

Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Т. Г. Леонтьева, Д. К. Стреленко

*ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь*

МЕТОД ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ СОРБЕНТОВ ДЛЯ СНИЖЕНИЯ ПЕРЕХОДА ^{90}Sr ИЗ ПРОИЗВЕДКОВАННОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ В РАСТЕНИЕ

Разработан метод количественной оценки эффективности сорбентов для снижения перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение», основанный на использовании потенциала связывания радиостронция $SP(\text{Ca})$. Согласно проведенной оценке для снижения перехода ^{90}Sr из почвы в растение в два раза необходимо, чтобы отношение $SP(\text{Ca})$ сорбента и почвы с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в дозе 1–4 мас. % было не менее 25. Метод проверен с использованием экспериментальных данных, полученных в лабораторных опытах с внесением в производственную дерново-подзолистую песчаную почву в качестве сорбентов органического и кремнеземистого сапрелеля, торфа.

➤ **Ключевые слова:** радиостронций, дерново-подзолистая песчаная почва, сорбенты, переход, прогнозирование, коэффициент накопления, потенциал связывания радиостронция.

Введение

Радиоактивные выпадения при испытаниях ядерного оружия и нормализованных выбросах АЭС, а также при техногенных авариях на предприятиях ядерно-энергетического комплекса являются основными источниками поступления ^{90}Sr в окружающую среду. В Республике Беларусь загрязнение сельскохозяйственных земель ^{90}Sr произошло в результате аварии на Чернобыльской АЭС. Площадь земель с плотностью загрязнения ^{90}Sr более 5,5 кБк/м², на которых по данным работы [1] ведется сельскохозяйственное производство, составляет 3454 км² (на 01.01.2011 года).

Основным показателем опасности радиоактивного загрязнения для населения, проживающего на загрязненных радионуклидами территориях, является доза облучения. Переход ^{90}Sr по цепочке из почвы в организм человека является, наряду с внешним облучением, основным путем формирования дозовых нагрузок на население. Основным звеном, лимитирующим поступление ^{90}Sr в организм человека, является система «почва – растение», в которой величины перехода ^{90}Sr в значительной степени зависят от физико-химических свойств почв [2, 3]. Отсюда следует, что прогноз дозы внутреннего облучения населения сводится главным образом к прогнозу величин перехода ^{90}Sr из почвы в растения. Следовательно, снижение перехода ^{90}Sr из почвы в растения представляет собой актуальную задачу, для решения которой проводят известкование почв и внесение повышенных доз фосфорных удобрений [1, 4], а также используют сорбенты [5].

Известно, что эффективность сорбентов по отношению к ^{90}Sr из-за обменного типа его поведения ниже, чем к ^{137}Cs . В связи с этим поиск новых видов сорбентов, а также разработка методов оценки их эффективности для снижения перехода ^{90}Sr из почвы в растения, которые в настоящее время отсутствуют, является актуальной научной и практической задачей.

Целью данной работы является разработка метода оценки эффективности применения сорбентов для снижения перехода ^{90}Sr из почвы в растения и его проверка с использованием природных сорбентов на примере дерново-подзолистой песчаной почвы.

Методологический подход к оценке эффективности сорбентов для снижения перехода ^{90}Sr из почвы в растения

Одним из важных аспектов проблемы реабилитации загрязненных сельскохозяйственных почв является разработка защитных мероприятий, направленных на снижение биологической доступности ^{90}Sr . Среди приемов реабилитации загрязненных радионуклидами почв основное место занимает применение агромелиорантов и сорбентов, которые обеспечивают снижение биологической доступности ^{90}Sr и, как следствие, снижение его перехода из почвы в растения. Такие общепринятые агрохимические приемы как известкование почвы, применение органических и минеральных удобрений, сорбентов, направленные на повышение плодородия почвы, оказываются весьма эффективными и для снижения перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение» [6].

Интенсивность перехода ^{90}Sr из почвы в растения зависит от значений кислотности почвы. С увеличением $\text{pH}_в$ переход ^{90}Sr в системе «почва – растение» снижается. При $\text{pH}_в$ почвы выше 6,5 переход ^{90}Sr из почвы в растения при дальнейшем известковании уменьшается незначительно. Оптимальной для выращивания большинства видов растений является величина $\text{pH}_в$ равная 6,5 [7].

В работе [8] получено выражение, связывающее коэффициент накопления (КН) ^{90}Sr в растении с почвенными показателями:

$$\text{КН} = k \frac{\alpha_{\text{обм}}}{K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}}, \quad (1)$$

где k – коэффициент пропорциональности между ^{90}Sr , поглощенным растением, и его долей в корневом обменном комплексе, характеризующий эффективность переноса ^{90}Sr через мембрану растительной клетки; $\alpha_{\text{обм}}$ – доля обменного ^{90}Sr в твердой фазе почвы; $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ – коэффициент селективности обмена для пары катионов стронций – кальций в твердой фазе почвы; ЕКО – емкость катионного обмена почвы, мэкв/кг.

Анализ выражения (1) показывает, что возможность снижения перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение» путем известкования кислых почв небеспредельная, а ограничена ЕКО почвы. При физико-химическом анализе свойств почв обычно определяют ее реальную (эффективную) емкость катионного обмена ($\text{ЕКО}_{\text{эф}}$) как сумму основных обменных катионов и стандартную емкость катионного обмена ($\text{ЕКО}_{\text{ст}}$) при значении $\text{pH}_в$ равном 6,5.

Выражение (1) позволяет обосновать новые практические возможности для дальнейшего снижения перехода ^{90}Sr из почвы в растения на произвесткованных почвах, которые уже имеют оптимальную кислотность. Так, согласно выражению (1), КН ^{90}Sr в растении зависит прямо пропорционально от $\alpha_{\text{обм}}$ и обратно пропорционально от величины $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}$. В связи с этим дальнейшее эффективное снижение перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение» в произвесткованных почвах возможно только путем изменения их сорбционных показателей за счет внесения сорбентов с высокими значениями $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}$ и низкими $\alpha_{\text{обм}}$. По аналогии с ^{137}Cs назовем величину $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) \cdot \text{ЕКО}_{\text{ст}}$ обменным потенциалом связывания радиостронция $\text{SP}_{\text{обм}}(\text{Ca})$ при использовании Ca^{2+} в качестве конкурентного катиона для ^{90}Sr [9].

Преобразуем выражение (1) с учетом используемых обозначений:

$$\text{КН} = k \frac{\alpha_{\text{обм}}}{\text{SP}_{\text{обм}}(\text{Ca})}. \quad (2)$$

Полученное выражение (2) позволяет выполнить прогноз снижения перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение» при внесении в произвесткованную почву различных сорбентов.

Объекты и методы исследований

Объектом математического моделирования является биологическая система, состоящая из твердой фазы почвы, почвенного раствора и растения. В качестве сорбентов для оценки их влияния на переход ^{90}Sr из почвы в растения использовали органический и кремнеземистый сапропели, торф (табл. 1), применение которых весьма перспективно исходя из технико-экономических соображений и вследствие их невысокой стоимости и доступности.

Для экспериментальной проверки теоретических результатов использовали набор данных, полученных в лабораторных опытах с внесением сорбентов в дерново-подзолистую песчаную почву (ДПП-1), твердая фаза которой представляет собой насыщенный катионами K^+ и Ca^{2+} ионообменник, характерную для наиболее загрязненных ^{90}Sr районов Гомельской области Республики Беларусь, а также результаты работы по внесению в дерново-подзолистую песчаную почву (ДПП-2) в качестве сорбента органического сапропеля оз. Лочинское [9].

Таблица 1

Характеристика почвы и сорбентов

Шифр образца	Почва / сорбент	Место отбора
ДПП-1	Дерново-подзолистая песчаная почва	Гомельская обл., Республика Беларусь
СОрг	Сапропель органический	оз. Лочинское, Осиповичский р-н, Республика Беларусь
СКр	Сапропель кремнеземистый	оз. Добеевское, Шумилинский р-н, Республика Беларусь
Т	Торф	Минская обл., Республика Беларусь

Физико-химический анализ образцов почв и сорбентов проводили общепринятыми методами [10], результаты исследований приведены в табл. 2

Таблица 2

Физико-химические показатели почв и сорбентов

Шифр образца	$C_{орг}, \%$	$EKO_{ст}, мЭкв/кг$
ДПП-1	$1,2 \pm 3,1$	$25,4 \pm 3,1$
СОрг	$74,2 \pm 4,8$	$898,2 \pm 55,8$
СКр	$38,7 \pm 2,2$	$534,1 \pm 37,8$
Т	$90,3 \pm 3,8$	$950,8 \pm 125,6$
ДПП-2	1,1	22,1

Подготовку почвы, ее загрязнение ^{85}Sr , внесение сорбентов в дозе 1–4 мас. % в загрязненную почву, посев зерен ячменя (сорт «Зазерский 85»), их полив, имитацию естественных условий увлажнения и высыхания почвы, сбор проростков ячменя и получение водной вытяжки из почвы проводили по методике [11]. Удельная активность ^{85}Sr в почвах по результатам гамма-спектрометрического анализа составила $45,6 \pm 4,2$ кБк/кг сухого веса. Для определения форм нахождения ^{85}Sr и Ca^{2+} в почвах (водорастворимой и обменной) использовали метод последовательных экстракций [12].

Перед внесением сорбентов в почву их высушивали, размалывали и просеивали через сито с размером ячеек 0,063 мм. Насыщение ЕКО сорбентов катионами K^+ и Ca^{2+} осуществляли путем их неоднократной (2–4 раза) обработки раствором, содержащим 0,5 ммоль/л K^+ и 100 ммоль/л Ca^{2+} при соотношении твердой и жидкой фаз равном 1:10 для неорганических сорбентов и 1:25 для органических сорбентов. Потенциал связывания радиостронция $SP(Ca)$ определяли динамическим методом по методике, изложенной в работе [13]. Фильтр с расположенным на нем сорбентом промывали раствором с $pH_v = 6,5$, содержащим 0,5 ммоль/л K^+ и 100 ммоль/л Ca^{2+} и 5 кБк/л ^{85}Sr .

Активность ^{85}Sr в почве, почвенных вытяжках и растительном материале определяли методом сцинтилляционной гамма-спектрометрии на приборе РУС-91М, а содержание катионов K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} в почвенных вытяжках – методом атомно-абсорбционной спектрометрии (Varian Spectr AA 250). Погрешность измерений не превышала 15%. Повторность в лабораторных опытах двукратная. Экспериментальные данные обрабатывались с применением прикладных программ математической статистики в составе MS Excel-2007 и Statistica-6.

Результаты и их обсуждение

Изучение дальнейшего снижения перехода ^{90}Sr в растения на производственных почвах путем внесения сорбентов в систему «почва – растение» связано со значительными трудностями, главные из которых – многокомпонентность системы «почва – растение», полифункциональность и полидисперсность почвы как сорбента, многообразие типов почв и произрастающих на ней растений, затратность и трудоемкость определения эффективности применения сорбентов в полевых условиях. Одним из путей преодоления имеющихся трудностей является математическое моделирование, которое позволяет выделить существенные стороны исследуемого процесса и выразить полученное описание в виде математического выражения, имитирующего с определенной степенью точности физико-химические процессы в системе «почва – растение» при внесении в нее сорбентов.

Так, согласно выражению (2), КН не зависит от плотности загрязнения ^{90}Sr почвы и определяется величиной $\alpha_{обм} / SP_{обм}(Ca)$. Для удобства анализа преобразуем выражение (2), используя следующее соотношение:

$$SP_{обм}(Ca) = \alpha_{обм} \cdot SP(Ca), \quad (3)$$

где $SP(Ca)$ – потенциал связывания радиостронция почвой (SP), мЭкв/кг.

В результате получаем

$$КН = \frac{k}{SP}. \quad (4)$$

В качестве критерия для количественной оценки снижения перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение» при внесении сорбентов использовали значения коэффициентов кратности снижения ($КС$), определяемые согласно выражениям:

$$КС_n = \frac{КН_{(n)}}{КН_{(n+c)}}, \quad (5)$$

$$KC_T = \frac{SP_{(n+c)}}{SP_{(n)}} \quad (6)$$

где KC_3 , KC_T – коэффициент кратности снижения перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение» экспериментальный и теоретический соответственно; $KH_{(n)}$, $KH_{(n+c)}$ – коэффициент накопления ^{90}Sr растением до и после внесения в почву (п) сорбента (с) соответственно; $SP_{(n)}$, $SP_{(n+c)}$ – потенциал связывания радиостронция до и после внесения в почву сорбента соответственно, мэкв/кг.

Изменение потенциала связывания радиостронция почвой после внесения в нее сорбента можно рассчитать на основе правила аддитивности:

$$SP_{(n+c)} = SP_{(c)} \cdot \frac{m_c}{m_n} + SP_{(n)}, \quad (7)$$

где $SP_{(c)}$, $SP_{(n)}$ и $SP_{(n+c)}$ – потенциал связывания радиостронция сорбента, почвы и почвы после внесения в нее сорбента соответственно, мэкв/кг; m_c , m_n – масса сорбента и почвы, кг.

Кратность снижения (KC_T) перехода ^{90}Sr в системе «почва – растение» при внесении в почву сорбента можно определить на основе выражений (6) и (7):

$$KC_T = \frac{SP_{(c)}}{SP_{(n)}} \cdot M + 1. \quad (8)$$

где M – доза внесения сорбента в почву, равная отношению $\frac{m_c}{m_n}$, %.

С учетом экономически обоснованной дозы внесения сорбента в известкованную почву в количестве 1–4 мас. % отношение $SP_{(c)}$ и $SP_{(n)}$ для снижения перехода ^{90}Sr из почвы в растение в 2 раза может быть определено на основе выражения (8). Так для дозы сорбента, внесенного в почву в количестве 4 мас. %, используя выражение (8) получаем

$$\frac{SP_{(c)}}{SP_{(n)}} = 25. \quad (9)$$

В табл. 3 приведены значения $SP(\text{Ca})$ для почв и сорбентов, полученные экспериментально и приведенные в работе [9]. В табл. 4 представлены значения $KH^{90}\text{Sr}$ для растений до и после внесения сорбентов в почву, использованные для расчета теоретических (выражение (8)) и экспериментальных (выражение (9)) значений коэффициента KC перехода ^{90}Sr из почвы в растение под действием сорбентов.

Таблица 3

Потенциалы связывания радиостронция почв и сорбентов

Шифр образца	$SP(\text{Ca})$, мэкв/кг
ДПП-1	28,8±2,9
СОрг	786,8±61,1
СКр	610,2±69,7
Т	862,7±71,8
ДПП-2	22,1

Примечание: для ДПП-2 $K_c(^{90}\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}) = 1$, $EKO_{cm} = 22,1$ мэкв/кг [9]

Таблица 4

Сравнение теоретических и экспериментальных коэффициентов KC перехода ^{90}Sr из почвы в растение под действием сорбентов

Вариант опыта	Культура	Часть растения	$KH(^{85}\text{Sr})$	KC_3	KC_T	Относительное отклонение, %		
ДПП-1	ячмень	зеленая масса	11,8±0,8					
ДПП-1 + 1 мас. % СОрг			7,8±0,6	1,51	1,27	15,9		
ДПП-1 + 2 мас. % СОрг			6,7±0,4	1,76	1,55	11,9		
ДПП-1 + 4 мас. % СОрг			5,3±0,6	2,23	2,08	6,7		
ДПП-1 + 1 мас. % СКр			8,3±0,5	1,42	1,21	14,8		
ДПП-1 + 2 мас. % СКр			—	—	—	—		
ДПП-1 + 4 мас. % СКр			5,4±0,7	2,19	1,84	16,0		
ДПП-1 + 1 мас. % Т			7,4±0,5	1,60	1,30	18,8		
ДПП-1 + 2 мас. % Т			6,3±0,6	1,87	1,60	14,4		
ДПП-1 + 4 мас. % Т			4,5±0,5	2,62	2,20	16,0		
ДПП-2 + 1 мас. % СОрг			шпинат [9]	зеленая масса	—	1,32	1,36	3,0
ДПП-2 + 2 мас. % СОрг					—	1,67	1,71	2,4
ДПП-2 + 4 мас. % СОрг	—	2,37			2,42	2,1		

Анализ данных, представленных в табл. 4, показывает хорошее согласие коэффициентов КС, полученных расчетным и экспериментальным путем. Это свидетельствует о том, что сделанные при выводе выражения (8) предположения достаточно обоснованы.

Предложенный метод, отличительной особенностью которого является учет SP(Ca) почвы и сорбента, обеспечивает хорошую точность прогноза снижения величины КН ^{85}Sr в системе «минеральная почва – растение» путем внесения в нее сорбентов. Среди исследованных сорбентов наибольшее влияние на переход ^{90}Sr из известкованной дерново-подзолистой песчаной почвы в проростки ячменя оказывает торф, для которого значение КС₃ составляет 2,62 при дозе сорбента 4 мас. %.

Выводы

1. Впервые выполнены теоретические расчеты, показывающие, что для снижения перехода ^{90}Sr из почвы в растение в 2 раза необходимо, чтобы отношение SP(Ca) сорбента и почвы, с учетом экономической целесообразности внесения сорбента в почву в дозе 1–4 мас. %, составляло не менее 25.

2. В условиях лабораторного эксперимента по изучению влияния сорбентов на биологическую подвижность ^{85}Sr в системе «известкованная дерново-подзолистая песчаная почва – проростки ячменя» показано, что применение органического и кремнеземистого сапропеля, торфа в дозе 4 мас. % снижало накопление ^{85}Sr в проростках ячменя в 2,19–2,62 раза. Установлено, что наибольшее влияние на снижение перехода ^{90}Sr из дерново-подзолистой песчаной почвы в проростки ячменя оказывает торф, для которого значение КС₃ составляет 2,62.

3. Разработан метод и получено выражение для количественной оценки эффективности применения сорбентов для снижения перехода ^{90}Sr в системе «известкованная почва – растение», являющееся комбинацией значений потенциалов связывания радиостронция SP(Ca) почвы, сорбента и дозы сорбента, внесенного в почву.

4. Установлено, что теоретические результаты по снижению перехода ^{85}Sr из дерново-подзолистой песчаной почвы в проростки ячменя в результате внесения сорбентов хорошо согласуются с полученными экспериментальными данными.

Список литературы

1. Богдевич, И. М. Итоги и перспективы агрохимических защитных контрмер на загрязненных радионуклидами землях Беларуси / И. М. Богдевич // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. аграр. навук. – 2011. – № 3. – С. 27–39.

2. Бондарь, П. Ф. Влияние почвенно-климатических условий на накопление ^{90}Sr растениями из почвы и прогнозирование уровней загрязнения урожая / П. Ф. Бондарь // Агрохимия. – 1983. – № 7. – С. 69–79.

3. Юдинцева, Е. В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия / Е. В. Юдинцева, И. В. Гулякин. – М. : Атомиздат, 1968. – 472 с.

4. Микулич, В. А. Переход ^{137}Cs и ^{90}Sr в яровую пшеницу в зависимости от обеспеченности дерново-подзолистой супесчаной почвы фосфатами и доз минеральных удобрений / В. А. Микулич // Почвоведение и агрохимия. – 2008. – № 1(40). – С. 288–297.

5. Накопление ^{90}Sr в ячмене при внесении природных и искусственных сорбентов в дерново-подзолистую супесчаную почву / Д. В. Крыленкин [и др.] // Агрохимический вестник. – 2013. – № 6. – С. 20–22.

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

7. Путятин, Ю. В. Регулирование кислотности пахотных почв, загрязненных ^{90}Sr : анализ стоимости предотвращенных доз облучения населения Республики Беларусь / Ю. В. Путятин, О. Б. Адианова // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2010. – Т. 50, № 5. – С. 582–589.

8. Москальчук, Л. Н. Моделирование снижения перехода радиостронция в системе минеральная почва – растение при проведении известкования / Л. Н. Москальчук, А. А. Баклай, Т. Г. Леонтьева // Экологический вестник. – 2014. – № 2(28). – С. 24–30.

9. Контрмеры: почвенно-химический подход к стратегии контрмер / Совместный экспериментальный проект № 2. Переход радионуклидов через наземную окружающую среду в сельскохозяйственные продукты, включая оценку агрохимических приемов. Заключительный отчет. EUR 16528 EN. – 1996. – С. 99–115.

10. Аринушкина, Е. В. Руководство по химическому анализу почв / Е. В. Аринушкина. – М. : Изд-во МГУ, 1970. – 490 с.

11. Влияние возрастающих концентраций K^+ и NH_4^+ на сорбцию радиоцезия дерново-подзолистой песчаной почвой и черноземом выщелоченным / С. В. Круглов [и др.] // Почвоведение. – 2005. – № 2. – С. 161–171.

12. Павлоцкая, Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф. И. Павлоцкая. – М. : Атомиздат, 1974. – 216 с.
13. Изучение кинетики селективной сорбции ^{137}Cs динамическим методом с измерением активности в твердой фазе почв / В. Е. Попов [и др.] // Почвоведение. – 2011. – № 5. – С. 556–563.

L. N. Maskalchuk, A. A. Baklay, T. G. Leontieva, D. K. Strelenko

METHOD OF EFFICIENCY ASESMENT OF SORBENTS TO REDUCE OF ^{90}Sr TRANSFER FROM CHALKED SODDY-PODZOLIC SOILS TO PLANTS

A method for quantitative assessment of the effectiveness of sorbent to reduce of ^{90}Sr transfer in the system “soil – plant”, based on the use of binding potential radiostrontium $SP(\text{Ca})$. It has been estimated to reduce ^{90}Sr transfer from soil to plant twice as necessary that the ratio $SP(\text{Ca})$ of the sorbent and soil, taking into account the economic feasibility of introducing a sorbent in a dose 1–4 wt. % was at least 25. Method tested with using of experimental data obtained in laboratory experiments with application of organic and siliceous sapropel and peat as a sorbent in chalked soddy-podzolic sandy soil.