1.20	47.10	7.00	58.57
Торфяно-болотная	6	6.0	5.3	18.9	5.1	1.19	34.82	6.70	58.90

Примечание: E – емкость катионного обмена

Таблица 2. Содержание ⁹⁰Sr и связанного с органическим веществом железа в почвах

Тип почвы	КУ	⁹⁰ Sr-90 в почве, Бк/100 г	⁹⁰ Sr во фракции гумусовых веществ почвы, % от обще- го	Fe _{гум} , мг-экв/100 г почвы
Дерново-подзолистая	1	370	50.6 ± 1.7	1.02 ± 0.17
	7	380	75.5 ± 2.6	0.45 ± 0.12
	5	460	29.9 ± 2.6	9.0 ± 1.81
Торфяно-глеевая	3	390	28.7 ± 2.6	11.4 ± 1.03
	4	490	29.3 ± 2.8	11.7 ± 1.27
Торфяно-болотная	6	620	–	20.1 ± 0.35

адсорбированных поверхностью минеральных частиц или находящихся в форме свободных соединений. Использование пирофосфатных вытяжек с более высокими значениями рН может привести к щелочному гидролизу железо-гумусовых соединений, при этом железо выпадает в осадок в виде гидроксида.

Сравнительные анализы выделения органо-минеральных соединений из почвы показывают, что наиболее щадящим методом их извлечения является экстракция нейтральным раствором пирофосфата. Однако из почвы в этом случае можно извлечь лишь около 60% гумусовых веществ [8]. В связи с этим вторым используемым методом извлечения органо-минеральных соединений являлась обработка почвы нейтральным раствором Na₄P₂O₇, затем на почву воздействовали раствором 0.02 н. щелочи при нагревании. Таким образом получили несколько фракций гумусовых веществ, различающихся характером и прочностью связи с минеральными компонентами почв [5]: лабильные органические соединения, переходящие в жидкую фазу при обработке нейтральным раствором пирофосфата (фульвокислоты и гуминовые кислоты – ФК I и ГК I), гумусовые вещества, более прочно связанные с минеральным компонентом почвы, извлекаемые раствором 0.02 н. NaOH при нагревании (ФК II, ГК II); а также негидролизуемый остаток (НО), в состав ко-

торого входят гумины и минеральная часть почвы.

Во всех выделенных фракциях определяли содержание Fe, Al и ⁹⁰Sr. Fe и Al определяли в аликвоте из почвенной пирофосфатной или щелочной вытяжки или в негидролизуемом остатке после удаления органического вещества 30-процентной H₂O₂ с добавлением концентрированной HNO₃. Почвенный остаток после обесцвечивания промывали раствором 0.1 н. HCl для того, чтобы ионы железа, связанные с гумусом, перевести в жидкую фазу.

Содержание железа измеряли колориметрическим методом с помощью роданистого калия, алюминия – атомно-адсорбционным методом. Радиостронций определяли радиохимическим методом по оксалатной методике.

Анализ полученных данных показывает, что железо-гумусовые соединения присутствуют во всех типах почв (табл. 2). Содержание железа, связанного с органическими веществами, составляет для малогумусных почв 0.45–1.02, для высокогумусных – 9.0–20.1 мг-экв/100 г почвы.

По мере увеличения содержания гумуса при переходе от дерново-подзолистых почв к торфяным количество железо-гумусовых соединений почвы увеличивается (рис. 1). На единицу массы углерода (г) гумусовых веществ почв в малогумусных почвах приходится 0.55–1.44 мг-экв Fe,

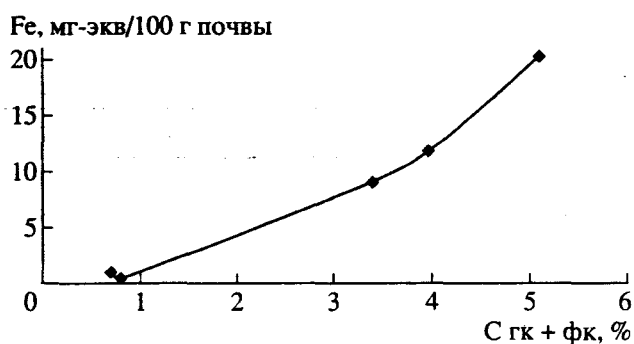


Рис. 1. Содержание железа в составе железо-гумусовых соединений в почвах.

в высокогумусных – 2.6–3.9 мг-экв Fe. В торфяных почвах (КУ 3, 4, 6) формирование железо-гумусовых адсорбционных комплексов активизируется в присутствии в растворе катионов Са и Мп, наличие которых обеспечивает слабокислую или нейтральную реакцию среды, оптимальную для образования железо-гумусовых соединений с участием высокополимеризованных гуминовых кислот [6]. Железо, вступая во взаимодействие с гуминовыми кислотами, вытесняет ионы водорода из части кислых функциональных групп и образует комплексную соль. Внедрение железа в состав анионной части молекулы блокирует часть активных карбоксильных и фенольных групп. Другая часть функциональных групп гуминовых веществ остается свободной и способной к обменным реакциям с катионами щелочных и щелочноземельных металлов.

Торфяные почвы имеют более высокие значения рН и отличаются от дерново-подзолистых высоким содержанием обменного Са, а также обладают более высокой емкостью поглощения, вследствие чего их сорбционная способность к поглощению радиостронция выше по сравнению с дерново-подзолистыми (рис. 2). Сорбция радиостронция, основная часть которого поглощается по механизму ионного обмена, сильно зависит от количества функциональных групп, способных к реакциям ионного замещения [3]. Поглощение ^{90}Sr торфяными почвами в 2–3 раза выше, чем дерново-подзолистыми. Для торфяных почв с более высоким содержанием гуминовых кислот по сравнению с фульвокислотами и высоким содержанием железа, связанного с гумусом, можно было бы предположить, что ^{90}Sr сорбируется, входя в состав железо-гумусовых комплексов предпочтительнее с гуминовыми, чем с фульвокислотами. Известно, что комплексы гуминовых кислот с катионами металлов, как правило, более устойчивы, чем фульватные [4]. Значительное увеличение способности поглощать радионуклиды соединениями гуминовых кислот с Fe и Al также отмечено в работе Сапека с соавт. [14].

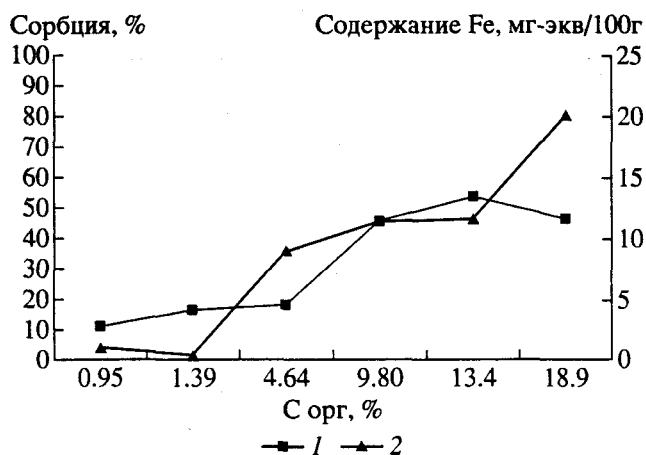


Рис. 2. Сорбция ^{90}Sr почвами (1) и содержание в них железо-гумусовых соединений (2) в зависимости от количества органического вещества.

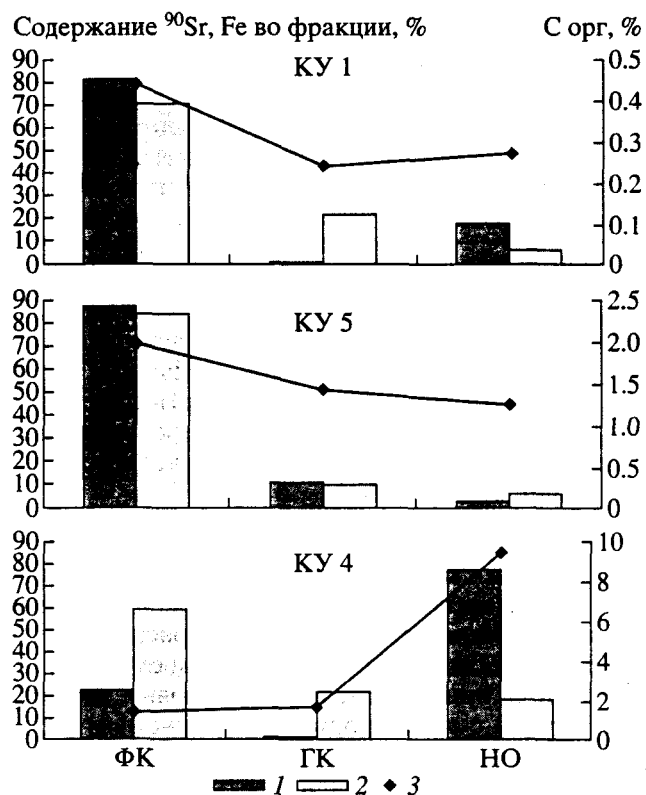


Рис. 3. Распределение ^{90}Sr (1) и Fe (2) по фракциям органического вещества почв (3 – С орг).

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что в почвах с высоким содержанием железо-органических соединений (КУ 3–5) в вытяжку гумусовых веществ переходит не более 30% ^{90}Sr , находящегося в почве.

Для понимания процессов, протекающих при взаимодействии радионуклидов с гумусовыми веществами почвы, часто используют анализ рас-

Таблица 3. Содержание ^{90}Sr , Fe и Al во фракциях органического вещества почвы

Тип почвы	КУ	Фракция	Содержание во фракции, %		
			^{90}Sr	Fe	Al
Дерново-подзолистая	1	ФК1	78.0 ± 4.1	52.2 ± 5.6	
		ГК1	0.9 ± 0.4	19.9 ± 1.2	
		ФКП	3.4 ± 1.9	18.8 ± 1.3	
		ГКП	0.3 ± 0.1	2.8 ± 0.5	
		НО	17.5 ± 1.1	6.3 ± 1.1	
	5	ФК1	78.9 ± 1.8	73.9 ± 6.7	64.0 ± 5.4
		ГК1	6.8 ± 0.2	9.7 ± 0.9	35.5 ± 3.2
		ФКП	7.8 ± 1.2	10.3 ± 1.1	0.3 ± 0.1
		ГКП	3.7 ± 0.8	0.1 ± 0.06	0.2 ± 0.1
		НО	2.9 ± 0.4	6.0 ± 1.3	–
Торфяно-глеевая	3	ФК1	24.7 ± 0.4	49.3 ± 5.5	
		ГК1	1.1 ± 0.1	17.4 ± 2.9	
		ФКП	17.4 ± 1.8	16.3 ± 2.0	
		ГКП	1.6 ± 0.1	5.0 ± 1.2	
		НО	54.6 ± 1.6	12.0 ± 1.5	
	4	ФК1	6.3 ± 2.1	42.0 ± 2.8	67.0 ± 4.1
		ГК1	0.1 ± 0.2	18.0 ± 2.1	13.1 ± 1.9
		ФКП	15.6 ± 2.1	17.0 ± 1.0	17.2 ± 2.1
		ГКП	1.0 ± 0.3	4.0 ± 1.0	2.5 ± 0.5
		НО	77.0 ± 4.2	19.0 ± 2.5	–

пределения радионуклидов по различным фракциям органического вещества [9, 11]. Нами было изучено распределение Fe, Al и ^{90}Sr по фракциям органического вещества, имеющим различные формы связи с минеральной матрицей почвы (табл. 3). Изучение распределения железа по фракциям органического вещества почвы показывает, что наибольшее его количество находится во фракции лабильных гумусовых веществ, рыхло связанных с минеральной матрицей почвы и извлекаемых нейтральным раствором пирофосфата – 60–84%. С органическим веществом, находящимся на негидролизуемом остатке, связано очень мало железа, в дерново-подзолистых почвах – около 6, в торфяных – до 19%. Предполагалось, что значительное количество Fe и Al будет сосредоточено во фракции гумусовых веществ, представляющих адсорбционные комплексы с глинистыми минералами. Однако количество Fe и Al, связанное с глино-гумусовыми комплексами, также невелико – 9–22%.

После осаждения гуминовых кислот из пирофосфатных растворов (подкислением до pH 2) оказалось, что основная часть как железа, так и алюминия находится в кислых растворах во фракции фульвокислот.

С одной стороны, это может быть результатом того, что при разделении гумусовых веществ на гуминовые и фульвокислоты в кислой среде часть менее устойчивых железо-гумусовых соединений разрушается и железо переходит в раствор в ионной форме вместе с фульвокислотами. Однако возможно, что основная часть железа находится во фракции фульвокислот в форме комплексных соединений. Известно [10], что единица массы углерода фульвокислоты, учитывая ее меньшую молекулярную массу, связывает гораздо больше железа по сравнению с гуминовой кислотой, что имеет большое значение для оценки роли железо-гуматных и железо-фульватных соединений в мобилизации и миграции полуторных оксидов в почве.

Анализируя данные по распределению радиостронция по фракциям органического вещества почвы (рис. 3, табл. 3), можно отметить следующее. В дерново-подзолистых почвах, для которых характерно преобладание в гумусе фульвокислот, распределение ^{90}Sr совпадает с распределением железа по фракциям органического вещества почвы. Радиостронций образует с гумусовыми веществами почвы соединения с различным типом связи. Возможность существования координационной связи радиостронция с гумусовыми ве-

ществами почвы отмечена в литературе [3, 13]. Это позволяет предположить, что во фракции фульвокислот почвы радиостронций находится не только в обменной форме, но и частично в составе более устойчивых алюмо- и железо-фульватных комплексных соединений.

В торфяных почвах, в которых большое количество органического вещества связано с негидролизующим остатком и гуминовые кислоты преобладают над фульвокислотами, основное количество ^{90}Sr (более 50%, рис. 3, КУ 4) находится на негидролизующем остатке, где доля железа составляет не более 20% от общего количества, связанного с органическим веществом почвы. И в этих почвах основное количество железа сосредоточено во фракции фульвокислот, причем соотношение Fe/C фк для них намного выше, чем в дерново-подзолистых.

По мнению Тюрина [12], негидролизующий остаток представляет собой минеральный компонент почвы и связанные с ним специфические органические вещества с более прочными связями, устойчивые к гидролизу пирофосфатными и щелочными растворами - гумины. Гумины представляют собой гуминовые и фульвокислоты с потерей значительной части кислотных свойств и высокой степенью полимеризации и уплотнения. По-видимому, основное количество ^{90}Sr в торфяных почвах, прочно связанное с негидролизующим остатком, входит в состав именно этих соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л.: Наука, 1980. 288 с.
2. *Барбер С.А.* Биологическая доступность питательных веществ в почве. М.: Агропромиздат, 1988. 375 с.
3. *Бондарь Ю.И., Ивашкевич Л.С., Шманай Г.С.* Взаимодействие ионов стронция-90 с фульвокислотами почвы // Вести НАН Беларуси. 1999. № 2. С. 100-102.
4. *Бондарь Ю.И., Шманай Г.С., Ярмолович Т.Л.* Исследование подвижности радионуклидов в почве и их потенциальной доступности растениям ионообменным методом // Почвоведение. 1995. № 6. С. 714-717.
5. *Ефимов Н.В., Василькова М.Г.* К методике выделения гумусовых веществ из торфяных почв // Почвоведение. 1970. № 5. С. 121-132.
6. *Зонн С.В.* Железо в почвах. М.: Наука, 1982. 207 с.
7. *Кварцхелия Н.Т., Гамазова Е.К., Лабадзе Н.А.* Влияние органического вещества почвы и органических удобрений на подвижность радиостронция и его доступность растениям // Почвоведение. 1975. № 6. С. 32-40.
8. *Кононова М.М.* Органическое вещество почвы. М.: Изд-во АН СССР, 1963.
9. *Медведев В.П., Романов Г.Л., Базылев В.В. и др.* О влиянии гумуса и аморфных оксидов алюминия и железа на подвижность цезия-137 в почвах // Радиохимия. 1990. № 6. С. 113-118.
10. *Орлов Д.С.* Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 400 с.
11. *Павлоцкая Ф.И.* Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. М.: Атомиздат, 1974. 216 с.
12. *Тюрин И.В.* Органическое вещество почв и его роль в плодородии. М.: Наука. 1965. 320 с.
13. *Juo A.S.R., Barber S.A.* Reaction of strontium with humic acid // Soil Science. 1969. Vol. 108. № 2. P. 89-94.
14. *Sapek A., Sapek B.* Sorpcja cezu-137 na związkach żelaza i glinu z substancjami humusowymi z bielicy // Roczniki Gleboznawcze. 1970. T. 21. № 2. S. 421.

The Influence of Iron-Humus Compounds on ^{90}Sr Fixation in Soil

Yu. I. Bondar', L. S. Ivashkevich, and G. S. Shmanai

The relationship between the content of iron-organic compounds in soil and the soil capacity for ^{90}Sr fixation has been studied. The distribution of Fe, A4, and ^{90}Sr by organic matter fractions of different soil types has been analyzed. It is shown that the larger part of iron-humus compounds and adsorbed ^{90}Sr in soddy-podzolic soil are concentrated in the fraction of fulvic acids. In peat soil, more than 70% of ^{90}Sr is fixed in the fraction of nonhydrolyzable residue (humic fraction); the content of iron-humus compounds in this fraction does not exceed 20% of their total amount in the soil.