

В. М. ПРОХОРОВ

---

# МИГРАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПОЧВАХ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ  
И МОДЕЛИРОВАНИЕ

Под редакцией  
доктора биологических наук  
Р.М. АЛЕКСАХИНА

МОСКВА · ЭНЕРГОИЗДАТ · 1981

**УДК 550.378**

**П р о х о р о в В. М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Физико-химические механизмы и моделирование / Под ред. Р. М. Алексахина. — М.: Энергоиздат, 1981. — 98 с.**

Книга посвящена анализу главных движущих сил, вызывающих перемещение и перераспределение радионуклидов в почве, рассматриваемой как природная адсорбирующая дисперсная среда. Большое внимание уделено наиболее распространенному и наименее изученному миграционному процессу — ионной диффузии. Показана существенная роль диффузии в ряде явлений, связанных с миграцией радиоактивных загрязнений. На основе результатов лабораторных и теоретических исследований разработаны простые математические модели некоторых природных явлений миграции и их отдельных стадий, позволяющие давать долгосрочные прогнозы хода этих явлений.

Рассчитана на специалистов, занимающихся охраной внешней среды от радиоактивных загрязнений: радиоэкологов, почвоведов, агрономов, гигиенистов, санитарных врачей, работников гидрометеорологической службы, а также на студентов соответствующих специальностей.

Табл. 9. Ил. 32. Библиогр. 209.

П 21002 – 305  
051 (01) – 81 102 – 81 (A) · 1603000000

© Энергоиздат, 1981

### **Предисловие редактора**

Рассеяние искусственных радиоактивных веществ в биосфере Земли, связанное с ядерными испытаниями, выдвинуло в 50-е годы задачу исключительной актуальности — оценки поведения и судьбы радионуклидов — источников дополнительного облучения живых организмов и человека в окружающей среде. В 60-е годы и в настоящее время проблема поступления искусственных радионуклидов во внешнюю среду и их круговорота определяется, бурным развитием ядерной энергетики и усилением антропогенного влияния на природную среду, связанного с разнообразным использованием радионуклидов и источников ионизирующих излучений в хозяйственной деятельности человека. По общему мнению, прогресс энергетики на основе полного ядерного топливного цикла во многом определяется успехами в решении экологических задач.

За последние 20 лет радиоэкологией — наукой о закономерностях миграции радионуклидов в биосфере и действии ионизирующего излучения на природные сообщества живых организмов — накоплен большой объем экспериментальных данных о распределении радионуклидов в различных компонентах биосферы. Одновременно со сбором этих эмпирических данных шел процесс их систематизации и обобщения с выявлением основных закономерностей передвижения радионуклидов в различных природных средах. Одним из таких результатов явилось установление и количественное описание роли диффузии радионуклидов в почвах, грунтах, растениях, водах, донных илах. Было убедительно показано, что диффузия ионов часто вносит основной вклад в суммарное перемещение радионуклидов в различных природных средах. Кроме того, удалось экспериментально установить, что во многих случаях переноса радионуклидов в природе, когда одновременно действуют несколько механизмов миграции, передвижение радиоактивных веществ можно описать количественно, представляя его в виде диффузионных процессов. Одним из наиболее убедительных примеров этого может быть передвижение радионуклидов в почвах — важнейшем исходном звене многих цепочек переноса радионуклидов в окружающей среде.

Исследование скорости диффузии нуклидов, миграция которых представляет наибольший радиологический интерес, а также количественное описание процессов переноса радионуклидов в различных природных средах на основе диффузионной модели оказались весьма плодотворными для решения комплекса задач, связанных с радиационным контролем во внешней среде. На основе диффузионных представлений были построены различные модели передвижения радионуклидов в почвах, растениях, водах, донных отложениях, гидробионтах. Эти модели имеют принципиальное значение для пространственно-временного описания распределения радионуклидов и прогнозирования их поведения, что важно для характеристики динамики радиационной обстановки.

Решение вопросов о роли диффузионных процессов в передвижении радионуклидов выходит далеко за рамки изучения собственно радио-

экологических проблем. Эти исследования существенно расширяют наши представления о транспорте химических элементов в почвах, водном режиме почв, закономерностях корневого питания растений, миграции веществ в водных биогеоценозах. В этом наглядно проявилась диалектика исследований в области радиоэкологии как науки, находящейся на стыке ряда дисциплин. С одной стороны, обобщения достижений этих дисциплин способствуют решению собственно радиоэкологических вопросов, а с другой, — успехи радиоэкологии весьма важны для решения задач, относящихся к компетенции этих пограничных областей знания.

В. М. Прохорову принадлежит большое число научных публикаций, в которых он в течение почти 20 лет последовательно развивал идеи о важной роли диффузионных процессов в переносе радионуклидов в разных природных средах — почвах, водах, донных отложениях, системе почва — растение. Эти исследования получили признание как в нашей стране, так и за рубежом. В качестве одного из примеров, иллюстрирующих авторитет исследований В. М. Прохорова в вопросах миграции радионуклидов в почвенно-растительном покрове, можно привести монографический обзор С. В. Френсиса "Передвижение радиострония в почвах и его усвоение растениями"\*, где результаты исследований В. М. Прохорова наряду с признанием крупного вклада отечественной школы радиоэкологов академика ВАСХНИЛ В. М. Клечковского получили очень высокую оценку. Под влиянием идей, развитых В. М. Прохоровым, выполнены разносторонние работы по изучению миграции в почвах и перехода в растения важнейших радиологически значимых нуклидов. Исследованиям В. М. Прохорова миграции антропогенных загрязнений было органически присуще комплексное использование физико-химических, математических и биологических методов при анализе протекающих в природной среде процессов, что обеспечивало оригинальность решения этих вопросов, с одной стороны, и плодотворность полученных результатов, с другой стороны.

Предлагаемая читателю книга В. М. Прохорова по существу является обобщением его многолетних теоретических и экспериментальных исследований. Увлеченный исследователь, стремящийся привнести свежие идеи и методы в решение как традиционных, так и нетривиальных задач радиоэкологии, почвоведения, агрохимии, радиохимии, физиологии минерального питания растений, был неутомим во всех своих начинаниях. Нелепый несчастный случай в горах оборвал его жизнь. Читатель несомненно по достоинству оценит новизну мыслей автора, плодотворность его идей, оригинальность методических подходов, еще раз сможет убедиться в больших возможностях применения метода радиоактивных индикаторов в изучении различных проблем миграции антропогенных загрязнений во внешней среде, понять ряд важнейших аспектов актуальной экологической проблемы: поступления радионуклидов в окружающую среду, решение которой определяет прогресс ядерной энергетики и разностороннего использования атомной энергии в мирных целях.

Доктор биологических наук  
Р. М. АЛЕКСАХИН

\* C. W. Francis. Radiostrontium Movement in Soils and Uptake in Plants. Information Center U.S. Department of Energy, TID-27564, 1978.

## Введение

В последние годы внимание исследователей все больше привлекает проблема загрязнения окружающей среды, в том числе поступлений в биосферу искусственных радиоактивных веществ. Актуальность этих вопросов определяется тем, что в связи с интенсивным развитием атомной энергетики и все более широким применением радионуклидов в промышленности, медицине, научных исследованиях и других областях существует вероятность попадания их в среду обитания человека. Работы в этой области ведутся в двух направлениях: 1) изучение радиационной обстановки и содержания радионуклидов в тех или иных объектах среды; 2) анализ закономерностей, управляющих миграцией радионуклидов в среде, настоящая работа относится ко второму направлению.

В наземных пищевых цепочках, приводящих к поступлению радиоактивных загрязнений в организм человека (атмосфера — почва — растения — человек, атмосфера — почва — растения — животные — человек) [1 — 3], почва является наиболее емким и самым инерционным звеном, вследствие чего от скорости миграции радионуклидов в почве во многом зависит скорость их распространения по всей цепочке.

Почва представляет собой плодородный поверхностный слой земной коры, несущий на себе растительный покров. Вместе с тем почва является наиболее распространенным на поверхности Земли природным ионообменным материалом. Хотя почва служит объектом изучения отдельной науки — почвоведения, чрезвычайно плодотворен также подход к исследованию явления миграции ионов в почве с позиций химии, методы и представления которой давно и успешно применяются в почвоведении. В качестве примера такого сочетания достаточно упомянуть работы Б. П. Никольского [4 — 6] в области статики ионного обмена в почвах.

К настоящему времени создалось определенное несоответствие между огромным объемом фактического материала, касающегося содержания, распределения и передвижения радионуклидов в почвах, с одной стороны, и недостаточной степенью обобщения этого материала на основе представления о механизмах миграции ионов и молекул в почве, с другой стороны. Под миграцией здесь понимается вся совокупность процессов, приводящих к перемещению вещества в почве или перераспределению его между различными фазами и состояниями. Отсутствие достаточной информации о движущих силах и параметрах миграционных процессов в почвах затрудняет решение многих задач, связанных с выбором и осуществлением мероприятий по предотвращению последствий радиоактивного загрязнения сельскохозяйственных угодий. Примерами таких задач могут служить: расчет изменения мощности дозы излучения над поверхностью почвы в результате перемещения радионуклидов с поверхности вглубь; определение глубины проникновения радиоактивных загрязнений в почве с известными свойствами за фиксированное время; оценка интенсивности перехода радионуклидов из минеральных частиц в состояние, доступное для растений, и др.

Целью данной работы является изучение физико-химических механизмов миграции радионуклидов в почве, при этом преимущественное внимание уделяется наименее исследованному процессу – диффузии. Передвижение микролицеств ионов в почве лежит в основе многих явлений, представляющих практический интерес, поэтому автор старался дать каждому из изучавшихся процессов и явлений математическое описание, что открыло возможность для прогноза последствий миграции радионуклидов.

Методы исследования, которыми пользовался автор, можно разделить на три группы. Расчетно-теоретические методы применялись для количественного описания механизмов явления, а также для обобщения имеющегося экспериментального материала; использованный при этом математический аппарат достаточно прост и доступен химикам и почвоведам. Лабораторные методы были использованы для нахождения характеристик взаимодействия радионуклидов с почвами и изучения влияния свойств почв. Третья группа методов применялась для изучения миграции радионуклидов в природных условиях. В тех случаях, когда в литературе имелись надежные и представительные фактические данные о миграции в природных условиях, автор использовал их в качестве материала для расчетно-теоретической обработки.

Основным объектом исследования в работе был  $^{90}\text{Sr}$ , поведение которого в течение длительного времени изучалось наиболее интенсивно. Причиной интереса к нему является такое сочетание свойств, которое делает его одним из биологически наиболее опасных радионуклидов: высокий выход при ядерном делении (2 – 6%); большой период полураспада (28,4 года); химическое сходство с биологически важным элементом – кальцием и связанная с этим способность интенсивно поглощаться растениями, откладываться в костях животных и человека и т. п.; относительно высокая подвижность в почвах. Кроме того, изучались отдельные вопросы, связанные с миграцией  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$  и  $^{36}\text{Cl}$ . В работе обращалось внимание на выявление наиболее общих закономерностей миграции радионуклидов. Многие полученные в работе результаты, например, уравнение диффузии вещества в адсорбирующем среде, методы расчета вертикальной миграции вещества в почве и другие, применимы не только к  $^{90}\text{Sr}$ , но и к другим радионуклидам, или точнее, к микролицествам ионов в почве.

## 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИОНУКЛИДОВ С ПОЧВАМИ

### 1.1. Особенности почвы как адсорбента и миграционной среды

При интерпретации и количественном описании явления миграции в почве большие трудности создают некоторые особенности почвы как адсорбента. Сложность состава почвы, непостоянство условий в ней, большие различия в свойствах между почвами разных типов являются причиной того, что зачастую при изучении взаимодействия почвы даже с одним и тем же радионуклидом разные исследователи получают совершенно различные результаты. Эти же особенности приводят к тому, что закономерности взаимодействия, надежно установленные на одних типах почв, оказываются неприложимыми к другим типам почв. Нередко результаты

лабораторных опытов резко отличаются от данных, полученных на природных почвах, из-за непостоянства условий и их отличия от лабораторных условий.

Несмотря на указанные сложности, миграция в почвах микроколичеств веществ в целом управляет хорошо известными общими закономерностями, для правильного применения которых требуется лишь осмысленно подходить к объекту исследования, учитывая многообразие свойств почвы и действующих в ней факторов. Рассмотрим основные особенности почвы как адсорбента и среды, в которой происходит миграция радионуклидов, и кратко обсудим, как эти особенности сказываются (или могут сказываться) на взаимодействии радионуклидов с почвой.

**Полифункциональность почвы.** Одним из наиболее существенных свойств почвы является ее способность к обменной адсорбции катионов. Адсорбция происходит на поверхности частиц почвенных минералов (главным образом глинистых), обладающих нескомпенсированным электрическим зарядом кристаллической решетки или имеющих на поверхности ионы, способные к диссоциации в контакте с раствором. В отличие от ионообменных смол, где обменные места, обусловленные одинаковыми функциональными группами, характеризуются обычно близкими значениями энергии адсорбции, прочность адсорбции ионов на разных обменных местах в почве различна. Это вызвано и пестротой минералогического состава почв, каждая из которых содержит, как правило, несколько глинистых минералов, и разнородностью самих обменных мест на поверхности частиц одного и того же минерала (известно, например, что прочность адсорбции иона на поверхности грани минеральной частицы иная, чем на ее ребре). Различие в природе ионообменных мест, проявляющееся в различной прочности адсорбции на них ионов, приводит к полифункциональности почвы как ионита [5].

Наличие обменных мест с сильно различающейся энергией адсорбции затрудняет применение к почве уравнений ионного обмена, которые обычно относятся к ионофункциональному адсорбенту. В результате рассчитанные по экспериментальным данным константы обмена часто оказываются не постоянными, а зависимыми от концентрации ионов [6, 7].

**Полидисперсность почвы.** Тот факт, что почва состоит из частиц различного размера, сказывается на поведении в ней ионов вообще и ионов радионуклидов в частности. Полидисперсность оказывает влияние в первую очередь на кинетику адсорбции и десорбции ионов. Известно, что кинетика адсорбции как при внутридиффузионном, так и при внешнедиффузионном механизмах [8] сильно зависит от размера частиц ионита: чем мельче частицы, тем быстрее устанавливается ионообменное равновесие. Для ионодисперсного ионита зависимость адсорбции от времени хорошо описывается кинетическими уравнениями [8]. В случае полидисперсного ионита эта задача становится более трудной, так как в один и тот же момент времени мелкие частицы могут находиться в состоянии ионообменного равновесия с поровым раствором, тогда как крупные частицы будут еще далеки от равновесия. Можно ожидать, что в общем случае зависимость адсорбции попавшего в почву радионуклида от времени не будет следовать обычным кинетическим уравнениям.

**Присутствие органического вещества.** Хотя почвенное органическое вещество составляет лишь незначительную часть от общей массы почвы (обычно не более 8 – 10%), оно оказывает существенное влияние на поведение радионуклидов в почве. Характер этого **влияния** зависит от

взаимодействия органического вещества с радионуклидом и является двояким: оно может как ускорять, так и замедлять миграцию.

Органическое вещество почвы чрезвычайно разнообразно по составу и включает в себя неразложившиеся и полуразложившиеся растительные ткани, почвенные микроорганизмы, а также гумус, представляющий собой совокупность химических соединений различных классов, имеющих разный состав и различную молекулярную массу. Общий результат влияния почвенного органического вещества на миграцию радионуклида зависит от природы его взаимодействия с отдельными компонентами органического вещества и может проявляться различным образом в зависимости от физико-химической природы радионуклида и типа почвы. В целом определяющими здесь являются три свойства почвенного органического вещества: способность адсорбировать радионуклиды, образовывать растворимые комплексные соединения и взаимодействовать с минеральными частицами, приводя к "экранированию" их поверхности.

Известно, что такой компонент гумуса, как гуминовые кислоты, обладает хорошо выраженной способностью адсорбировать микроколичества стронция, поэтому в почвах с большим содержанием гуминовых кислот при прочих равных условиях можно ожидать более медленной миграции  $^{90}\text{Sr}$ . Хотя радиоактивный стронций адсорбируется и органической, и минеральной частями почвы, у гуминовых кислот емкость поглощения выражена сильнее, чем у минеральных частиц, и составляет по отношению к стронцию десятки мг-экв на 100 г почвы [9]. Заметим, что и природа адсорбционных сил в этих двух случаях, по-видимому, различна, т. е. наличие в почве органического вещества служит одной из причин полифункциональности почвы как адсорбента.

Некоторые компоненты гумуса (например, лигнин, полисахариды, белки, аминокислоты, танины) содержат функциональные группы (гидроксильные и карбоксильные, амино-, имино- и кето-группы и другие), способные образовывать координационные связи с ионами металлов [10]. В частности, показано, что органическое вещество почвы образует растворимые комплексные соединения с микроколичествами Cl, Fe, Mn, Zn, Co, Ru, Sr и Cs, являющимися компонентами радиоактивных загрязнений [11]. Установлено также, что вещества, содержащиеся в водных экстрактах из листьев, образуют растворимые комплексы с Fe, Co, Y и Ce [12]. Так как значительная часть почвенных комплексообразователей обладает достаточно высокой растворимостью, образование комплексов приводит к переходу в раствор ранее обменно адсорбированных ионных форм радионуклидов и, следовательно, к более быстрой их миграции. Таким образом, комплексообразование оказывает на скорость миграции радионуклидов в целом противоположное (иногда преобладающее) действие, нежели адсорбция. Влиянием комплексообразования, по-видимому, объясняется тот факт, что иногда наблюдают практически одинаковую скорость миграции у радионуклидов, способность к ионной адсорбции у которых резко различна [13 – 15].

Высокомолекулярные вещества почвенного гумуса, обволакивая минеральные частицы, препятствуют проникновению ионов к их поверхности. Это уменьшает адсорбцию нуклидов на минеральных частицах. Если для большинства ионов такой эффект может компенсироваться или перекрываться адсорбцией на молекулах самих гумусовых веществ, то в случае сравнительно слабо сорбируемого гумусом  $^{137}\text{Cs}$  он отчетливо проявляется в уменьшении фиксации этого нуклида почвой, что наблюдается в почвах с более высоким содержанием гумуса [16].

**Присутствие микроорганизмов.** Взаимодействие с радионуклидами почвенных микроорганизмов и неживого органического вещества может быть существенно различным. Экспериментальных результатов по исследованию такого взаимодействия пока очень мало, поэтому соображения о роли микрофлоры в поведении радионуклидов носят в основном предположительный характер. Участие микроорганизмов во взаимодействии почвы с радионуклидами заключается в поглощении ионов радионуклидов, включении их в метаболические процессы и последующем частичном выделении организмами в ионной форме или в форме химических соединений с органическим веществом. Внешне это проявляется аналогично обычной адсорбции элементов неживым почвенным органическим веществом. Тем не менее между этими процессами можно ожидать и определенных различий.

Например, отдельные виды микроорганизмов могут избирательно поглощать некоторые элементы, в том числе входящие в состав радиоактивных загрязнений. Кроме того, зависимость поглощения радионуклидов от температуры и влажности почвы может в присутствии микроорганизмов носить иной характер, чем в случае неживых адсорбентов (максимум адсорбции будет приходиться на такие условия, при которых рост и размножение микроорганизмов происходят наиболее интенсивно).

**Способность к фиксации некоторых ионов.** Многие почвенные минералы обладают свойством фиксировать такие ионы, как  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и др. [17]. Под фиксацией понимают прочную адсорбцию, отличную от обычной ионообменной адсорбции, а также от адсорбции, связанной с образованием нерастворимых солей. Фиксированные ионы, в отличие от обменно адсорбированных, не вытесняются в эквивалентных количествах десорбирующими солевыми растворами, хотя и способны медленно переходить в раствор. Фиксация обусловлена тем, что некоторые ионы имеют такие размеры, которые позволяют им внедряться в межплоскостное пространство или в кристаллическую решетку минералов (гидрослюд, монтмориллонита и др.), где они связаны болееочно, чем на поверхности [1].

Наличие в почве заметных количеств фиксирующих глинистых минералов может существенно изменить поведение радионуклида по сравнению с поведением в почве, где таких минералов нет: изменяется адсорбция и она становится почти необратимой, уменьшаются фактическая подвижность нуклида и скорость его миграции и т. п. Фиксация затрудняет или делает вообще невозможным применение к почве уравнений ионного обмена. К радионуклидам, способным фиксироваться многими почвами (что существенно влияет на их поведение в цепочке почва — растение), относится такой важный компонент радиоактивных загрязнений, как  $^{137}Cs$ .

**Непостоянство свойств почвы во времени.** Одной из характерных особенностей почвы как природного образования является изменчивость ее свойств во времени. Температура почвы и ее влажность в значительных пределах колеблются в течение года, влияя на скорость миграции радионуклидов. Изменяются в течение года и окислительно-восстановительные условия в почве, что оказывает влияние на миграцию радионуклидов с переменной валентностью. Сказывается на миграции также процесс роста и отмирания корневых систем растений. Наконец, на возделываемых почвах очень сильное, а часто и решающее воздействие на миграцию в почве оказывает хозяйственная деятельность человека: механическое перемешивание в результате обработки, внесение удобрений и т. п.

Наличие комплекса факторов, обуславливающих непостоянство условий миграции, необходимо учитывать при описании этого явления. При этом следует иметь в виду, что одно и то же воздействие на почву (например, выпадение в одинаковом количестве атмосферных осадков) может оказывать различное влияние в зависимости от того, имело ли оно место летом или глубокой осенью. Изменение во времени свойств почвы как миграционной среды может затруднить истолкование и количественное описание результатов наблюдений миграции.

Рассмотрение особенностей почвы как адсорбента и миграционной среды показывает, что при анализе какого-либо явления, связанного с миграцией радионуклидов в почве, необходимо выявить особенности и действующие факторы, которые оказывают на это явление преобладающее влияние, поскольку роль одних особенностей почвы в определенных условиях может не проявиться, а роль других может оказаться незначительной. Это позволяет упростить рассмотрение явления и тем самым облегчить и сделать более эффективным его анализ. В гл. 3 показано, например, что во многих миграционных явлениях основную роль может играть диффузия, и приведены примеры использования диффузионного подхода к этим явлениям.

## 1.2. Механизмы миграции радионуклидов в почве

Миграция радионуклидов, попавших в почву, приводит к их перераспределению по глубине почвы и в горизонтальном направлении, способствует поступлению их в растения, в грунтовые воды, в воды водоемов. Движущие силы, вызывающие миграцию радионуклидов в почвах в природных условиях, весьма разнообразны по своей природе и степени воздействия на миграцию. К ним относятся: фильтрация атмосферных осадков в глубь почвы, капиллярный подток влаги к поверхности в результате испарения, термоперенос влаги под действием градиента температуры, движение воды по поверхности почвы, диффузия свободных и адсорбированных ионов, перенос на мигрирующих коллоидных частицах, перенос по корневым системам растений, роющая деятельность почвенных животных, хозяйственная деятельность человека.

Перечисленные факторы не являются равнозначными, так как интенсивность и продолжительность их действия различны и, кроме того, зависят от конкретных условий. Например, перенос радионуклидов, адсорбированных на коллоидных частицах, играет сравнительно малую роль в вертикальной миграции радионуклидов в большинстве почв, поскольку передвижение коллоидных частиц – процесс более медленный, чем, например, передвижение радионуклидов в ионной форме. Однако при выпадении обильного дождя на поверхность высохшей почвы, покрытой трещинами, смыв в трещины частиц почвы с адсорбированными на них радионуклидами может вызвать заметное перераспределение их по почвенному профилю. Поэтому естественно, что при изучении миграции в природных условиях целесообразно рассматривать только главные из действующих факторов и наиболее типичные условия. В работе не рассматривалась миграция, обусловленная хозяйственной деятельностью человека (хотя этот фактор может оказывать очень сильное воздействие), поскольку это лежит вне темы данной работы. Далее миграцию радионуклидов в почве мы будем рассматривать на примере миграции <sup>90</sup>Sr как одного из наиболее подвижных и долгоживущих радионуклидов.

Природные факторы, связанные с передвижением внутрипочвенной влаги: фильтрационный поток, капиллярный поток и термовлагоперенос можно рассматривать как общие факторы, поскольку действие движущейся влаги на находящийся в почве  $^{90}\text{Sr}$  во всех трех случаях одно и то же. Оно сводится к последовательным повторяющимся актам: перенос ионов  $\text{Sr}^{2+}$  вместе с почвенным раствором, адсорбция на поверхности почвенных частиц, десорбция с переходом обратно в почвенный раствор. Разница между видами потока заключается лишь в вызывающих поток силах и в направлении движения влаги. Отвлекаясь от причин, вызывающих движение влаги в почве, будем считать, что три вида потока почвенной влаги можно заменить средним суммарным, равнодействующим потоком. Его направление и величина зависят от времени года, времени суток, погодных условий и свойств почвы. В жаркие сухие дни лета, когда преобладает капиллярный поток влаги к поверхности, суммарный поток направлен вверх. После выпадения обильных дождей превалирует фильтрационный сток, и суммарный поток оказывается направленным вниз.

С переменным во времени суммарным потоком иметь дело неудобно вследствие многих причин и, прежде всего, в связи с большими трудностями его измерения. Поэтому при рассмотрении длительных промежутков времени (например, измеряемых годами) есть смысл считать поток в среднем постоянным в течение сезона, года или нескольких лет. Поскольку вертикальная миграция  $^{90}\text{Sr}$  — довольно медленный процесс, это не вносит заметной погрешности в результат.

Величина и направление среднего суммарного потока влаги зависят только от типа водного режима почвы. В почвах с промывным водным режимом средний суммарный поток направлен вниз, в почвах с выпотным режимом — вверх. Имеется и значительная группа почв, для которых средний суммарный поток близок к нулю, т. е. количество профильтровавшейся в течение года влаги скомпенсировано количеством влаги, поднявшейся к поверхности в результате капиллярного потока и термовлагопереноса.

Близко по смыслу к среднему суммарному потоку влаги отношение годового количества осадков к годовой испаряемости. Оно используется как показатель климатического увлажнения почв в разных почвенно-климатических зонах (рис. 1.1). Различие между этими величинами состоит в размерности (первая имеет размерность см/с, вторая — безразмерная величина), а также в том, что средний суммарный поток различен на разной глубине, тогда как отношение осадков к испаряемости характеризует почвенный профиль в целом.

Величина среднегодовых потоков почвенной влаги невелика. Интервал количества осадков 100 — 600 мм/год типичен для значительной части территории СССР; из этого количества следует вычесть количество поверхностного стока и испарения с поверхности почвы и растительности. В результате наиболее характерные среднегодовые потоки можно считать лежащими в интервале  $10^{-8}$  —  $10^{-6}$  см/с.

Скорость конвективного переноса  $^{90}\text{Sr}$  почвенной влагой еще меньше вследствие его адсорбции твердой фазой: неадсорбированный  $^{90}\text{Sr}$  составляет не более 1 — 10% общего содержания радионуклида в почве. Считая в первом приближении, что скорость конвективного переноса  $V$  равна

$$V \approx v/\gamma K_d, \quad (1.1)$$

где  $v$  — средняя скорость потока почвенной влаги,  $\gamma = 1 \text{ г}/\text{см}^3$  — плот-

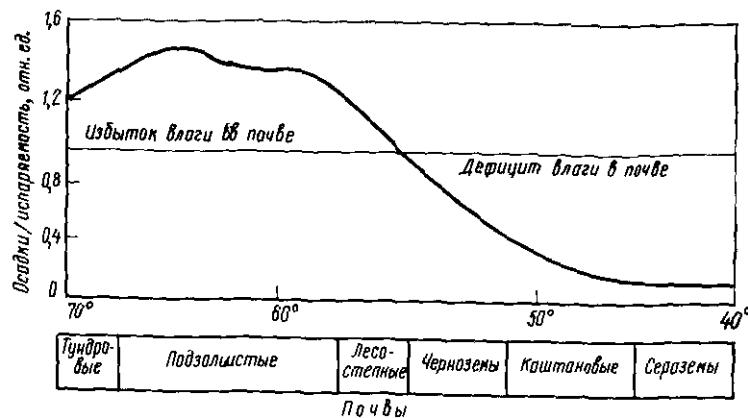


Рис. 1.1. Водный режим почв европейской части СССР [18].

ность почвенного раствора, а  $K_d \approx 10 \text{ см}^3/\text{г}$  – коэффициент распределения, получаем, что за год  $^{90}\text{Sr}$  смещается на 0,03 – 3 см.

Наряду с конвективным переносом почвенной влагой в миграции  $^{90}\text{Sr}$  большую роль играет диффузия как фактор, непосредственно вызывающий перемещение не только находящихся в растворе, но и адсорбированных ионов. Разумеется, относительная роль диффузии будет различной в случае разных почв и различных климатических условий, однако, в ряде можно утверждать, что она будет тем больше, чем большая доля  $^{90}\text{Sr}$  от общего его количества в почве находится в адсорбированном состоянии и чем меньше средняя скорость потока почвенной влаги.

Чтобы охарактеризовать последствия диффузионной миграции, можно применить среднее смещение диффундирующих ионов  $\bar{x}$  (случай диффузии из поверхностного бесконечно тонкого слоя)

$$\bar{x} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{Dt}. \quad (1.2)$$

На расстояние, большее чем  $\bar{x}$ , за время  $t$  проникает 42,5% общего количества ионов. Коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почве в естественных условиях имеет порядок  $D = 10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Отсюда примерный предел среднего смещения составляет 0,5 – 2 см/год.

Отметим качественное различие в характере действия двух факторов: конвективного переноса с потоком влаги и диффузии. Если в начальный момент  $^{90}\text{Sr}$  находится в очень тонком поверхностном слое почвы и в процессе миграции извне не поступает, то первый из факторов приводит к перемещению зоны нахождения  $^{90}\text{Sr}$  со смещением максимума концентрации нуклида в глубь почвы. Второй фактор вызывает расширение зоны нахождения  $^{90}\text{Sr}$  с одновременным уменьшением величины максимума концентрации.

Перенос  $^{90}\text{Sr}$  по корневым системам растений также вносит определенный вклад в миграцию  $^{90}\text{Sr}$  [19]. Значимость этого фактора зависит от глубины распространения и густоты корней в почве. Однако поскольку адсорбционная способность корней в расчете на единицу их объема меньше адсорбционной способности почвы, то в условиях, когда суммарный объем корней составляет незначительную долю от объема всего корнеобитаемого слоя почвы, вклад корневого переноса невелик.

В тех случаях, когда роль корневого переноса в миграции является заметной, действие этого фактора по своим последствиям аналогично действию двух предыдущих факторов: конвективного переноса с потоком влаги и диффузии. Действительно, при аэральном поступлении радионуклидов на поверхность почвы корневой перенос, как и два других фактора (конвективный перенос и диффузия), приводит к "размытию" зоны первоначального нахождения радионуклида и в результате этого – к его проникновению в глубь почвы. Обратно направленный перенос  $^{90}\text{Sr}$  из глубины почвы к поверхности можно не учитывать, так как он вызывает перенос незначительных количеств радионуклидов из слоев, где его содержание мало, в горизонты, где концентрация его велика, что практически не сказывается на общей картине миграции.

В отличие от биогенных процессов (корневой перенос и перемещение почвенными животными) передвижение с почвенной влагой и диффузия поддаются достаточно точному математическому описанию. Поэтому, учитывая сходство в характере последствий процессов, можно рассматривать в качестве основных процессов конвективный перенос  $^{90}\text{Sr}$  с почвенной влагой и ионную диффузию  $^{90}\text{Sr}$ . При математическом моделировании миграции радионуклидов в почве этим факторам следует отдать предпочтение перед множеством природных факторов, вызывающих миграцию радионуклидов. Основное внимание в настоящей работе было уделено диффузии как менее изученному процессу.

### 1.3. Адсорбция радиоактивного стронция почвами

Содержащиеся в почве ионы и молекулы радионуклидов могут находиться в нескольких состояниях (рис. 1.2). В целом их можно разделить на две группы: ионы, находящиеся в почвенном растворе, и ионы, так или иначе связанные с твердой фазой. Сведения о соотношении между этими состояниями дает коэффициент распределения  $K_d$ , представляющий отношение равновесных концентраций радионуклида в твердой фазе и в растворе. Коэффициент распределения служил главной количественной характеристикой адсорбции радионуклидов в наших опытах.

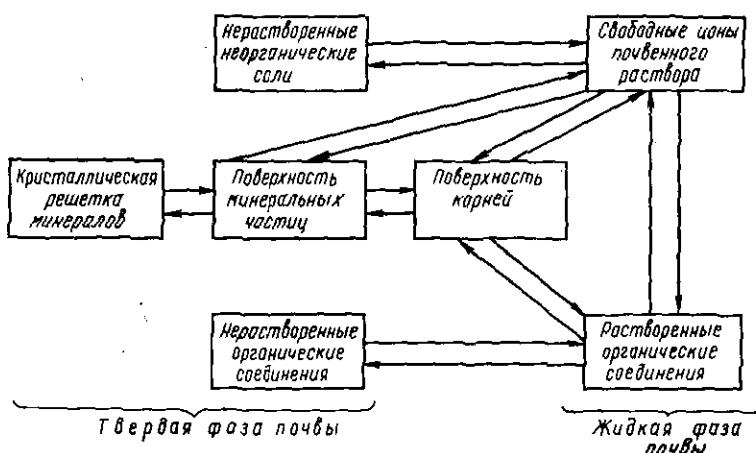


Рис. 1.2. Состояние ионов в почве

Для правильной интерпретации миграционных явлений важно знать как состояние радионуклидов в почве, так и кинетику перехода их из одного состояния в другое. Следует подчеркнуть, что при этом данные об адсорбции должны относиться к почве, находящейся в состоянии, близком к природному, т. е. к влажной почве, а не, скажем, к почвенной супензии, где соотношение жидкой и твердой фаз далеко от естественного и где коэффициент распределения может на несколько порядков отличаться от коэффициента распределения во влажной почве.

Данных о соотношении количества радионуклидов в различных фазах почвы в литературе содержится довольно мало [20 – 22]. Между тем эти данные важны, так как от соотношения, например, между твердой и жидкой фазами существенно зависит миграционная способность радионуклидов. Поэтому в данном разделе описано измерение коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  в типичных почвах при влажностях, близких к естественным, и построение эмпирических уравнений, обобщающих результат, а также влияние на адсорбцию  $^{90}\text{Sr}$  концентрации почвенного раствора.

Методика измерения коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  заключалась в следующем [23]. К навеске сухой почвы  $d$  (г) прибавляли раствор радионуклида без носителя с удельной активностью  $A_0$  в таком количестве  $V$  ( $\text{см}^3$ ), чтобы почва имела заданную влажность  $W = \gamma V/d$ , где  $\gamma$  ( $\text{г}/\text{см}^3$ ) – плотность раствора. Почву перемешивали и оставляли в герметичном сосуде на 20 дней (до достижения состояния, близкого к адсорбционному равновесию). Затем центрифугированием в пробирках с перфорированным дном отжимали почвенный раствор и измеряли его удельную активность  $A$ . Коэффициент распределения  $K_d$  ( $^{90}\text{Sr}$  ( $\text{см}^3/\text{г}$ )) рассчитывали по формуле

$$K_d = \left( \frac{A_0}{A} - 1 \right) \frac{W}{\gamma}. \quad (1.3)$$

Для опытов был взят 51 образец, относящийся к основным типам почв: шесть черноземов, три каштановых, три серых лесных, четыре дерново-подзолистых, три подзолистых почвы, два серозема, по одному образцу краснозема, солонца, солончака и торфяно-подзолистой почвы и два образца тропической почвы (Куба). Одни образцы представляли различные по глубине слои почв, другие были взяты при разных влажностях, а также при различных дозах внесенных извести и фосфата кальция.

Опытные почвы сильно отличались по водоудерживающей способности, поэтому, для того чтобы иметь возможность сравнивать коэффициенты распределения в различных почвах, необходимо было выбрать сопоставимые значения влажности почв, поскольку одно и то же численное значение влажности может в разных почвах соответствовать совершенно различным состояниям влаги. Примерно в половине из исследованных почв (24 почвы) измерения производили при влажностях, соответствующих однократному всасывающему давлению почвы [24], равному 1 атм (оно лежит внутри интервала давлений, присущих почвам в их естественном состоянии). Одновременно измеряли наиболее важные агротехнические свойства почвы.

Для большинства почв  $K_d$   $^{90}\text{Sr}$  лежит в пределе 0,3 – 30  $\text{см}^3/\text{г}$  (рис. 1.3). Наиболее часто встречаются значения, лежащие в интервале 3 – 10  $\text{см}^3/\text{г}$ . Это намного меньше, чем  $K_d$   $^{90}\text{Sr}$  для почвенных супензий, что иллюстрируется рис. 1.4, где представлена зависимость  $K_d$  от отношения жидкой и твердой фаз для нескольких почв. Коэффициент распределения дает возможность, зная загрязнение почвы, оценить кон-

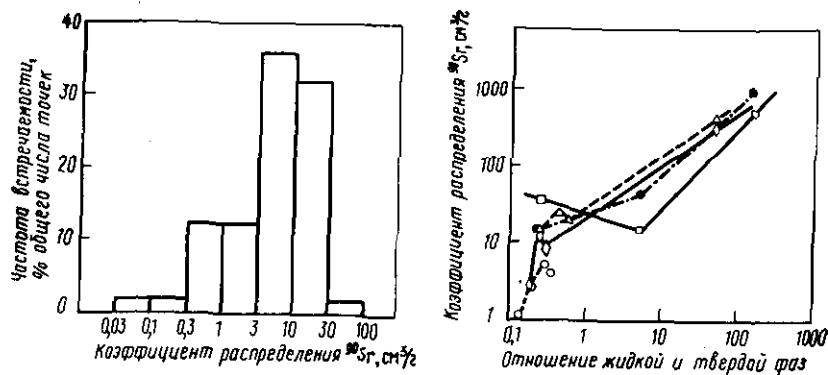


Рис. 1.3. Коэффициенты распределения  $^{90}\text{Sr}$  в 51 образце почвы [23]

Рис. 1.4. Зависимость коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  от отношения жидкой и твердой фаз

центрацию радионуклидов в почвенном растворе, что требуется в некоторых случаях. Кроме того,  $K_d$  был использован при интерпретации некоторых данных по диффузии радионуклидов.

По  $K_d$  нетрудно найти долю адсорбированного радионуклида  $P$  от общего его количества в почве

$$P = \gamma K_d / (\gamma K_d + W). \quad (1.4)$$

В большинстве исследованных почв в адсорбированном состоянии находилось 80 – 97%  $^{90}\text{Sr}$ . Поэтому, как показано в параграфе 2.4.7, основная доля диффузионного потока  $^{90}\text{Sr}$  обусловлена адсорбированными ионами.

Поскольку концентрация раствора – фактор, сильно влияющий на адсорбцию микроколичеств ионов, возникла задача исследовать, как коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  зависит от засоления почв (увеличения содержания в почве легкорастворимых солей), возникающего при неблагоприятном режиме испарения и орошения.

Ионообменное равновесие в монофункциональном сорбенте, содержащем ионы двух видов, можно описать уравнением Б. П. Никольского [6]

$$g_1^{1/Z_1} a_2^{1/Z_2} / g_2^{1/Z_2} a_1^{1/Z_1} = K_{\text{обм}}. \quad (1.5)$$

где  $g_i$  и  $a_i$  – активность ионов соответственно в твердой фазе и в растворе;  $Z_i$  – валентность ионов;  $K_{\text{обм}}$  – константа обмена. В случае, если один из ионов (например, имеющий индекс "1") находится в количествах, пренебрежимо малых по сравнению с емкостью обмена сорбента, уравнение (1.5) нетрудно привести к виду [20]

$$K_d = K (m_2/c_2)^{Z_1/Z_2}, \quad (1.6)$$

где  $K$  – постоянная, включающая константу обмена, плотность жидкой фазы и коэффициенты активности ионов в твердой и жидкой фазах;  $m_2$  – концентрация макрокомпонента в твердой фазе (поскольку другой компонент находится в микроколичествах,  $m_2$  равна емкости обмена

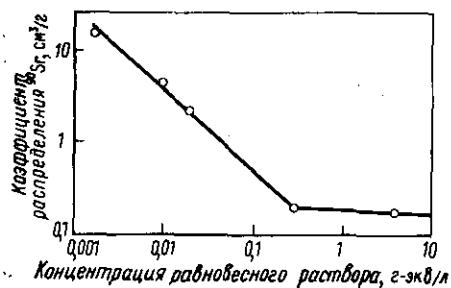


Рис. 1.5. Зависимость коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  от концентрации равновесного раствора при увлажнении дерново-подзолистой почвы раствором  $\text{CaCl}_2$  [25]

твердой фазы};  $c_2$  — концентрация макрокомпонента в растворе. Из уравнения (1.6) следует, что зависимость  $K_d$  от концентрации и емкости обмена выражается степенной функцией. В логарифмическом масштабе обе зависимости должны представлять прямую линию.

Экспериментальная зависимость  $K_d$  от концентрации равновесного раствора для модельной системы — дерново-подзолистой почвы, увлажненной раствором  $\text{CaCl}_2$ , является линейной в широкой области концентраций (рис. 1.5), причем тангенс угла наклона прямой (равный  $Z_1/Z_2$ ) близок к единице. При высоких концентрациях (более 0,5 — 0,6 н.) линейность нарушается.

Сходная картина наблюдалась также в случае чернозема, увлажненного растворами солей магния и смешанными растворами  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , имитировавшими состав природных засоленных вод (рис. 1.6). В области малых и средних концентраций зависимость была близка к линейной, лишь при концентрациях выше 1 — 2 н, происходило отклонение от линейности и даже увеличение адсорбции.

Заслуживает внимания тот факт, что явная полифункциональность почвы как адсорбента (использованный для опыта чернозем содержал

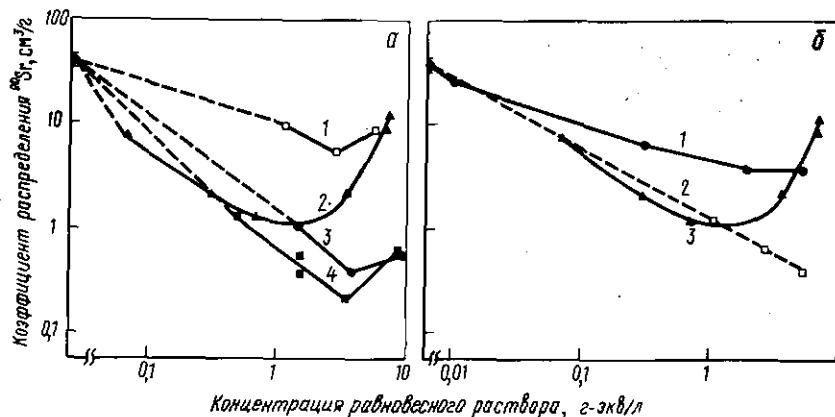


Рис. 1.6. Зависимость коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  от концентрации равновесного раствора при увлажнении чернозема растворами [26]:

*a* — растворы солей магния (1 —  $\text{MgSO}_4$ , 2 —  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , 3 —  $\text{MgCl}_2$ , 4 —  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ); *б* — смешанные растворы (1 —  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , 2 —  $\text{MgCl}_2 + \text{NaCl}$ , 3 —  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ )

около 7% гумуса) и сложный ионный состав ее обменной емкости (Ca, Mg, Na) не послужили препятствием для выполнения степенной зависимости вида (1.6) в широкой области концентраций. Последующее возрастание коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  имело аномальный характер. В качестве его возможных причин рассматривали: 1) осаждение  $\text{SrSO}_4$  или соосаждение Sr с  $\text{CaSO}_4$ ; 2) коагуляцию коллоидных частиц почвенного раствора с адсорбированным на них  $^{90}\text{Sr}$ ; 3) разрушение или осаждение растворимых комплексных соединений Sr с почвенным органическим веществом; 4) дополнительную молекулярную адсорбцию недиссоциированного электролита.

Осаждение или соосаждение  $^{90}\text{Sr}$  с сульфатами как возможную причину аномальной адсорбции исключили, так как возрастание адсорбции не наблюдалось в случае раствора  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (см. рис. 1.6) даже при концентрации 2,6 н. по  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . В то же время аномальная адсорбция происходила в случае растворов, не содержащих иона  $\text{SO}_4^{2-}$ :  $\text{MgCl}_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . Электрофорез почвенного раствора, выделенного центрифугированием, показал, что в незасоленном почвенном растворе отсутствуют какие-либо нейтральные или отрицательно заряженные соединения  $^{90}\text{Sr}$ , а также отрицательно заряженные коллоидные частицы с адсорбированным на них  $^{90}\text{Sr}$ . Это заставило исключить вторую и третью из возможных причин. Предположение о молекулярной адсорбции электролита твердой фазой почвы косвенно подтверждилось данными по влиянию вида аниона на коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$ : коэффициент распределения был всегда заметно выше для тех растворов, в состав которых входил ион  $\text{SO}_4^{2-}$  и где  $^{90}\text{Sr}$  мог присутствовать в виде молекул сульфата, обладающего большой способностью к адсорбции [26]. Эти данные показали, что влияние засоления почвы на адсорбцию  $^{90}\text{Sr}$  не однозначно во всем интервале концентраций солей.

Накопленный материал по коэффициентам распределения в различных почвах и свойствам почв позволил оценить совокупное влияние различных свойств, определяемых на практике. Для этого данные по коэффициенту распределения  $^{90}\text{Sr}$  в 51 образце подвергли статистической обработке с помощью корреляционного и регрессионного анализа. Вычисления проводили на ЭВМ БЭСМ-4 по программе, составленной О. М. Калининым [27]. Кроме коэффициента распределения в обработку были включены данные по коэффициенту диффузии  $^{90}\text{Sr}$ , влажности почвы, емкости обмена, pH водной вытяжки, концентрации обменных Ca и Mg, содержанию органического углерода.

Искомыми величинами были полные и частные коэффициенты корреляции между  $K_d$   $^{90}\text{Sr}$  и каждым из перечисленных свойств, а конечным результатом — коэффициенты  $a_i$  в уравнениях множественной регрессии вида

$$K_d = a_0 A_1^{a_1} A_2^{a_2} A_3^{a_3} \dots, \quad (1.7)$$

где  $A_i$  — свойства почвы;  $a_0$  — коэффициент. Форма уравнений регрессий — произведение степенных функций — была выбрана аналогичной форме (1.6), вытекающей из уравнения Б. П. Никольского. Фактически при статистической обработке искали линейную связь между  $\lg K_d$  и логарифмами соответствующих свойств почвы

$$\lg K_d = \lg a_0 + a_1 \lg A_1 + a_2 \lg A_2 + \dots \quad (1.8)$$

Использование частных коэффициентов корреляции позволяет получить более правильные сведения о взаимной зависимости характеристик, чем использование одних только полных коэффициентов корреляции [28, 29]. Частные коэффициенты корреляции показывают меру связи между двумя характеристиками при условии, что некоторые или все другие характеристики постоянны и, следовательно, не влияют на эту связь.

Последовательность обработки результатов была следующей (табл. 1.1). Сначала находили полные коэффициенты корреляции  $\lg K_d$  с логарифмами всех измеренных свойств. Наиболее сильной связью ( $r = 0,558$ ) обладала влажность почвы. Ее влияние исключали, вычисляя частные коэффициенты корреляции  $\lg K_d$  с логарифмами оставшихся свойств. При этом находили коэффициенты уравнения регрессии (1.7), в котором влажность была единственным аргументом. После исключения влажности наибольшую связь с  $\lg K_d$  стал показывать коэффициент диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  ( $r = -0,399$ ). Исключив его влияние, снова нашли коэффициенты уравнения регрессии и частные коэффициенты корреляции и т. д. Для данного объема выборки граница достоверности коэффициентов корреляции равна 0,28 при пороге вероятности 95% и 0,36 при пороге вероятности 99%.

Таблица 1.1  
Корреляция коэффициента распределения  ${}^{90}\text{Sr}$  со свойствами почв

Свойство почвы	Полный коэффициент корреляции	Частный коэффициент корреляции		
$W$	+ 0,558	*	*	*
[C]	+ 0,526	+ 0,267	+ 0,119	+ 0,054
$S$	+ 0,462	+ 0,264	+ 0,258	+ 0,084
[Ca + Mg]	+ 0,395	+ 0,256	+ 0,269	*
$D, 10^8$	- 0,191	- 0,399	*	*
pH	+ 0,130	+ 0,194	+ 0,192	+ 0,003
$K_{\text{пр}}$	-	0,553	0,646	0,674

Примечания: 1. Звездочка (\*) означает, что влияние данного свойства при нахождении частных коэффициентов корреляции было исключено. 2. Свойства:  $W$  — влажность почвы, доли; [C] — концентрация органического углерода, %;  $S$  — емкость обмена почвы, мг-экв/100 г; [Ca + Mg] — суммарное содержание обменных Ca и Mg, мг-экв/100 г;  $D$  — коэффициент диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$ , см<sup>2</sup>/с;  $K_{\text{пр}}$  — коэффициент предсказания.

Действуя таким образом, установили, что изученные свойства почвы по убывающей значимости независимого влияния на коэффициент распределения  ${}^{90}\text{Sr}$  можно расположить в ряд: влажность > коэффициент диффузии > содержание обменных Ca и Mg > емкость обмена > содержание органического углерода > pH. Характерно, что этот ряд не совпадает с порядком убывания полных коэффициентов корреляции (см. табл. 1.1). В частности, содержание органического углерода, показавшее довольно высокий полный коэффициент корреляции ( $r = 0,526$ ),

после исключения влияния влажности, коэффициента диффузии и содержания обменных Ca и Mg перестало обнаруживать значимую связь с  $K_d$  ( $r = 0,054$ ). Очевидно, что содержание органического углерода в сочетании с этими тремя признаками не является независимо влияющим свойством.

Уравнения с последовательно возрастающим числом входящих в них свойств приведены ниже. Достоверность результатов, получаемых при использовании каждого уравнения, можно оценить с помощью коэффициента предсказания  $K_{pr}$ , представляющего коэффициент корреляции между вычисленными и фактическими значениями  $K_d$ :

$$K_d = 14,6W^{1,44}, K_{pr} = 0,553; \quad (1.9)$$

$$K_d = 100 \frac{W^{1,66}}{(D \cdot 10^8)^{0,44}}, K_{pr} = 0,646; \quad (1.10)$$

$$K_d = 43,5 \frac{W^{1,45} [Ca + Mg]^{0,24}}{(D \cdot 10^8)^{0,44}}, K_{pr} = 0,674; \quad (1.11)$$

$$K_d = 100 \frac{W^{1,32} [Ca + Mg]^{0,10} S^{0,19} pH^{0,37} [C]^{0,09}}{(D \cdot 10^8)^{0,40}}, K_{pr} = 0,681; \quad (1.12)$$

$$K_d = 1,02 \frac{W^{0,90} S^{0,15} pH^{1,23} [C]^{0,42}}{[Ca + Mg]^{0,02}}, K_{pr} = 0,628. \quad (1.13)$$

Последнее уравнение включает все измеренные характеристики почвы, кроме  $D$ . Этим учтено то обстоятельство, что коэффициент диффузии не принадлежит к числу обычно измеряемых свойств почвы.

Таким образом измерили адсорбцию  $^{90}\text{Sr}$  влажной почвой в основных типах почв СССР. Коэффициенты распределения  $^{90}\text{Sr}$  были значительно меньше, чем в почвенных суспензиях, и в большинстве случаев лежали в пределе 0,3 – 30 см<sup>3</sup>/г. Увеличение концентрации почвенного раствора неоднозначно влияет на адсорбцию  $^{90}\text{Sr}$ : до 0,5 – 1 н. коэффициент распределения уменьшается по степенному закону, а при более высоких концентрациях становится постоянным или увеличивается. Путем статистической обработки экспериментальных данных по коэффициенту распределения  $^{90}\text{Sr}$  получили уравнения множественной регрессии, связывающие его со свойствами почвы и пригодные для оценки коэффициентов распределения. По убывающей значимости независимого влияния на коэффициент распределения измеренные свойства почвы располагаются в ряд: влажность > коэффициент диффузии > содержание обменных Ca и Mg > емкость обмена > содержание органического углерода > pH.

## 2. ДИФФУЗИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ

### 2.1. Теория диффузии ионов в адсорбирующей пористой среде

#### 2.1.1. Состояние вопроса

В разд. 1.1 показано, что почва как адсорбент и среда для миграции радионуклидов обладает специфическими особенностями, осложняющими математическое описание происходящих в ней миграционных процессов.

В частности, при описании диффузии ионов в такой среде, как почва, необходимо учитывать ее гетерогенность, пористость и способность адсорбировать перемещающиеся в ней ионы. Это обстоятельство приводит к тому, что безоговорочное применение к почве обычных законов диффузии является, строго говоря, неоправданным, если возможность такого применения не показана специально. Имеющиеся в литературе работы, посвященные теоретическому анализу диффузии ионов в почвах, как правило, содержат в явной или неявной форме различные упрощающие предположения, справедливость которых не всегда доказана. Поэтому необходимо обсудить особенности диффузии ионов в такой гетерогенной адсорбирующей среде, какой является почва, и возможность применения к этому процессу законов диффузии.

Говоря о диффузии в почвах и грунтах, мы имеем в виду совокупность элементарных процессов, в результате которых происходит передвижение вещества и в которых единственной причиной движения является градиент концентрации вещества. В почве или грунте, где часть ионов находится в адсорбированном состоянии, а часть — в растворе, процесс диффузии каждого отдельного иона складывается из последовательных процессов медленной диффузии в адсорбированном состоянии, переходе его в раствор в результате ионного обмена, более быстрой диффузии в растворе и перехода иона вновь в адсорбированное состояние (см. рис. 1.2).

В процессе диффузии поведение катионов и анионов, составляющих соль, оказывается различным. Почвы и грунты обычно не обладают сколько-нибудь значительной способностью адсорбировать анионы (за исключением фосфат-ионов). Поэтому при внесении во влажную почву или грунт легко диссоциирующей соли ее анионы будут свободно дифундировать по жидкой фазе. Присутствие твердой фазы будет сказываться главным образом в образовании геометрических препятствий для диффузии анионов, а также при наличии достаточно мощного двойного электрического слоя в существовании в жидкой фазе почвы или грунта нерастворяющего объема. В то же время внесенные катионы в процессе диффузии непрерывно обмениваются с катионами, адсорбированными на поверхности твердой фазы. Поэтому катионный состав диффундирующего вещества претерпевает тем большие изменения, чем выше обменная емкость системы, чем меньше количество внесенной соли и чем больше состав первоначально адсорбированных почвой ионов отличается от состава внесенной соли. Анионный же состав вещества остается неизменным, если анион не способен взаимодействовать с твердой фазой почвы или грунта.

Поэтому о диффузии макроколичеств солей судят обычно по диффузии анионов. Если катионная емкость обмена системы настолько мала по сравнению с содержанием соли в растворе, что ионообменную адсорбцию катионов можно не учитывать, то диффузия катионов практически будет мало отличаться от диффузии анионов.

Другой случай, когда катионный состав диффундирующущей соли не меняется, — это самодиффузия, т. е. диффузия в гомоионной системе, где в обменно адсорбированном состоянии находятся те же катионы, которые входят в состав диффундирующущего вещества. Во всех остальных случаях индикатором диффузационного перемещения макроколичеств солей могут служить только их анионы.

Основным уравнением диффузии является второй закон Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (2.1)$$

где  $c(x, t)$  – концентрация диффундирующего вещества;  $x$  – ордината;  $t$  – время диффузии;  $D$  – коэффициент диффузии, являющийся основной характеристикой диффузионного процесса. Конкретное решение уравнения зависит от начальных и граничных условий, для которых оно решается.

Закон Фика выведен для гомогенной изотропной среды, причем такой, где диффундирующее вещество может находиться только в одном состоянии. Поскольку почва является сложной многофазной системой, прежде чем применять к диффузии в почвах то или иное решение уравнения (2.1), необходимо обсудить возможность и границы применения самого закона Фика. Даже движение веществ, не взаимодействующих с твердой фазой почвы, усложняется по сравнению с движением в чистом растворе из-за того, что жидкая фаза занимает лишь часть общего объема системы и имеет весьма сложную геометрическую конфигурацию. В еще большей степени это относится к веществам, так или иначе взаимодействующим с твердой фазой.

Процесс диффузии вещества в адсорбирующем пористой среде изучался многими исследователями [30 – 34]. Однако в большинстве случаев они постулировали (в явной или неявной форме) применимость закона Фика для описания этого процесса, а взаимодействие диффундирующего вещества со средой учитывали, беря то или иное выражение для фактического коэффициента диффузии. При этом остается недоказанной законность использования уравнения Фика применительно к диффузии в изучавшихся средах.

В. М. Прохоровым [35, 36] выведено уравнение диффузии вещества в пористой адсорбирующем среде с одной проводящей фазой. Принятые позже исходные положения позволяют в более общем виде и более корректно, чем это было сделано ранее, описать диффузию вещества в многофазной среде [37].

### 2.1.2. Уравнение диффузии в пористой адсорбирующей среде

С точки зрения агрегатного состояния, почва представляет собой среду, состоящую из трех фаз: твердой (почвенные частицы), жидкой (почвенная влага) и газообразной (почвенный воздух). Соотношение количеств этих фаз может меняться в широких пределах даже для одного и того же образца почвы в зависимости от его влажности и плотности.

Концентрация и подвижность ионов, находящихся в растворе вблизи поверхности твердой фазы, иные, чем в объеме раствора. Поэтому целесообразно ту часть почвенного раствора, в пределах которой находится двойной электрической слой, рассматривать как отдельную фазу, которую будем называть поверхностным слоем. При этом все свойства поверхностного слоя, а также концентрацию и подвижность в нем ионов будем считать усредненными по всему объему слоя.

По отношению к движению ионов две фазы (раствор и поверхностный слой) являются проводящими, а две другие (твёрдые частицы и воздух) – непроводящими. Диффузию ионов по поверхности твердой фазы (ее скорость может значительно превосходить скорость диффузии в объеме фазы, как это отмечено для металлов [38]), мы будем относить к поверхностному слою, если она играет сколько-нибудь заметную роль. В отношении адсорбированных ионов будем считать, что та их часть, подвижность которой равна нулю (например, ионы штерновского слоя), относится к непроводящей твердой фазе, а часть, обладающая определен-

ной тангенциальной подвижностью относительно твердой фазы, — к поверхностному слою.

Жидкая фаза в почве образует сложную пространственную сетку, в которой скопления влаги вокруг точек соприкосновения твердых частиц соединяются пленками, окружающими частицы. Если мысленно выделить в почве тонкий цилиндр с поперечным размером, соизмеримым с размером пор, то поперечное сечение жидкой фазы в этом цилиндре будет сильно меняться по длине цилиндра. Поверхностный слой имеет столь же сложное пространственно-геометрическое строение вследствие различного размера почвенных частиц и беспорядочности их расположения.

На основе изложенных выше представлений была построена модель почвы как многофазной пористой среды, и в ней рассмотрен процесс диффузии.

Пусть имеется система, состоящая из  $i$  фаз, в некоторых из которых (раствор и поверхностный слой) вещество может диффундировать. Остальными фазами (твёрдая фаза) вещество может адсорбироваться, но не может в них диффундировать. Присутствие непроводящей и неадсорбирующей фазы (воздух) влияет на диффузию только тем, что она занимает часть общего объема и площади поперечного сечения, уменьшая тем самым долю остальных фаз. Концентрацию диффундирующего вещества в фазах почвы обозначим через  $c_i$ , а коэффициенты диффузии вещества через  $D_i$ . Считаем, что в каждой из фаз, взятой в отдельности, коэффициент диффузии вещества не зависит от концентрации вещества в этой фазе.

Рассмотрение материального баланса элементарного слоя почвы с учетом извилистости диффузионного пути и его неоднородности по сечению [39] приводит к уравнению

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} + U \left( \frac{\partial c_1}{\partial x} \right)^2, \quad (2.2)$$

где

$$D = \frac{\sum_{i=1}^n D_i a_i \beta_i \left( \frac{l_0}{l_i} \right)^2 S_i^{cp} \left( \frac{\partial c_i}{\partial c_1} \right)}{\sum_{i=1}^n a_i \beta_i S_i^{cp} \left( \frac{\partial c_i}{\partial c_1} \right)}, \quad (2.3)$$

$$U = \frac{\sum_{i=1}^n D_i a_i \gamma_i \left( \frac{l_0}{l_i} \right)^2 S_i^{cp} \left( \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \right)}{\sum_{i=1}^n a_i \beta_i S_i^{cp} \left( \frac{\partial c_i}{\partial c_1} \right)}. \quad (2.4)$$

Здесь индекс 1 относится к фазе раствора, индекс  $i$  — к каждой из остальных фаз почвы;  $a_i$  — коэффициенты, учитывающие неоднородность диффузионного пути по сечению;  $(l_0/l_i)^2$  — коэффициенты, учитывающие извилистость диффузионного пути;  $S_i^{cp}$  — среднее объемное содержание  $i$ -й фазы в общем объеме почвы.

При выводе уравнения (2.2) считали, что соблюдаются следующие условия: 1) многофазная среда макроизотропна, т. е. она является одно-

родной при рассмотрении ее в масштабах, значительно превышающих размер частиц, образующих среду; 2) распределение диффундирующего вещества между фазами происходит обратимо; 3) адсорбционное равновесие между фазами в любой плоскости, перпендикулярной к направлению диффузии, устанавливается быстрее, чем происходит сколько-нибудь заметное изменение концентрации вещества в этой плоскости в результате диффузии; 4) коэффициенты диффузии вещества в каждой фазе не зависят от его концентрации. Иных ограничений на процесс диффузии не накладывали. Поэтому уравнение (2.2) справедливо при изотермах адсорбции любого вида. Это обстоятельство связано с наличием второго члена в правой части уравнения, который, в свою очередь, появился вследствие того, что вторые производные ( $\partial^2 c_i / \partial x^2$ ) в общем случае не равны нулю.

Следует сказать, что, хотя коэффициенты диффузии в каждой из фаз не зависят от концентрации, коэффициент  $D$ , обычно рассматриваемый как фактический коэффициент в среде в целом, в общем случае зависит от концентрации, так как от нее зависят производные ( $\partial c_i / \partial x_1$ ).

Таким образом, из уравнения (2.2) следует, что в общем случае диффузия вещества в многофазной среде не подчиняется закону Фика. Поэтому использованию решений уравнения Фика для нахождения коэффициента диффузии вещества в таких средах должна предшествовать проверка применимости уравнения Фика.

Уравнение (2.2) описывает распределение вещества в одной из фаз многофазной среды (в данном случае в 1-й фазе), т. е. в почвенном растворе. Аналогичные уравнения можно записать для диффузии в любой другой фазе. Однако на практике при изучении диффузии обычно измеряют не вещества, содержащиеся в какой-либо одной фазе, а среднее содержание во всех фазах анализируемого слоя среды. В этих случаях следует выразить уравнение через среднюю концентрацию  $P$  вещества в среде:

$$P = \sum_{i=1}^n U_i^{cp} c_i, \quad (2.5)$$

где  $U_i^{cp}$  — объемные доли каждой фазы в среде, в которой происходит диффузия;  $n$  — число фаз в среде. В дальнейшем для определенности будем рассматривать трехфазную среду.

После замены переменных получим уравнение того же вида, что и (2.2), но отличающееся от него выражением для одного из коэффициентов:

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + U_1 \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)^2, \quad (2.6)$$

где

$$U_1 = \frac{1}{F_1} \left( U - \frac{DF_2}{F_1} \right), \quad (2.7)$$

$$F_1 = U_1^{cp} + U_2^{cp} \left( \frac{\partial c_2}{\partial c_1} \right)^{cp} + U_3^{cp} \left( \frac{\partial c_3}{\partial c_1} \right)^{cp}, \quad (2.8)$$

$$F_2 = U_2^{cp} \left( \frac{\partial^2 c_2}{\partial c_1^2} \right)^{cp} + U_3^{cp} \left( \frac{\partial^2 c_3}{\partial c_1^2} \right)^{cp}. \quad (2.9)$$

Выражения для  $D$  и  $U$  заданы равенствами (2.3) и (2.4).

### 2.1.3. Некоторые частные случаи уравнения диффузии

Рассмотрим наиболее важные частные случаи уравнения (2.6).

1. Концентрации диффундирующего вещества в отдельных фазах линейно связаны между собой (линейные изотермы адсорбции). Этот случай, в частности, имеет место, когда диффундирующее вещество содержится в микролитериях или когда рассматривается самодиффузия радиоактивной метки в среде, где отсутствуют макрорадиоактивные концентрации. В этом случае  $(dc_1/\partial c_1)^{cp} = \text{const}$  и  $(dc_2/\partial c_1)^{cp} = 0$ . Тогда  $F_2 = 0$ ,  $U = 0$  и  $U_1 = 0$ , т. е. уравнение (2.6) принимает вид обычного уравнения диффузии

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D \frac{\partial^2 P}{\partial x^2}. \quad (2.10)$$

При этом фактический коэффициент диффузии  $D$  – постоянная величина, так как все величины, входящие в равенство (2.11), не зависят ни от концентрации диффундирующего вещества, ни от координат:

$$D = \frac{D_1 a_1 \left(\frac{l_0}{l_1}\right)^2 S_1^{cp} + D_2 a_2 \left(\frac{l_0}{l_2}\right)^2 S_2^{cp} \left(\frac{\partial c_2}{\partial c_1}\right)^{cp}}{a_1 S_1^{cp} + a_2 S_2^{cp} \left(\frac{\partial c_2}{\partial c_1}\right)^{cp} + a_3 S_3^{cp} \left(\frac{\partial c_3}{\partial c_1}\right)^{cp}}. \quad (2.11)$$

Поскольку случай линейных изотерм единственный, при котором  $D = \text{const}$ , условие линейности изотерм является одним из пяти необходимых и достаточных условий применимости закона Фика и диффузии в многофазных системах. Остальные условия сформулированы выше при обсуждении уравнения (2.2). Для того чтобы было обоснованным применение решений дифференциального уравнения (2.10) с постоянным коэффициентом для описания диффузии в таких многофазных материалах, как почва, грунт, торф, силикагель, бетон, керамика, древесина и т. п., необходимо соблюдение этих условий. И наоборот, если экспериментальная проверка показывает, что распределение диффундирующего вещества по координате или изменение его в данной точке со временем хорошо подчиняются соответствующему решению уравнения (2.10), это свидетельствует о том, что выполняются все пять условий применимости.

2. Адсорбция осуществляется только поверхностным слоем. Изотерма адсорбции линейна. В этом случае  $(dc_3/\partial c_1)^{cp} = 0$ ,  $(dc_2/\partial c_1)^{cp} = \text{const}$  и выражение для фактического коэффициента диффузии приобретает вид

$$D = \frac{D_1 a_1 \left(\frac{l_0}{l_1}\right)^2 S_1^{cp} + D_2 a_2 \left(\frac{l_0}{l_2}\right)^2 S_2^{cp} \left(\frac{\partial c_2}{\partial c_1}\right)^{cp}}{a_1 S_1^{cp} + a_2 S_2^{cp} \left(\frac{\partial c_2}{\partial c_1}\right)^{cp}}. \quad (2.12)$$

3. Повторяется случай 2, но ионы поверхностного слоя имеют столь низкую подвижность, что ее можно пренебречь:  $D_2 = 0$ .

$$D = \frac{D_1 a_1 (l_0/l_1) S_1^{cp}}{a_1 S_1^{cp} + a_2 S_2^{cp} (\partial c_2/\partial c_1)^{cp}}. \quad (2.13)$$

4. Среда является несорбирующей (вещество может находиться и диффундировать только в одной фазе)  $(\partial c_i / \partial x_1)_{\text{cp}} \approx 0$ .

$$D = D_1 (I_0/I_1)^2. \quad (2.14)$$

Обращаем внимание на то, что в последнее выражение не входит величина, характеризующая объемное содержание влаги в почве. Это обстоятельство объясняется следующим. По своему физическому смыслу коэффициент диффузии представляет количество вещества, проходящее через единицу поперечного сечения за единицу времени при градиенте концентрации, равном единице. Если при неизменном градиенте концентрации, относящемся к среде в целом, влажность среды увеличивается в определенное число раз, то тем самым возрастает проводящая площадь поперечного сечения, что должно привести к увеличению количества вещества, проходящего через единицу сечения среды в целом. Однако одновременно в такое же число раз уменьшается и градиент концентрации в поровом растворе в результате разбавления раствора. Оба эти фактора полностью компенсировали бы друг друга, если бы не извилистость диффузионного пути.

Наличие  $\theta$  в выражениях для  $D$ , приведенных в нескольких работах, иногда [40] связано с употреблением  $c$  в тех случаях, где по смыслу должна использоваться  $c_{\text{pr}}$ . Экспериментально найденный для почв коэффициент диффузии несорбирующихся ионов, как показано в нескольких работах [32, 41, 42], линейно зависит от объемной влажности почв. Однако это объясняется, по нашему мнению, линейной зависимостью от влажности коэффициентов извилистости.

## 2.2. Решения уравнения диффузии

Дифференциальное уравнение в частных производных, описывающее диффузионные процессы

$$(\partial c / \partial t) = D (\partial^2 c / \partial x^2), \quad (2.15)$$

имеет различные решения в зависимости от начальных и граничных условий, соответствующих протеканию процесса в конкретных случаях. Величиной, относительно которой решается уравнение диффузии, является обычно концентрация диффундирующего вещества как функция координаты и времени  $c(x, t)$ . Иногда конечный результат решения — количество вещества  $q$ , продиффундированное за фиксированное время дальше определенного расстояния  $l$ . Оно связано с концентрацией простым соотношением

$$q = \int_0^l c(x, t) dx. \quad (2.16)$$

Наконец, изредка уравнение диффузии решают относительно диффузионного потока  $j$ , т. е. Количество вещества, проходящего за единицу времени через единицу площади поперечного сечения:

$$j = -D (\partial c / \partial x). \quad (2.17)$$

Решения уравнения диффузии могут служить одной из трех целей: нахождению коэффициента диффузии радионуклида путем обработки экспериментальных данных; проверка диффузионной природы того или

иного миграционного явления путем сравнения экспериментальных данных с расчетными; прогнозу протекания миграционного явления, имеющего диффузионную природу, с использованием известного коэффициента диффузии. Сводку решений уравнения диффузии (теплопроводности) можно найти в монографиях [7, 38, 43 – 52].

### 2.3. Измерение диффузии ионов в почвах

Для измерения коэффициентов диффузии ионов в почвах и грунтах применяется довольно обширный набор методов, сводка которых содержится в работе [39]. Там же описаны или упомянуты методы измерения коэффициентов диффузии, используемые в других областях науки, но перспективные для изучения диффузии в почвах.

Наиболее распространенные условия диффузионных измерений – диффузия из бесконечно тонкого слоя в бесконечный или полубесконечный образец. Большинство экспериментальных результатов, изложенных в настоящей главе, получено именно в этих условиях методом секционирования образца. При использовании метода автоматически проверяется применимость закона Фика к диффузии данного вещества в данной среде. Методика измерений проста и надежна. Ее описание дано в работах [25, 35, 39, 53 – 57].

### 2.4. Факторы, влияющие на диффузионную подвижность радионуклидов в почве

Факторы, от которых зависят подвижность и связанная с ней скорость миграции радионуклидов в почве в природных условиях, можно разделить на три группы: свойства самого радионуклида, свойства почвы и логодно-климатические условия миграции (рис. 2.1). Рассмотрение последней группы факторов не входило в нашу задачу.

Свойства радионуклидов связаны с их химической формой (или формами) существования, знаком и величиной заряда ионов, способностью к гидролизу, к комплексообразованию, к адсорбции на твердой фазе почвы. Естественно, что радионуклид, входящий в состав малорасторвимых соединений, обладает ничтожной подвижностью по сравнению с находящимися в ионной форме. Поэтому в работе изучалось поведение главным образом ионной формы радионуклидов (в том числе адсорбированных ионов). Подвижность иона в катионообменной среде существенно зависит от знака его заряда. Радионуклиды иода и рутения, находящиеся в виде анионов, а также нейтральных молекул, мигрируют в почвах значительно быстрее, чем радионуклиды-катионы.  $^{3}\text{H}$ , находясь в составе молекул воды, также характеризуется высокой подвижностью в почве. При прочих равных условиях подвижность радионуклида зависит и от величины заряда иона: у нуклидов стронция и бария она выше, чем у нуклидов иттрия, церия и празеодима. Способность иона к комплексообразованию существенно влияет на скорость его миграции, если почва содержит комплексообразователи. К химическим свойствам иона относится и такая особенность, как размер, благоприятствующий внедрению в кристаллическую решетку глинистых минералов почвы, что присуще нуклидам цезия.

В работе основное внимание удалено влиянию свойств почвы. Говоря о миграции ионов в почвах, следует выбрать величину, которая характеризовала бы скорость этого процесса. К такой величине предъявляются

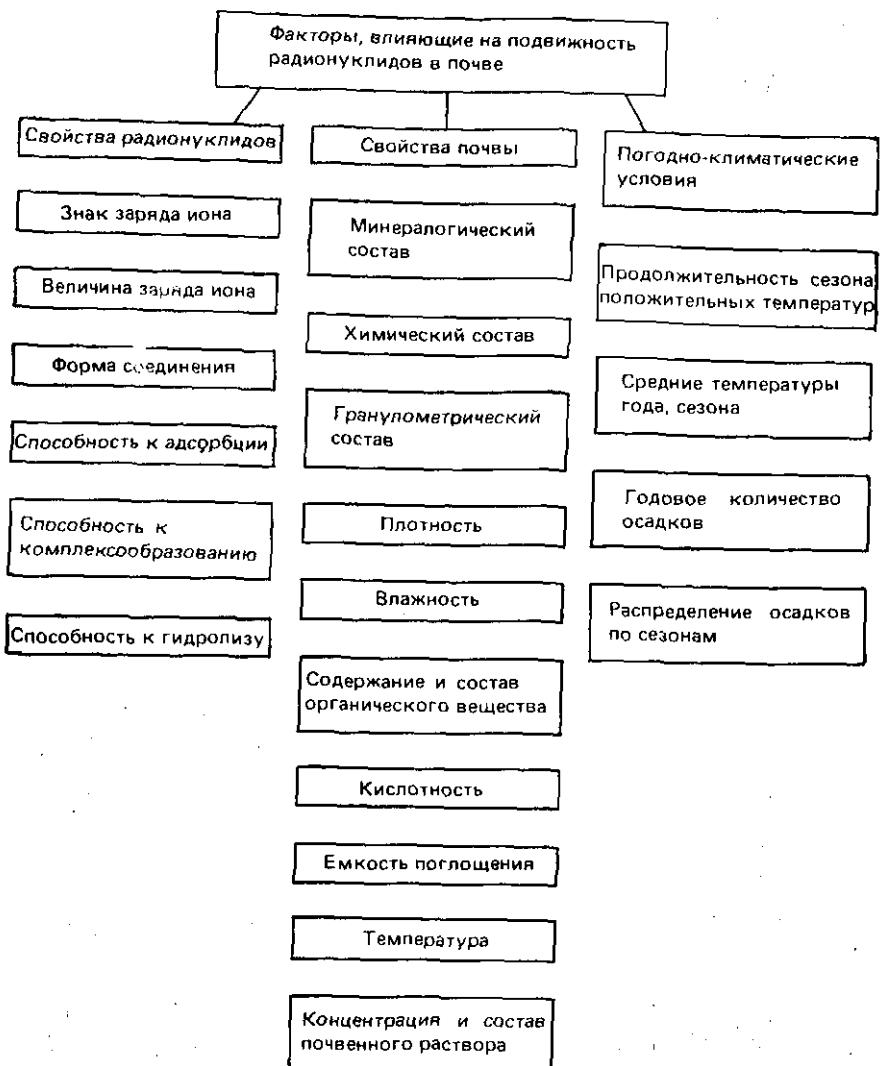


Рис. 2.1. Классификация факторов, влияющих на подвижность радионуклидов

следующие требования: возможность простого экспериментального определения в лабораторных условиях; независимость от выбранной методики измерений и возможность сравнивать результаты, полученные в разных условиях; связь с одним из основных механизмов миграции; возможность ориентировочной оценки на основании данных, относящихся к природным условиям. Этим требованиям удовлетворяет эффективный коэффициент диффузии радионуклида в почве (если диффузия подчиняется закону Фика), которым мы пользуемся дальше в качестве меры эффективной подвижности радионуклида.

Далее изложены результаты экспериментальных работ автора и его сотрудников, касающиеся влияния наиболее существенных свойств почвы на коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . Объектами исследования были 33 почвы, относящиеся к наиболее распространенным почвенным типам СССР.

#### 2.4.1. Величина адсорбции

Связь между адсорбцией и эффективной подвижностью радионуклида можно охарактеризовать схемой, из которой видно, что адсорбция является лишь одним из трех факторов, определяющим подвижность радионуклида в почве. Однако поскольку подвижность адсорбированных ионов значительно меньше, чем свободных, адсорбция может влиять на подвижность сильнее остальных факторов.

Для нахождения зависимости подвижности радиоактивного стронция от адсорбции подвергли статистической обработке экспериментальный материал по 51 образцу почвы, который был использован в разд. 1.3 для нахождения зависимости\* коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  от свойств почвы. С помощью регрессионного анализа искали выражение для  $D$  в четырех вариантах: от одного  $K_d$ ,  $K_d$  и  $W$ ,  $K_d$ ,  $W$  и  $[C]$ ,  $K_d$  и всех остальных изученных свойств почв.

Получены следующие уравнения:

$$D \cdot 10^8 = \frac{6,89}{K_d^{0,15}}, \quad K_{\text{пр}} = 0,191; \quad (2.18)$$

$$D \cdot 10^8 = 38,4 \frac{W^{1,00}}{K_d^{0,36}}, \quad K_{\text{пр}} = 0,455; \quad (2.19)$$

$$D \cdot 10^8 = 78,6 \frac{W^{1,44}}{K_d^{0,28} [C]^{0,48}}, \quad K_{\text{пр}} = 0,553; \quad (2.20)$$

$$D \cdot 10^8 = 672 \frac{W^{1,32} [\text{Ca} + \text{Mg}]^{0,29} S^{0,14}}{K_d^{0,28} \text{pH}^{1,78} [C]^{0,71}}, \quad K_{\text{пр}} = 0,609. \quad (2.21)$$

Результаты статистической обработки подтверждают влияние адсорбции на скорость диффузии радиоактивного стронция. Однако, если не учитывать другие свойства почвы, связь между этими величинами в случае достаточно большого разнообразия взятых для опытов почв оказывается замаскированной. Это проявилось в очень малом коэффициенте предсказания ( $K_{\text{пр}} = 0,191$ ), относящемся к уравнению (2.18), где в качестве влияющего свойства рассматривали только  $K_d$ . Введение поправки на влажность [уравнение (2.19)] более чем вдвое увеличивает коэффициент предсказания. Учет также содержания гумуса доводит его до 0,553. Наконец, введение поправок на все 5 изученных свойств делает его равным 0,609, что в 3 раза превышает исходное значение. Показатели степени  $K_d$  в уравнениях, полученные на материале большого числа почв, невелики. Это свидетельствует о том, что в среднем для разных почв влияние адсорбции на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  выражено сравнительно слабо. Например, изменение коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  в 10 раз изменяет коэффициент диффузии всего в 1,9 раза. Вместе с тем непосредственное определение зависимости коэффициента диффу-

Рис. 2.2. Связь между коэффициентом диффузии и коэффициентом распределения  $^{90}\text{Sr}$ :

1 — дерново-подзолистая почва, раствор  $\text{CaCl}_2$ ; 2 — чернозем, раствор  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$

зии от коэффициента распределения, выполненное на одной и той же почве, увлажняемой солевыми растворами  $\text{CaCl}_2$  различной концентрации, показало более сильную связь этих величин, выражавшуюся уравнением (рис. 2.2)

$$D \cdot 10^8 = 50 / K_d^{0,63}.$$

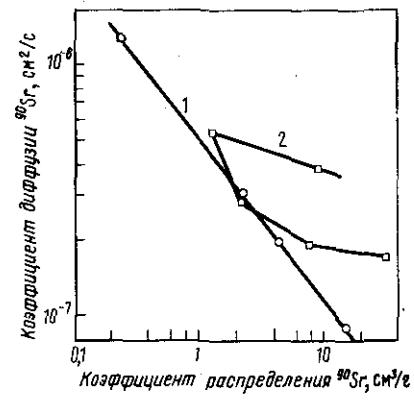
Таким образом, изучение влияния адсорбции на эффективную подвижность  $^{90}\text{Sr}$  в почвах показало, что связь между ними, несомненно, существует, однако выражена она сравнительно слабо, если рассматривать усредненные данные для многих почв.

#### 2.4.2. Влажность почвы

Одним из свойств, существенно влияющих на скорость диффузии ионов в почвах и грунтах, является влажность среды, где происходит диффузия. Влажность одной и той же почвы в естественных условиях может меняться в широких пределах, а с нею изменяется и результирующая скорость диффузии ионов. Действительно, с изменением влажности меняется доля объема, которую занимает раствор в почве, а значит, и площадь поперечного сечения раствора, через которую происходит диффузия. Помимо этого меняется и геометрия расположения почвенной влаги, в частности, соотношение между площадью сечения в узких и широких местах четкообразных почвенных капилляров, а также извилистость диффузионного пути ионов. Наконец, изменение влажности почвы влияет и на структуру двойного слоя, окружающего почвенные частицы, а следовательно, и на ту составляющую общего диффузионного потока, которая обусловлена адсорбированными ионами. Поскольку радиоактивные загрязнения находятся в почве обычно в ионной форме, все сказанное в полной мере относится к радионуклидам — компонентам радиоактивных загрязнений.

Несмотря на важность этого фактора, влияние влажности на диффузию ионов, особенно на диффузию катионов, исследовано сравнительно мало. Отчасти это связано с большой трудоемкостью и длительностью работы по определению коэффициента диффузии в почвах с невысокой влажностью. Наши работы [35, 36, 58] явились первыми, где непосредственно исследовалась зависимость скорости диффузии катионов от влажности почвы. Ниже мы остановимся подробнее на результатах этих работ.

Нами экспериментально изучена зависимость скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{144}\text{Ce}$  от влажности почвы [39]. Объектами исследования в случае  $^{90}\text{Sr}$  были кварцевый песок (размер частиц 0,25 — 0,5 мм), три разновидности дерново-подзолистой почвы, каштановая почва и чернозем. Основные свойства почв изложены в работах [35, 58]. Вы-



(2.22)

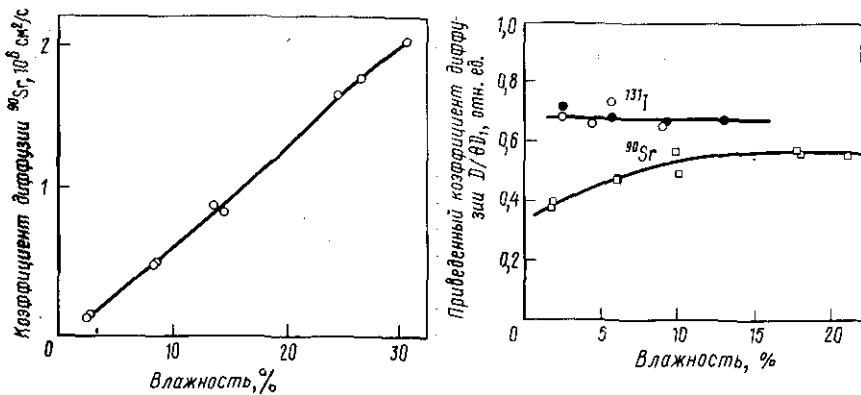


Рис. 2.3. Зависимость коэффициента диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  от объемной влажности для кварцевого песка

Рис. 2.4. Зависимость приведенного коэффициента диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  и  ${}^{131}\text{I}$  от влажности

бранные для работы почвы относятся к различным генетическим типам, охватывающим основные почвенные зоны СССР, и являются характерными для больших территорий Советского Союза.

Коэффициент диффузии измеряли методом посекционного анализа образца после внесения нуклида в бесконечно тонком слое. Влажность почвы задавали в широком диапазоне: от полного насыщения почвы водой до влажности (в одной из почв) воздушно-сухого состояния. Время диффузии в зависимости от влажности и типа почвы составляло от нескольких суток до 4,5 лет.

На рис. 2.3 видно, что зависимость коэффициента диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  от влажности для кварцевого песка очень близка к линейной.

У кварцевого песка способность адсорбировать катионы выражена чрезвычайно слабо, однако, несмотря на малую величину, адсорбция ионов  $\text{Sr}^{2+}$  на частицах кварцевого песка все же имеет место. На это указывает сравнение скоростей диффузии ионов  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{I}^-$ , измеренных для того же объекта [59] (рис. 2.4).

Зависимость коэффициента диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  от объемной влажности для 7 образцов почв представлена на рис. 2.5. Прежде всего, обращает на себя внимание тот факт, что коэффициенты диффузии в почве в 10 – 100 раз меньше, чем в песке с той же влажностью, и в 30 – 600 раз меньше, чем в воде. В том диапазоне влажности, который обычно характерен для естественных условий, коэффициент диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  примерно равен  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{s}$ . Влажность почвы сильно влияет на скорость диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$ , вызывая для одной и той же почвы изменение коэффициента диффузии в 10 раз и более.

Характер зависимости коэффициента диффузии от влажности в целом сходен для различных почв. При малой влажности (до 10 – 15 об.%) зависимость выражена слабее и, если аппроксимировать ее на этом участке прямой линией, соответствует  $(0,7 - 1,5) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{s}$  на 1% изменения объемной влажности. При влажности, близкой к полному насыщению почвы водой, наклон составляет около  $(0,6 - 2) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{s}$  на 1%, т. е. примерно в 10 раз больше, чем при малых влажностях. В области проме-

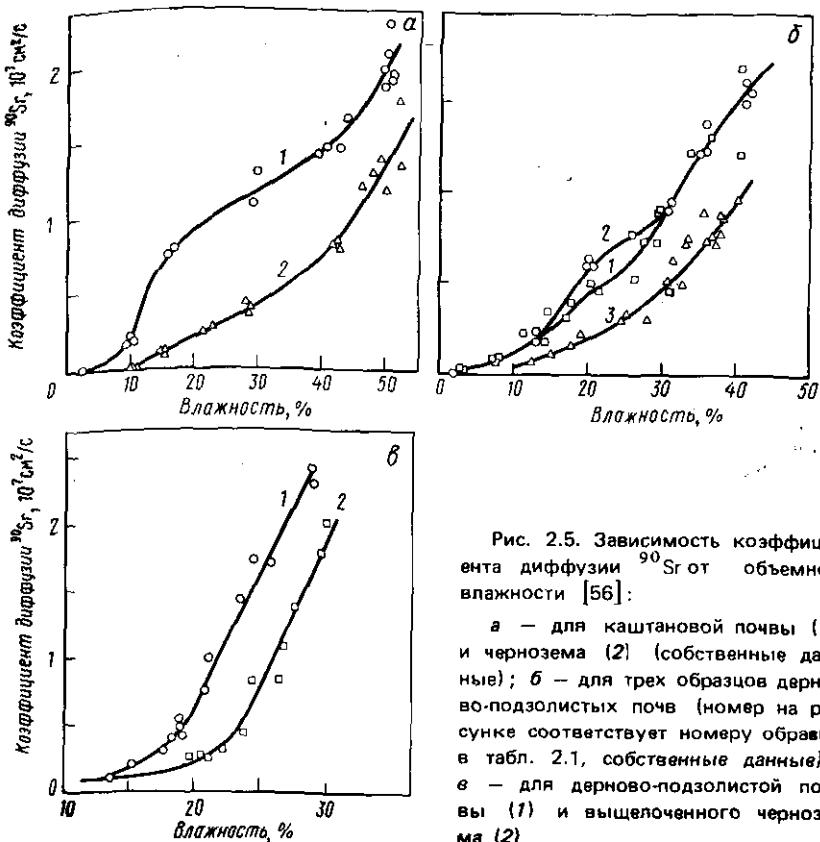


Рис. 2.5. Зависимость коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  от объемной влажности [56]:  
 а – для каштановой почвы (1) и чернозема (2) (собственные данные); б – для трех образцов дерново-подзолистых почв (номер на рисунке соответствует номеру образца в табл. 2.1, собственные данные); в – для дерново-подзолистой почвы (1) и выщелоченного чернозема (2)

жуточных значений влажности у некоторых почв наблюдается точка перегиба, сильнее всего выраженная у каштановой почвы (см. рис. 2.5). Кривые для других почв возрастают плавно.

Несмотря на общее сходство характера зависимости коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  от влажности, кривые для различных почв, даже относящиеся к одному генетическому типу, сильно различаются коэффициентом диффузии  $^{90}\text{Sr}$  при одной и той же влажности, что обусловлено влиянием других свойств почв. Совместное влияние различных почвенных свойств, включая влажность, изучалось нами методами многомерной математической статистики и описано в разд. 2.6.

Таким образом, была изучена в широком диапазоне влажностей зависимость скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$  от влажности для песка и пяти образцов почв, относящихся к распространенным типам. Несмотря на общее сходство формы, кривые для различных почв сильно различаются по коэффициентам диффузии при одной и той же влажности. Для одной и той же почвы влажность существенно влияет на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . В диапазоне влажности, характерном для естественных условий, коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  равен примерно  $10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Характер кривой зависимости коэффициентов диффузии катионов от влажности может не иметь непосредственной связи с водно-физическими свойствами почвы.

### 2.4.3. Концентрация и состав почвенного раствора

Концентрация и состав почвенного раствора различных почв весьма разнообразны. В состав почвенного раствора входят  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_2^-$ . В большинстве незасоленных почв концентрация почвенного раствора около 0,1 – 1 г/л, или 0,01 – 0,1 н. В почвах засушливых районов при отсутствии или недостатке орошения концентрация почвенного раствора достигает десятков и сотен граммов на литр. Концентрация и состав почвенного раствора для одних и тех же почв являются довольно лабильными; в течение сезона суммарная концентрация солей и концентрация отдельных ионов могут изменяться в 10 раз и более [60, 61].

Вопрос о влиянии концентрации и состава раствора на подвижность радионуклидов в почвах исследован слабо. Ньюболд и Уолтер [62] показали, что внесение удобрений (некоторые компоненты которых находились в малорастворимой форме) привело к возрастанию скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . Также увеличило скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  добавление к почвам хлоридов и нитратов  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в количестве 2 мг-экв/100 г почвы [63]. В этих работах изучали влияние солевых добавок при внесении их в одной дозе. Различные концентрации раствора  $\text{NaCl}$  влияют на самодиффузию  $\text{Na}^+$  в монтмориллоните [64, 65]. Таким образом, в интервале 0,001 – 0,1 М коэффициент диффузии возрастает. Аналогичное возрастание обнаружено для  $^{86}\text{Rb}$  в почве со смешанным раствором  $\text{RbCl} + \text{CaCl}_2$  [66]. Не было, однако, сведений об изменении подвижности радиоактивного стронция в широком интервале концентраций, хотя эти сведения представляли, кроме теоретического, определенный практический интерес в связи с возможным естественным или искусственным (например, при сбросе промышленных сточных вод) засолении почвы.

Нами была изучена подвижность  $^{90}\text{Sr}$  в почвах при изменении концентрации почвенного раствора в широких пределах. В качестве объектов исследования взяли дерново-подзолистую почву, увлажненную раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  или  $\text{CaCl}_2$ , и чернозем, увлажненный смешанным раствором  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (обе соли взяты в примерно равных нормальных концентрациях). Первая система была в известной степени модельной и имитировала засоление почвы с малой емкостью поглощения раствором с преобладанием двухвалентных катионов, т. е. жесткие условия засоления. Вторая система включала в себя почву с большой емкостью поглощения и высоким содержанием гумуса, обладающую более значительной буферностью, чем дерново-подзолистая почва. Засоляющий раствор был близок по ионному составу к естественным растворам. В целом обе системы давали представление о различии влияния концентрации раствора на подвижность  $^{90}\text{Sr}$  в разных почвах.

Была измерена эффективная электрохимическая подвижность  $^{90}\text{Sr}$  (точнее, скорость движения при напряженности электрического поля 1 В/см) в дерново-подзолистой почве, насыщенной раствором  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  различных концентраций (0 – 47 н.). Подвижность  $^{90}\text{Sr}$  увеличивалась по мере возрастания концентрации до 1 н. (рис. 2.6); при этой концентрации она в 18 раз превышала подвижность в почве, насыщенной водой. Переход к 47 н. раствору практически не изменял подвижности.

Аналогичный результат получен при измерении коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в дерново-подзолистой почве, увлажненной растворами  $\text{CaCl}_2$  от  $3,5 \cdot 10^{-3}$  до 8,5 н. (рис. 2.7). Здесь скорость диффузии также возрастала вплоть до концентрации равновесного почвенного раствора 0,6 н.; при переходе же к концентрации 6,6 н. она практически не изменилась.

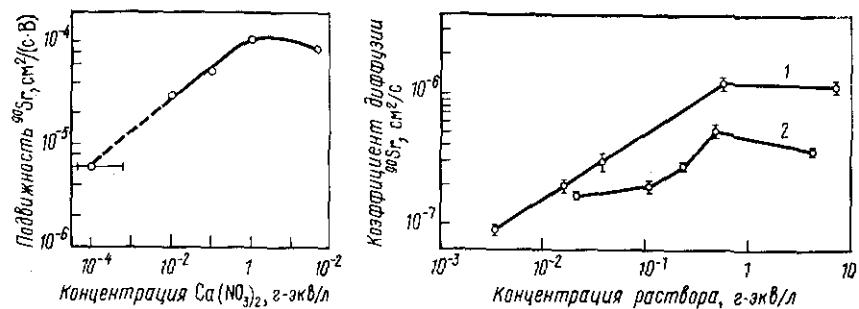


Рис. 2.6. Зависимость подвижности  $^{90}\text{Sr}$  в дерново-подзолистой почве от концентрации  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  [67]

Рис. 2.7. Зависимость коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в дерново-подзолистой почве от концентрации  $\text{CaCl}_2$  (1) и в черноземе от концентрации  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  (2) [25]

Коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  увеличился в интервале  $3,5 \cdot 10^{-3} - 0,58$  н. в 14 раз, достигнув  $1,2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , что характерно для кварцевого песка, почти не сорбирующего  $^{90}\text{Sr}$ .

В черноземе с раствором  $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  зависимость была сходной, хотя и выраженной несколько слабее. Здесь коэффициент диффузии увеличивался до концентрации около 0,5 н. и возрос по сравнению с исходной почвой всего в 4,5 раза, причем максимальный  $D$  был примерно в 2 раза меньше, чем в дерново-подзолистой почве. Увеличение концентрации равновесного раствора до 4,3 н. привело к небольшому (но достоверному) снижению коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$ .

Таким образом, при возрастании концентраций почвенного раствора от  $10^{-3} - 10^{-2}$  н., или  $< 1$  г/л (характерных для незасоленных почв), до 0,5 – 0,6 н., или 30 – 40 г/л, что соответствует содержанию солей в почве 1 – 2%, коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  увеличивается в 5 – 14 раз (большее значение относится к малосорбирующими почвам), достигая  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Дальнейшее возрастание концентрации названного раствора не оказывается на коэффициенте диффузии или несколько уменьшает его.

#### 2.4.4. Кислотность почвы

В зависимости от минералогического состава и состава обменных катионов, содержания гумуса, активности микроорганизмов и других факторов pH почвенного раствора у разных почв может быть различным: для большинства почв  $\text{pH} = 3,5 \div 9$ . При этом некоторые типы почв (например, подзолистые и дерново-подзолистые), распространенные на территории СССР, обладают кислой реакцией, неблагоприятной для сельскохозяйственных растений. Почвы с повышенной кислотностью занимают свыше 40 млн. га из 210 млн. га пахотных земель страны. Для нейтрализации почву подвергают известкованию, внося  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CaCO}_3$ . Представлялось важным выяснить влияние известкования как одного из самых распространенных производственных приемов и связанного с ним изменения кислотности почвы на эффективную подвижность  $^{90}\text{Sr}$ . В литературе имелись сведения о том, что известкование способно уменьшить поступление  $^{90}\text{Sr}$  в растения из кислых почв в 1,5 – 3 раза [68 – 74]. Однако оставалось неясным, сопровождается ли это явление сниже-

нием химической подвижности радионуклидов или оно обусловлено чисто физиологической реакцией растения на повышение pH и концентрации Ca.

Литературные данные о влиянии известкования на подвижность радионуклидов ограничивались работой [75], где было показано, что возрастание pH почвы от 4,5 до 7 приводит к уменьшению коэффициента диффузии  $^{65}\text{Zn}$  в трех различных по гранулометрическому составу почвах. Большое количество данных имеется о влиянии известкования на сорбцию микроколичеств  $\text{Sr}^{2+}$  [76 – 79]. Добавление к почве CaO,  $\text{Ca(OH)}_2$  или  $\text{Sr(OH)}_2$  вызывает увеличение адсорбции Sr при pH вплоть до 6 – 7. Однако изменение адсорбции радионуклида не является единственным следствием известкования.

Внесение в почву окиси, гидроокиси или карбоната Ca может влиять на скорость диффузии в ней  $^{90}\text{Sr}$  вследствие действия нескольких факторов. Во-первых, при известковании происходит нейтрализация ионов  $\text{H}^+$  в почвенном растворе и замена адсорбированных ионов  $\text{H}^+$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$ . Соответствующие уравнения реакций (для CaO) будут



где  $\text{PH}_2$  и  $\text{PCa}$  обозначают адсорбированные состояния ионов. Увеличение емкости поглощения почвы вследствие повышения pH, а также меньшая энергия адсорбции  $\text{Ca}^{2+}$  по сравнению с  $\text{H}^+$  приводят к возрастанию адсорбции  $^{90}\text{Sr}$  почвой.

Во-вторых, вследствие того же различия в энергии адсорбции ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  диффузия адсорбированных ионов в  $\text{Sr}^{2+}$ - и Ca-формах почвы идет быстрее, чем в H-форме. Поэтому постепенная замена в двойном слое ионов  $\text{H}^+$  на  $\text{Ca}^{2+}$  приводит к увеличению коэффициента диффузии адсорбированных ионов  $D_2$  в уравнении (2.11).

В-третьих, известкование начиная с некоторой дозы вызывает увеличение суммарной концентрации катионов в почвенном растворе, что, как показано в этом разделе, при прочих неизменных условиях приводит к уменьшению адсорбции  $^{90}\text{Sr}$ .

Таким образом, действие первого фактора должно приводить к уменьшению эффективного коэффициента диффузии, а действие второго и третьего – к его увеличению. Предстояло выяснить области преобладающего действия каждого фактора при известковании кислых почв.

В качестве объектов исследования были взяты естественная дерново-подзолистая почва (pH водной вытяжки 4,2), в которую вносили  $\text{CaCO}_3$  [80], и искусственно приготовленная H-форма дерново-подзолистой почвы (pH = 3,3), которую известковали CaO [81]. Первый объект имитировал производственную обработку почвы, второй – позволил изучить влияние pH в более широком диапазоне.

В образцы почв вносили различные количества CaO или  $\text{CaCO}_3$  и после полного протекания реакции нейтрализации (что обеспечивалось тщательным перемешиванием и выдерживанием во влажном состоянии в течение 1,5 месяцев) измеряли коэффициенты диффузии и распределения  $^{90}\text{Sr}$  и некоторые агрехимические свойства.

На рис. 2.8 показаны кривые зависимости pH водной вытяжки от внешнего количества CaO и  $\text{CaCO}_3$ , соответствующие кривым титрования почв. Они сходны между собой и аналогичны полученным ранее [17] кривым буферности почв. Зависимости же коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  от pH водной вытяжки (рис. 2.9) носят несколько различный харак-

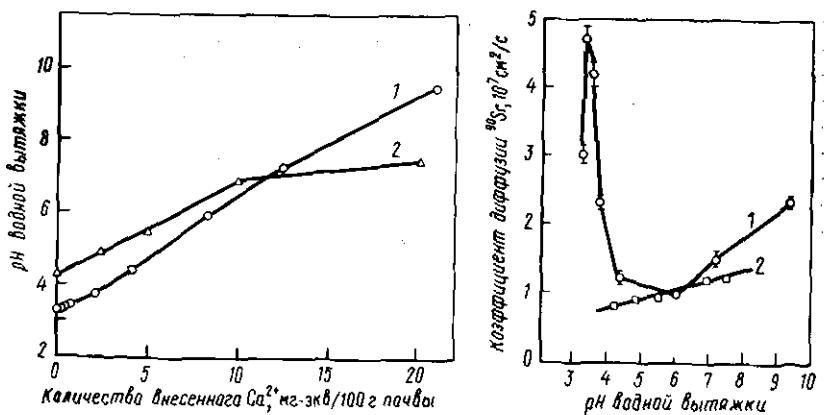


Рис. 2.8. Зависимость pH водной почвенной вытяжки от внесенного количества  $\text{Ca}^{2+}$ :

1 – H-форма почвы и  $\text{CaO}$ ; 2 – естественная почва и  $\text{CaCO}_3$

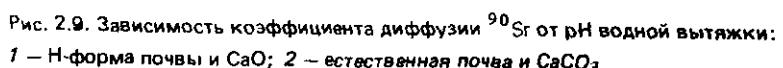


Рис. 2.9. Зависимость коэффициента диффузии  $\text{Sr}^{90}$  от pH водной вытяжки:

1 – H-форма почвы и  $\text{CaO}$ ; 2 – естественная почва и  $\text{CaCO}_3$

тер: если  $D$  для естественной почвы с  $\text{CaCO}_3$  монотонно и очень полого возрастает с ростом pH, то в случае H-формы с  $\text{CaO}$  изменение  $D$  выражено гораздо сильнее, а сама кривая 1 имеет экстремумы. Поскольку кривая 1 охватывает более широкий интервал pH и имеет более общий характер, удобнее иллюстрировать ход изменения скорости диффузии  $\text{Sr}^{90}$  на ее примере.

Прибавление к исходной H-форме почвы доз  $\text{CaO}$  от 0,42 до 8,4 мг·экв/100 г (pH = 6,0) привело к уменьшению подвижности  $\text{Sr}^{90}$ . Внесение извести вызвало изменение катионного состава почвенного раствора: концентрация  $\text{H}^+$  снизилась, а концентрация  $\text{Ca}^{2+}$  в водной вытяжке возросла. Из-за гораздо более низкой подвижности  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе по сравнению с  $\text{H}^+$  удельная электропроводность вытяжки снижалась и прошла через минимум при дозе  $\text{CaO}$  4,2 мг·экв/100 г (pH = 4,4). Одновременно с изменением состава раствора изменился и состав поглощенных катионов: обменная кислотность почвы снизилась, а содержание обменного  $\text{Ca}$  возросло. Изменения в составе почвенного раствора и в составе обменных катионов оказывают противоположное действие на эффективную скорость диффузии  $\text{Sr}^{90}$ . Поскольку она в этой области уменьшается, действие первого фактора, приводящее к увеличению адсорбции  $\text{Sr}^{90}$ , превосходит действие второго, связанного с изменением подвижности адсорбированных ионов. Влияние третьего фактора здесь практически не оказывается из-за малой суммарной концентрации почвенного раствора.

В интервале доз 8,4 – 21 мг·экв/100 г (pH = 6,0 – 9,5), когда коэффициент диффузии  $\text{Sr}^{90}$  увеличивался, практически вся емкость поглощения почвы была занята ионами  $\text{Ca}^{2+}$ . В почвенном растворе концентрация  $\text{H}^+$  также пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией  $\text{Ca}^{2+}$ . Как и в исходном состоянии, почва по существу снова представляла собой моногидратную форму, только на этот раз Ca-форму. Поэтому дальнейшее внесение  $\text{CaO}$  не могло изменить катионного состава раствора или поглощающего комплекса, а лишь увеличивало концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  в почвенном

растворе, что проявилось в существенном росте электропроводности и содержания  $\text{Ca}^{2+}$  в водной вытяжке. В этом интервале доз главное влияние оказывал третий фактор.

Естественные почвы отличаются от Н-формы наличием в почвенном растворе и в поглощенном состоянии наряду с ионами  $\text{H}^+$  также ионов  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  и  $\text{Na}^+$ . Поэтому можно было ожидать, что влияние известкования на адсорбцию  $^{90}\text{Sr}$  (первый фактор) в естественных почвах будет выражено слабее. Этому же способствует замена  $\text{CaO}$  на менее щелочной  $\text{CaCO}_3$ . В этих условиях действие двух других факторов, способствующих увеличению подвижности  $^{90}\text{Sr}$ , проявляется, начиная с меньших значений pH, чем в случае Н-формы, известковой  $\text{CaO}$ . Действительно, на кривой 2 (см. рис. 2.9), относящейся к естественной почве с  $\text{CaCO}_3$ , увеличение коэффициента диффузии наблюдалось, начиная уже с первой же дозы ( $\text{pH} = 4,2$ ), т. е. нисходящий участок на кривой вообще отсутствовал.

Сопутствующие измерения подтвердили преобладающую роль второго и третьего факторов. Найденные по уравнению (2.12) коэффициенты диффузии адсорбированного  $\text{Sr}^{2+}$  увеличивались по мере известкования почвы и связанного с этим изменения состава обменных катионов в пользу преобладания в нем  $\text{Ca}$ . Одновременно возрастала концентрация почвенного раствора. Суммарный эффект привел к тому, что увеличение коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  почти в 3 раза, наблюдавшееся до  $\text{pH} = 5,5$ , не вызвало уменьшения коэффициента диффузии. Это еще раз показало, что связь между адсорбцией и подвижностью ионов в общем случае не однозначна.

Таким образом, влияние известкования на подвижность  $^{90}\text{Sr}$  в почве довольно сложно. Необходимо, однако, отметить, что в диапазоне, в котором pH изменяется при известковании в естественных условиях ( $\text{pH} = 4 \div 7$ ), изменение коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  невелико и не превышает 1,5 – 2 раз. Поскольку рассмотренные выше системы – достаточно представительные, эту оценку можно распространить и на другие случаи известкования кислых почв. Максимальное снижение подвижности  $^{90}\text{Sr}$  примерно совпадает с максимальным уменьшением его поступления в растения, поэтому можно говорить о том, что оба явления, если и не имеют причинно-следственной связи, то во всяком случае происходят симбатно.

Вопрос о влиянии кислотности почв на подвижность шире, чем изучение влияния известкования. Важно знать, как сказывается природная кислотность почвы как одно из ее сравнительно стабильных свойств на скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . Исследование влияния pH совместно с другими свойствами, проведенное на материале большого числа естественных почв методами математической статистики, описано в разд. 2.6.

#### 2.4.5. Температура

В течение сроков миграции, измеряемых месяцами и годами, температура почвы испытывает значительные колебания, которые особенно велики в верхних слоях, где достигают десятков градусов [82]. Различен температурный режим почв, лежащих в разных климатических поясах, а также слоев одной и той же почвы, находящихся на разной глубине. Теоретические соображения и литературные данные говорят о заметном влиянии температуры на подвижность ионов в почвах. Целью данного раздела работы было экспериментальное изучение температурной зависимости коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в типичных почвах в широком интервале температур.

Для гомогенной среды (раствор, идеальная кристаллическая решетка), где все диффундирующие ионы находятся в одинаковом состоянии и отличаются лишь энергией, температурная зависимость коэффициента диффузии описывается уравнением Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (2.25)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель (численно равный коэффициенту диффузии при отсутствии энергетического барьера для диффундирующих ионов);  $E$  — энергия активации;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура.

В случае гетерогенной среды зависимость в принципе должна быть более сложной, так как энергии активации ионов, находящихся в разных фазах среды, различны. Кроме того, изменение температуры влияет на равновесие между отдельными фазами. Наконец, под влиянием температуры может изменяться геометрическая структура жидкой и газообразной фаз среды, что приведет к изменению извилистости и неоднородности диффузионного пути, от которых также зависит коэффициент диффузии в многофазной среде. В выражении для коэффициента диффузии в двухфазной среде [см. уравнение (2.12)] температура влияет едва ли не на каждую из входящих в него величин.

Поэтому для почв температурная зависимость в координатах  $\lg D - 1/T$  (линейная, если описывается уравнением Аррениуса) может не выражаться прямой линией, а значит, не иметь постоянной для всех температур энергии активации. Тем не менее при обсуждении температурного хода коэффициента диффузии и электропроводности почв и грунтов широко пользуются энергией активации. Это связано, в частности, с простым видом уравнения (2.25) и легкостью нахождения энергии активации по экспериментальным данным. Использование или нахождение энергии активации при изучении движения ионов в многофазной среде означает, по сути дела, аппроксимацию температурной зависимости уравнением (2.25). При этом чем более узок рассматриваемый интервал температур, тем более законна такая аппроксимация.

В работе [39] приведена сводка литературных данных по энергии активации ионов в глинах. Такие сведения имелись в основном для ионов щелочных металлов. Для сравнения в таблицу включены энергии активации для молекул воды в глинах, а также для ионов в воде. Процесс перемещения одновалентных ионов в воде характеризуется энергией активации 3,4 — 4,2 ккал/моль, которая возрастает в ряду  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$  по мере увеличения радиуса гидратированного иона. Для самодиффузии молекул воды энергия активации составляет 4,6 ккал/моль. Для иона  $\text{Sr}^{2+}$  в бесконечно разбавленном растворе в интервале 0 — 25°С энергия активации, рассчитанная из данных по электропроводности, равна 4,9 ккал/моль [80]. Диффузия или самодиффузия ионов в пастах из глины характеризуется, как правило, более высокой, чем для воды, энергией активации 4,0 — 10,5 ккал/моль, хотя, по-видимому, это не всегда так. Для молекул воды, например, в Na- и K-бентоните энергия активации (4,0 ккал/моль) меньше, чем в воде.

Литературные данные относительно скорости диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  при различных температурах ранее ограничивались двумя температурными точками и не позволяли судить о характере зависимости [55, 83]. А. С. Фрид [80] под руководством автора изучил в широком интервале положительных температур скорость диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  в двух почвах и каолине. Для

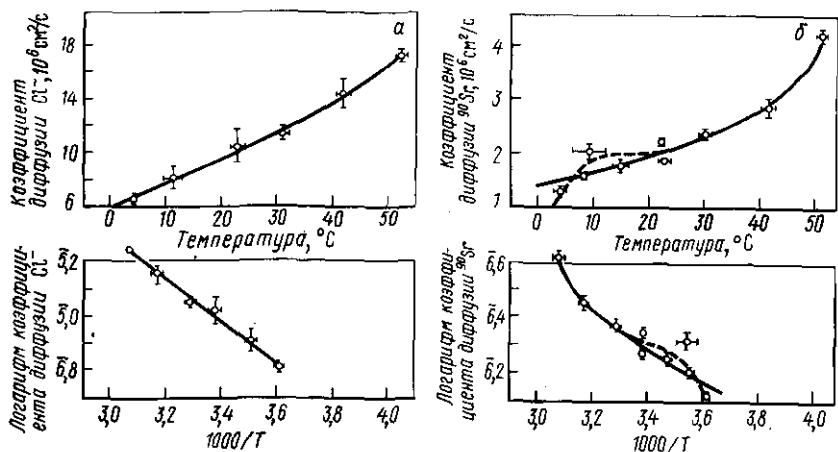


Рис. 2.10. Температурная зависимость коэффициента диффузии  $^{36}\text{Cl}$  (а) при  $\theta = 0,59$  и  $^{90}\text{Sr}$  (б) при  $\theta = 0,57$  в каолине

сравнения была также получена температурная зависимость в интервале 4 – 51°С коэффициента диффузии в каолине несорбирующегося иона  $\text{Cl}^-$ , меченного  $^{36}\text{Cl}$  (рис. 2.10, а). В координатах  $\lg D - 1/T$  она хорошо выражается прямой линией, наклон которой соответствует энергии активации  $3,8 \pm 0,3$  ккал/моль. Это значение довольно близко к энергии активации  $\text{Cl}^-$  в растворе ( $4,1 - 4,7$  ккал/моль), рассчитанной из данных по электропроводности [84], хотя и меньше ее. Можно заключить поэтому, что изменение с температурой геометрической структуры почвенного раствора или отсутствует, или таково, что делает температурную зависимость коэффициента диффузии более слабой. Иначе говоря, неоднородность по сечению и извилистость диффузионного пути с ростом температуры несколько увеличиваются.

Температурная зависимость скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в каолине отклоняется от линейной (рис. 2.10, б), хотя и не настолько, чтобы лишить возможности найти среднюю эффективную энергию активации, которая оказалась приблизительно равной 3,7 ккал/моль. Это заметно меньше, чем энергия активации диффузии ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в воде. По-видимому, в случае каолина энергетический барьер, который необходимо преодолеть иону при диффузии, для адсорбированных ионов ниже, чем для ионов порового раствора.

Температурная зависимость для чернозема в дерново-подзолистой почве (рис. 2.11), если рассматривать ее во всем изученном интервале температур, явно не подчиняется уравнению Аррениуса. Более того, обе зависимости обнаруживают аномалии, выражаяющиеся в том, что в некотором интервале температур (18 – 23°С для чернозема и 33 – 51°С для дерново-подзолистой почвы) коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  уменьшается с ростом температуры.

Этот эффект, ранее в литературе не отмеченный, получает истолкование, если обратиться к данным по температурной зависимости адсорбции ионов глинистыми минералами и ионообменными смолами. Изучая сорбцию Са монтмориллонитом, Ходжсон и др. [85] обнаружили ее значительное возрастание в интервале температур 19 – 55°С. Лал и др. [86]

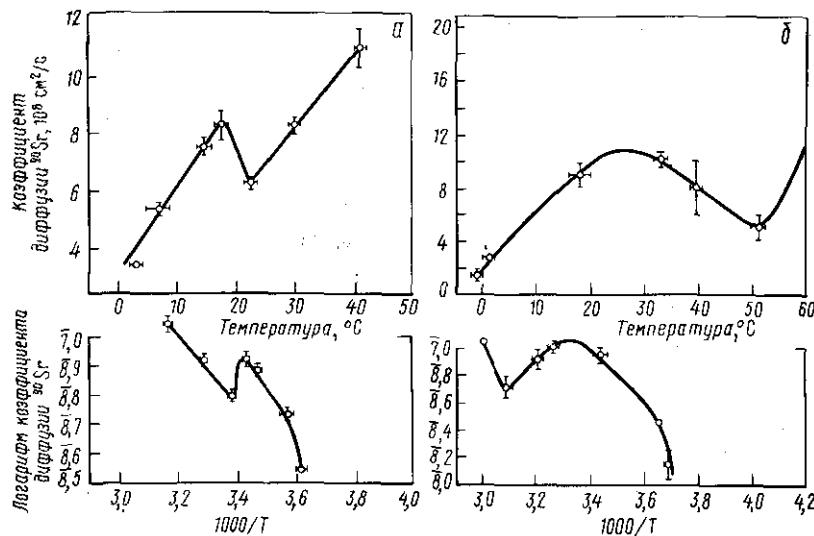


Рис. 2.11. Температурная зависимость коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в черноземе (а) при  $\theta = 0,32$  и в дерново-подзолистой почве (б) при  $\theta = 0,37$

при изучении поглощения Си почвами при температурах  $20 - 40^\circ\text{C}$  установили возрастание адсорбции Си с температурой. Подобное явление наблюдалось и в случае адсорбции органических красителей (кристаллического фиолетового и малахитового зеленого) [87]. Катионообменная емкость почв (исследования проводились с почвами, образовавшимися на вулканических пеплах), а также каолинитовых и монтмориллонитовых глин при  $10 - 20^\circ\text{C}$  ниже, чем при  $50 - 60^\circ\text{C}$  [88]. При этом для почв отмечалось различие в 2 – 3 раза. А. А. Крылова и др. [89] наблюдали увеличение сорбции  $\text{Mg}^{2+}$  на смоле КУ-2 по мере роста температуры от 0 до  $60^\circ\text{C}$ . Коста и Байстрочки [90], исследовавшие температурную зависимость адсорбции  $\text{Ca}^{2+}$  Н-формой сильнокислотного катионита в интервале  $0 - 92^\circ\text{C}$ , обнаружили на фоне общего возрастания адсорбции с температурой два минимума – при  $18$  и  $32^\circ\text{C}$ . Все эти результаты экспериментально показывают возможность увеличения адсорбции с ростом температуры, что является наиболее вероятной причиной наблюдавшегося нами аномального хода коэффициента диффузии.

Наибольший практический интерес представляет область температур от  $-2$  до  $18 - 20^\circ\text{C}$ . Почвы с такой среднегодовой температурой занимают основную часть территории СССР [82]. Этот же интервал характерен для средней температуры большинства почв в сезон положительных температур, когда главным образом происходит миграция радионуклидов. В области ниже  $18^\circ\text{C}$  температурный ход не обнаружил аномалий, поэтому при обобщении данных по зависимости коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  от температуры в этой области воспользовались уравнением (2.25), которое в данном случае можно рассматривать как полуэмпирическое. В обработку включили восемь точек, относящихся к температуре  $18^\circ\text{C}$  и ниже (см. рис. 2.11), а также восемь точек (две температуры), полученных Л. И. Гедеоновым с сотр. [56]. Обработку проводили с помощью машинной программы корреляционного и регрессионного анализа, приме-

нявшейся нами и в других случаях (см. разд. 2.4.1 и 2.6). Чтобы исключить влияние всех других факторов, кроме температуры, и сделать сопоставимыми данные, относящиеся к разным почвам, в искомое уравнение множественной регрессии включили также семь других свойств почвы: объемную влажность  $\theta$ , емкость поглощения  $S$ , рН водной суспензии, содержание органического углерода [C], количество глины [ $\Gamma_{\text{г}}$ ], содержание обменного Са [Ca], сумму обменных Са и Mg [Ca + Mg]. Полученное уравнение имело вид

$$D = D_0 \exp(-9200/RT), \quad (2.26)$$

где

$$D_0 = 2,06 \frac{\theta^{0,102} [\text{Ca} + \text{Mg}]^{0,859} S^{0,371} [\Gamma_{\text{г}}]^{0,290}}{[\text{C}]^{1,973} [\text{Ca}]^{0,438} \text{pH}^{0,863}}.$$

Коэффициент корреляции между фактическими и вычисленными по уравнению (2.26)  $D$  (коэффициент предсказания) очень высок (0,946).

Полученная средняя энергия активации 9,2 ккал/моль близка к ранее полученному значению 11 ккал/моль [83]. Энергия активации дает возможность судить о том, наблюдается ли при замерзании почвы скачок диффузионной подвижности  $^{90}\text{Sr}$ . Для этого по данным, полученным Е. И. Беловой и др. [55], взяв за исходную точку коэффициент диффузии при  $10^{\circ}\text{C}$ , рассчитали коэффициент диффузии при  $-4^{\circ}\text{C}$  по формуле, вытекающей из уравнения

$$D_{-4} = D_{10} \exp \left[ \frac{9200}{R} \left( \frac{1}{283} - \frac{1}{269} \right) \right] = 0,428 D_{10} \quad (2.27)$$

(здесь индексы при  $D$  обозначают температуру, к которой относится  $D$ ), и сравнили его с непосредственно измеренным. Отношение рассчитанного и определенного экспериментального  $D$  дало кратность изменения, обусловленную одним лишь фазовым переходом почвенной влаги в твердое состояние. Это отношение для 24 почвенных образцов, принадлежащих к 6 типам почвы (дерново-подзолистая, серая лесная, чернозем выщелоченный, солонь луговая, солончак, торфянисто-болотная), лежало в пределах от 2 до 14 со средним значением  $5 \pm 1$ .

Пользуясь средней энергией активации, можно также оценить, какую погрешность в определение коэффициента диффузии вносят колебания температуры в течение времени измерения. Расчет показал, что изменение температуры на  $1^{\circ}$  вызывает отклонение в коэффициенте диффузии 5%, изменение на  $2^{\circ}$  — 9%, изменение на  $3^{\circ}$  — 17%. При разности в температуре  $10^{\circ}$  отношение коэффициентов диффузии составляет 0,57, а при разности  $20^{\circ}$  — 0,33.

Таким образом, изучение температурной зависимости коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почвах показало неприменимость уравнения Аррениуса в широком диапазоне температур. В обеих изученных почвах наблюдали аномальное снижение коэффициента диффузии с ростом температуры в некотором температурном интервале. Данные, относящиеся к практически наиболее важной области  $0 - 18^{\circ}$ , были аппроксимированы уравнением Аррениуса и дали среднюю энергию активации 9,2 ккал/моль. Промерзание почвы приводит к снижению коэффициента диффузии в среднем в 5 раз в результате одного лишь изменения фазового состояния почвенной влаги.

#### 2.4.6. Содержание и состав почвенного органического вещества

Несмотря на небольшое по сравнению с общей массой почвы содержание почвенного органического вещества, оно оказывает существенное влияние на взаимодействие радионуклидов с почвой и на их подвижность в ней. Наличие в почве органического вещества сказывается на миграции радионуклидов благодаря трем его свойствам: способности адсорбировать радионуклиды (посредством ионного обмена, поверхностной адсорбции, образования нерастворимых комплексных соединений, совместной коагуляции), способности к образованию растворимых комплексных соединений и способности экранировать поверхность минеральных частиц.

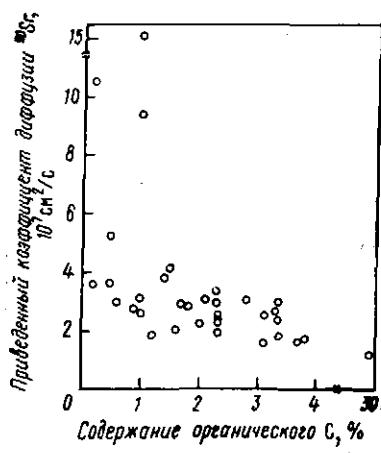
Наличие нескольких механизмов взаимодействия ионов с почвенным органическим веществом и сложный состав последнего делают вопрос о влиянии почвенного органического состава на скорость миграции радионуклидов заслуживающим детального изучения. В литературе содержатся сведения о том, что гумус увеличивает прочность адсорбции  $^{90}\text{Sr}$  почвой [1, 91 – 93]. В работе [9], посвященной исследованию поглотительных свойств гуминовых кислот, показано, что они обладают емкостью поглощения по отношению к  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ , составляющей от десятков до сотен мг-экв/100 г. Такая емкость поглощения способствует снижению подвижности радионуклидов этих элементов в присутствии гуминовых кислот. Вместе с тем другие компоненты гумуса, в частности полисахариды и фульвокислоты, образующие растворимые комплексные соединения со  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  [10, 94, 95], могут увеличивать результирующую подвижность радионуклидов в почве.

Однако имевшиеся в литературе сведения относились почти исключительно к адсорбции радионуклидов или их формам связи с почвенным органическим веществом. Нами впервые было изучено влияние содержания различных компонентов почвенного органического вещества на подвижность  $^{90}\text{Sr}$  в модельных почвенных системах [96, 97].

Одна из целей этого раздела работы заключалась в выяснении характера влияния гуминовых кислот как наиболее сорбирующего компонента гумуса на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . Другой задачей было установление различий между влиянием гуминовых кислот и фульвокислот как основных групп активного с физико-химической точки зрения почвенного органического вещества. Наконец, было желательно хотя бы ориентировочно оценить влияние на подвижность  $^{90}\text{Sr}$  различия в естественном содержании гумуса в разных типах почв.

Общая тенденция влияния почвенного органического вещества на подвижность  $^{90}\text{Sr}$  показана на рис. 2.12, где нанесены точки, соответствующие коэффициенту диффузии, приведенному по влажности почвы  $D/\theta$ , в зависимости от содержания органического углерода для 34 почв.

Рис. 2.12. Связь между величиной  $D/\theta$  и содержанием органического углерода в почвах



Возрастание количества углерода вызывает в целом снижение подвижности  $^{90}\text{Sr}$ , однако влияние этого фактора маскируется другими свойствами, обусловливающими, в частности, наличие сильно выпадающих точек.

**Методика.** Чтобы избежать действия всех других факторов, кроме содержания и состава гумуса, для опытов использовали две исходные среды: тонкий кварцевый песок и "сожженную" почву, в которые вносили гумусовые вещества. Тонкий кварцевый песок с основной фракцией 0,25 – 0,5 мм путем виброизмельчения доводили до состояния пудры с удельной поверхностью  $2,1 \text{ м}^2/\text{г}$ . "Сожженную" почву (удельная поверхность 90 – 100  $\text{м}^2/\text{г}$ ) приготовляли из курского легкоглинистого чернозема путем сжигания природного органического вещества с помощью пергидроля. Содержание углерода в "сожженной" почве составляло 2,41% (до сжигания 3,90%), емкость обмена – 24,8 мг-экв/100 г, pH водной суспензии – 5,6. Гуминовые кислоты и фульвокислоты, примененные в работе, выделяли из того же курского чернозема, из которого готовили "сожженную" почву. Кроме самих гуминовых кислот и фульвокислот в опытах использовали их аммониевые соли.

Кварцевому песку с внесенным в него органическим веществом придавали объемную влажность 35%, а "сожженной" почве – 44%. Влажный песок или почву помещали в диффузионные колонки, куда вносили по 2 – 10 мкКи  $^{90}\text{Sr}$  и выдерживали в герметично закрытом виде 1 – 4 недели, после чего извлекали из колонки, разделяя на отдельные секции. После измерения влажности и активности каждой секции вычисляли коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . В табл. 2.1 приведены усредненные коэффициенты диффузии и средняя квадратическая погрешность его определения.

**Обсуждение результатов.** Влияние добавок гумусовых веществ на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почве показано на рис. 2.13 и в табл. 2.1. В курском черноземе, из которого была получена "сожженная" почва, при той же объемной влажности коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  равен около

Таблица 2.1

Изменение скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почве в зависимости от количества и вида добавленного гумуса

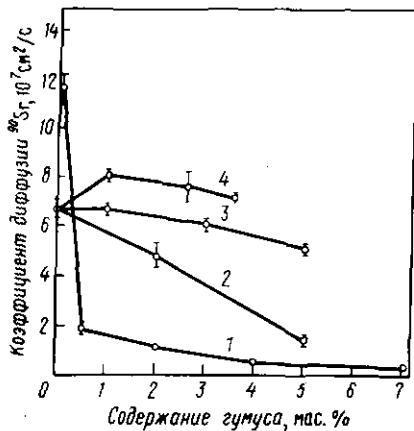
Субстрат	Номер почвы	Вид добавленного гумуса*	Количество добавленного гумуса, мас. %	$D, 10^7 \text{ см}^2/\text{с}$
Кварцевый песок	1	–	0	$11,7 \pm 0,6$
"Сожженная" почва	2	NH <sub>4</sub> -г.к. типа 1	5	0,4
		–	0	$6,7 \pm 0,3$
		NH <sub>4</sub> -г.к. типа 1	5	$2,5 \pm 0,2$
		NH <sub>4</sub> -г.к. типа 2	5	$1,34 \pm 0,14$
		H-г.к. типа 2	5	$5,05 \pm 0,14$
То же	3	H-ф.к.	3,5	7,1
		NH <sub>4</sub> -ф.к.	3,5	$5,8 \pm 0,2$
		NH <sub>4</sub> -г.к.	3,5	3,0

\* NH<sub>4</sub>-г.к. и NH<sub>4</sub>-ф.к. – аммониевые соли гуминовых кислот и фульвокислот соответственно.

\*\* H-г.к. и H-ф.к. – гуминовые кислоты и фульвокислоты соответственно.

Рис. 2.13. Зависимость коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почве от количества и вида добавленного гумуса:

1 — кварцевый песок и аммониевая соль гуминовой кислоты типа 1; 2 — "сожженная" почва и аммониевая соль гуминовой кислоты типа 2; 3 — "сожженная" почва и гуминовая кислота типа 2; 4 — "сожженная" почва и фульвокислота



$1 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Сжигание органического вещества, хотя и неполное, приводит к повышению  $D$  до  $6,7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Это непосредственно доказывает, что природное органическое вещество данной почвы сильно замедляет диффузию  $^{90}\text{Sr}$ .

Добавление уже 0,5%  $\text{NH}_4$ -солей гуминовых кислот типа 1 в кварцевый песок снижает скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  более чем в 6 раз (см. рис. 2.13, кривая 1). Дальнейшее внесение этих солей также приводит к уменьшению  $D$ , но уже более постепенному. В то же время добавление 5% этих же солей в "сожженную" почву снижает скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  лишь в  $\sim 7$  раза (см. табл. 2.1). Объяснение этого результата связано с различием в "удельной поверхности минеральной части твердой фазы среды". Гумусовые вещества, находящиеся в почве, адсорбируются на поверхности почвенных минералов, покрывая ее частично или полностью (при относительно высоком содержании гумуса) [98, 99]. В результате этого часть минеральной поверхности оказывается экранированной от ионов полимолекулярным слоем гумусовых веществ. Так как гумусовые вещества сами способны взаимодействовать с ионами, то величина и прочность адсорбции ионов, а также их подвижность в среде, содержащей гумус, иные, чем в такой же среде, лишенной гумуса [100]. При этом одно и то же количество гумуса будет экранировать тем более значительную долю минеральной поверхности, чем меньше удельная поверхность среды, что и наблюдалось на опыте (см. рис. 2.13).

При достаточно больших количествах гумуса в леске (см. рис. 2.13, кривая 1) подвижность  $^{90}\text{Sr}$  практически перестает зависеть от содержания гумуса. По-видимому, это означает, что минеральная поверхность при этом полностью экранирована гумусовыми веществами, и диффузия ионов  $\text{Sr}^{2+}$  связана в основном с их миграцией от одной органической молекулы к другой.

Наличие в "сожженной" почве значительной по площади неэкранированной поверхности с имеющимися на ней дополнительными адсорбционными местами приводит не к уменьшению, а к увеличению подвижности ионов  $\text{Sr}^{2+}$  по сравнению со средой, где дополнительной поверхности нет. Это видно из табл. 2.1, когда при одинаковом содержании и составе гумуса (5%  $\text{NH}_4$ -соли гуминовых кислот типа 1) подвижность ионов гораздо больше в среде, содержащей дополнительную минеральную поверхность ("сожженная" почва), чем в кварцевом песке, где такой

поверхности нет. Наличие на ней большого числа адсорбционных мест (на которых прочность адсорбции меньше, чем на поверхности, покрытой гуминовыми кислотами) создает ионам добавочные возможности для миграции путем перехода с одного адсорбционного места на другое, что приводит к более высокой фактической подвижности ионов.

$\text{NH}_4$ -Соли фульвокислот в отличие от солей гуминовых кислот почти не снижают  $D$  для  $^{90}\text{Sr}$  в "сожженной" почве (см. табл. 2.1). Одна из причин этого – существование солей фульвокислот с адсорбированным на них  $^{90}\text{Sr}$  в почвенном растворе в виде золя. Соли гуминовых кислот образуют в этих условиях гели из-за присутствия двухвалентных катионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), которых во взятой для опытов почве содержится довольно много.

Сами гуминовые кислоты и фульвокислоты значительно меньше влияют на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$ , чем их  $\text{NH}_4$ -соли (см. рис. 2.13, кривые 3 и 4). Фульвокислоты при малых концентрациях даже слегка увеличивают скорость диффузии. Такое отличие действия гуминовых и фульвокислот от влияния их солей согласуется с данными Р. Винклера и Е. Лейбнитца [9], которые нашли, что проскок катионов  $\text{Cs}$ ,  $\text{Sr}$  и  $\text{Ce}$  из колонки, заполненной гумусом, происходит значительно раньше в случае Н-формы гуминовой кислоты, чем в случае Са-формы. Наши данные показывают также различия в действии гуминовых кислот и фульвокислот, которые аналогичны различиям в действии их аммонийных солей.

В результате проведенных экспериментов предоставилась возможность оценить, насколько может различаться скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в разных почвах только вследствие различий в содержании органического вещества.

Содержание в почвах органического вещества колеблется от 1 – 2% в сероземах до 10 – 12% в мощных черноземах. При этом соотношение количества гуминовых и фульвокислот различно в разных типах почв. Рассмотрим крайние случаи содержания и состава гумуса. В качестве максимального значения коэффициента диффузии примем значение, относящееся к сожженной почве, содержащей 1% фульвокислот, в качестве минимального – значение для кварцевого песка, содержащего 12% гуминовых кислот. Коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$  для этих случаев различаются в 74 раза. Это соответствует максимально возможному различию в подвижности, имеющему причиной различие в содержании и составе гумуса.

Фактически влияние органического вещества почвы на скорость диффузии меньше, хотя все же значительно. Конкретными примерами могут служить данные о том, что сжигание органического вещества чернозема (первоначальное содержание 6,8%) увеличило  $D$  в 6,7 раза, а прибавление 5% аммонийных солей гуминовых кислот в "сожженную" почву уменьшило  $D$  в 5 раз. Для подзолистых почв характерно содержание органического вещества от 2 до 6%. Изменение содержания солей гуминовых кислот в кварцевом песке (часто представляющем основной минерал в подзолистых почвах) от 2 до 6% изменяет  $D$  в 3,8 раза. Таким образом, полученные данные показывают, что различия в подвижности в разных типах почв в значительной степени определяются различиями в содержании и составе органического вещества.

#### 2.4.7. Вклад адсорбированных ионов в диффузию $^{90}\text{Sr}$ в почвах

Как показано в разд. 1.3, значительная часть ионов во влажных почвах находится в адсорбированном состоянии на частицах твердой фазы почвы. При этом адсорбированные ионы (к ним относят ионы, находящиеся в

штерновском слое и в диффузной части двойного слоя, окружающего частицы) в среднем сохраняют определенную подвижность. Поэтому в почве кроме потока, обусловленного ионами, находящимися в поровом растворе, всегда имеет место поток, обусловленный адсорбированными ионами. Хотя подвижность адсорбированных ионов обычно меньше подвижности ионов в растворе, поток адсорбированных ионов может быть значительным, если основная часть ионов находится в адсорбированном состоянии, поскольку меньшая подвижность адсорбированных ионов часто с избытком компенсируется их большим количеством. Представлялось полезным наряду с измерением коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почвах оценить вклад адсорбированных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в суммарный диффузионный поток.

Нужно подчеркнуть, что сам факт значительного участия адсорбированных катионов в диффузионном перемещении солей в почвах и грунтах можно считать экспериментально доказанным [30, 31, 101]. В этой связи нельзя согласиться с выводом Ная с соавт. [102, 103] о практическом отсутствии такого участия в случае самодиффузии  $\text{Sr}^{2+}$  в почве.

На основании выражения ( $D = D_{\text{своб}} + D_{\text{адс}}$ ) для эффективного коэффициента диффузии микроколичеств веществ в почве рассчитали вклад адсорбированных ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в общий диффузионный поток  $^{90}\text{Sr}$ , образованный как адсорбированными ионами, так и ионами почвенного раствора. Для 32 из 35 изученных почв, относящихся к различным почвенным типам, вклад был больше 50%, для 29 – больше 70%, для 14 – больше 90%.

Таким образом, в большинстве почв (за исключением нескольких малосорбирующих) суммарный диффузионный поток был обусловлен главным образом адсорбированными ионами  $\text{Sr}^{2+}$ . Это становится понятным, если учесть, что 80 – 97% общего количества  $^{90}\text{Sr}$  в почве находится в адсорбированном состоянии. Коэффициенты диффузии адсорбированного  $\text{Sr}^{2+}$  (точнее, его произведения на коэффициент извилистости) лежали в пределах  $(2 - 46) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ , что составляет от 0,3 до 8% соответствующих коэффициентов диффузии в растворе.

## 2.5. Сравнение скоростей диффузии различных радионуклидов

В течение долгого времени вторым после  $^{90}\text{Sr}$  радионуклидом по вниманию, которое уделялось ему, был  $^{137}\text{Cs}$ . В воде скорость диффузии ионов  $\text{Cs}^+$  приблизительно в 3 раза выше, чем ионов  $\text{Sr}^{2+}$  [104]. Низкая подвижность микроколичеств  $\text{Cs}$  в почвах связана со специфической адсорбцией, которая происходит при их взаимодействии с кристаллической решеткой многих глинистых минералов.

Представлялось интересным сравнить скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в некоторых изученных почвах со скоростью диффузии  $^{137}\text{Cs}$ . С этой целью были поставлены опыты по измерению коэффициента диффузии  $^{137}\text{Cs}$  в трех почвах: в черноземе и двух разновидностях дерново-подзолистой почвы. Кроме того, провели опыты по диффузии в дерново-подзолистой почве  $^{144}\text{Ce}$ , о чём в литературе сведений не имелось.

$^{137}\text{Cs}$  диффундирует во всех взятых почвах с заметной скоростью, так что глубина проникновения этого радионуклида сравнима с глубиной проникновения  $^{90}\text{Sr}$ . Однако в случае двух почв из трех (чернозем и дерново-подзолистая) диффузионное распределение радионуклида по длине колонки не удовлетворяло тому решению уравнения Фика, которое соответствует условиям опыта. В результате определить коэффициент диффузии не представлялось возможным. Причиной отклонения от

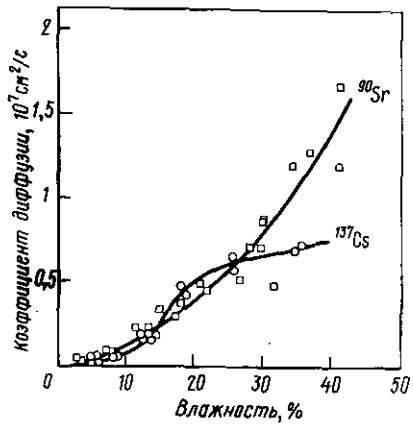


Рис. 2.14. Зависимость коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  от объемной влажности почвы

нормального диффузионного распределения, несомненно, является наличие специфической адсорбции  $^{137}\text{Cs}$ , приводящей к нарушению одного или нескольких из условий применимости закона Фика, сформулированных в разд. 2.1.

В одной из дерново-подзолистых почв диффузия происходила в соответствии с общей закономерностью, что позволило найти коэффициенты

диффузии. В значительном интервале влажностей  $^{137}\text{Cs}$  диффундирует с той же скоростью, что и  $^{90}\text{Sr}$  (рис. 2.14). Сам по себе факт возможности миграции  $^{137}\text{Cs}$  со скоростью, не уступающей  $^{90}\text{Sr}$ , был достаточно неожиданным, так как показал, что существуют почвы, где подвижность  $^{137}\text{Cs}$  сравнима с мобильностью  $^{90}\text{Sr}$ . Результаты этих опытов были опубликованы в 1963 г. [53]. Впоследствии было обнаружено аномально высокое поступление  $^{137}\text{Cs}$  из почвы в сельскохозяйственные растения в некоторых районах с преобладанием дерново-подзолистых почв, сформировавшихся на аллювиальных отложениях [105, 106] и во многом сходных с использованной нами почвой.

Полученные экспериментальные данные позволяют подсчитать долю участия адсорбированного  $^{137}\text{Cs}$  в общем потоке аналогично тому, как это сделано в разд. 2.4.7. Эта доля превышает 98 – 99%, тогда как в случае  $^{90}\text{Sr}$  в той же почве она находится в пределах 33 – 94%. Оценка подвижности адсорбированного  $^{137}\text{Cs}$  дала величину около 0,3% от подвижности  $\text{Cs}^+$  в растворе. Для  $^{90}\text{Sr}$  в той же почве средняя для всех влажностей подвижность адсорбированных ионов составляла 1,4%. Однако коэффициенты диффузии адсорбированных радионуклидов были в среднем примерно равны.

В той же дерново-подзолистой почве при различных влажностях была измерена скорость диффузии еще одного важного радионуклида –  $^{144}\text{Ce}$  [107]. Коэффициент диффузии  $^{144}\text{Ce}$  даже при влажности почвы  $> 20\%$  объема был равен около  $10^{-9} \text{ см}^2/\text{s}$ , что в 40 – 50 раз меньше коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$ .

Большинство исследователей, изучавших поведение  $^{144}\text{Ce}$  в природных условиях, отмечают его более низкую, чем у  $^{90}\text{Sr}$ , подвижность. Однако имеются сведения [13, 14, 108] и о том, что в некоторых почвах  $^{144}\text{Ce}$  способен передвигаться приблизительно с той же скоростью, что и  $^{90}\text{Sr}$ .

Разнообразие почв, с точки зрения скорости миграции в них радионуклидов, демонстрируют также данные работы [109] относительно скорости диффузии в шести почвах  $^{65}\text{Zn}$ , тоже являющегося компонентом радиоактивных загрязнений (он образуется при нейтронной активации некоторых конструкционных материалов). При одной и той же влажности (13 об. %) коэффициенты диффузии  $^{65}\text{Zn}$  в разных почвах составляли приблизительно от  $10^{-11}$  до  $10^{-8} \text{ см}^2/\text{s}$ . При высокой влажности (39 и 45 об. %) различия в скорости диффузии были меньше, однако и

здесь скорости различались в 100 раз. Столь высоких различий при одинаковой влажности в случае  $^{90}\text{Sr}$  никем не наблюдалось.

Эти примеры показывают, что ряды, в которые иногда располагают радионуклиды по закономерно изменяющейся скорости миграции в почвах или глинах, не имеют универсального характера. Порядок расположения радионуклидов в таких рядах может претерпевать существенные изменения при переходе от одних сред к другим из-за проявления особенностей этих сред. Приведем несколько таких рядов.

1. Самодиффузия ионов в пастах из моноионных форм бентонита [110]: внесение в виде гидроокиси —  $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ ; внесение в виде хлорида —  $\text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} >> \text{Ce}^{3+}, \text{Y}^{3+}$ .
2. Диффузия ионов в пастах из Li-, Na- и K-форм бентонита [111]:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cs}^+$ .
3. Диффузия ионов в ионообменных смолах или в воде [111]:  $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{SO}_4^{2-} > \text{Ca}^{2+}$ .
4. Диффузия радионуклидов в дерново-подзолистой почве (наши данные):  $^{90}\text{Sr} \geqslant ^{137}\text{Cs} > ^{144}\text{Ce}$ .
5. Миграция радионуклидов в горно-луговых почвах в природных условиях [112]:  $^{90}\text{Sr} > ^{106}\text{Ru}, ^{125}\text{Sb} > ^{137}\text{Cs} > ^{144}\text{Ce}$ .
6. Миграция радионуклидов в 11 почвах (усредненные данные) в природных условиях [113]:  $^{90}\text{Sr} > ^{106}\text{Ru} > ^{137}\text{Cs} > ^{144}\text{Ce}$ .
7. Миграция радионуклидов в природных условиях [108]: дерново-подзолистая и Серая лесная почвы —  $^{144}\text{Ce} > ^{90}\text{Sr}$ ; солод луговая —  $^{144}\text{Ce} \approx ^{90}\text{Sr}$ ; чернозем —  $^{90}\text{Sr} > ^{144}\text{Ce}$ .
8. Миграция радионуклидов в природных условиях (обработка данных разных авторов) [13]:  $^{90}\text{Sr} \approx ^{137}\text{Cs} \approx ^{144}\text{Ce} \approx ^{106}\text{Ru}$ .

## 2.6. Изучение совместного влияния различных свойств почвы на скорость диффузии $^{90}\text{Sr}$

Как показано выше, на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  влияют многие свойства почвы. Результаты, полученные при изучении влияния отдельных свойств, нельзя использовать для предсказания коэффициента диффузии в тех почвах, где он еще не измерялся, так как зависимость от каждого свойства достаточно индивидуальна для каждой почвы. Сочетание же свойств в почвах разных типов, видов и разновидностей может быть различным, поэтому необходимо было найти способ оценки влияния на скорость диффузии некоторой совокупности свойств, по которым можно было бы прогнозировать коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . Эта задача решалась методами многомерной математической статистики.

В качестве свойств, влияние которых изучалось нами, были взяты влажность, емкость поглощения, сумма обменных Ca и Mg, содержание органического углерода и глины, pH водной вытяжки и температура. Эти величины определялись для всех образцов почв, для которых измеряли коэффициент диффузии; практически их определяют по стандартным методикам [114, 115].

Свойства почв находились в следующих пределах:  
объемная влажность  $\theta = 0,014 \div 0,610$ , волях объема (среднее 0,274);  
емкость поглощения  $S = 6,3 \div 119$  мг-экв/100 г (среднее 25,5 мг-экв/100 г);  
сумма обменных Ca и Mg [ $\text{Ca} + \text{Mg}$ ] =  $2,6 \div 119$  мг-экв/100 г (среднее 21,1 мг-экв/100 г);

содержание обменного Ca [Ca] = 0,8 ÷ 68,5 мг-экв/100 г (среднее 17,3 мг-экв/100 г);  
 содержание органического углерода [C] = 0,04 ÷ 29,9% (среднее 2,9%);  
 содержание глины [Гл] = 3,9 ÷ 60,7% (среднее 29,8%);  
 pH водной вытяжки 4,0 – 8,5 (среднее 6,5);  
 температура от –2 до 18° (среднее 15°);  
 коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$   $D = 2 \cdot 10^{-10} \div 1,3 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с (среднее  $7,7 \cdot 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с).

Общее число значений коэффициента диффузии, взятых для обработки, было равно 170. Каждое из них представляло среднее из 3 – 6 параллельных измерений или близких точек. Наряду с нашими данными сюда были включены данные для двух образцов почвы, полученные Л. И. Гедеоновым с сотр. [56], о влиянии влажности и температуры.

Уравнение множественной регрессии, связывающее  $D$  со свойствами почв,

$$D = a_0 A_1^{a_1} A_2^{a_2} A_3^{a_3} \dots \exp(-E/RT), \quad (2.28)$$

после логарифмирования приобретало вид

$$\lg D = \lg a_0 + a_1 \lg A_1 + a_2 \lg A_2 + a_3 \lg A_3 + \dots -0,434 E/RT, \quad (2.29)$$

где  $A_i$  – свойства,  $a_i$  – численные коэффициенты,  $T$  – абсолютная температура.

Процедура статистической обработки была аналогична той, которую использовали при обработке данных по коэффициенту распределения  $^{90}\text{Sr}$  (разд. 1.3): находили полные коэффициенты корреляции  $\lg D$  с  $\lg A_i$  и  $1/T$ ; исключив влияние наиболее тесно связанного свойства, находили частные коэффициенты корреляции  $\lg D$  с оставшимися  $\lg A_i$ ; вновь исключали влияние следующего свойства и т. д. Для каждого этапа расчета строили соответствующее уравнение множественной регрессии.

Среди полных коэффициентов корреляции наиболее тесную связь со скоростью диффузии обнаружила влажность ( $r = 0,782$ ), далее следовало содержание органического углерода ( $r = -0,195$ ), влияние остальных свойств было недостоверным. Для данного объема выборки граница достоверности коэффициента корреляции при пороге вероятности 95% равна 0,15; при пороге вероятности 99% она равна 0,20 [29]. После исключения влияния влажности наиболее значимым свойством стала емкость поглощения, а в число значимых, кроме содержания углерода, вошли также сумма обменных Ca и Mg, обратная температура и содержание глины. Это показало, что влияние многих свойств маскировалось влиянием влажности почвы.

В результате обработки установлено, что свойства почв по убывающей степени достоверности их независимого влияния на  $D$  можно расположить в ряд: влажность > емкость поглощения > сумма обменных Ca и Mg > pH > температура > содержание углерода. Каждому этапу нахождения частных коэффициентов корреляции соответствует свое уравнение регрессии, которое можно охарактеризовать коэффициентом предсказания  $K_{\text{пр}}$ . Коэффициент предсказания показывает, насколько близки значения  $D$ , вычисленные по данному уравнению, к фактическим:

$$D \cdot 10^7 = 4,33 \theta^{1,61}, \quad K_{\text{пр}} = 0,782; \quad (2.30)$$

$$D \cdot 10^7 = 18,0 \frac{\theta^{1,70}}{S^{0,426}}, \quad K_{\text{пр}} = 0,810; \quad (2.31)$$

$$D \cdot 10^7 = 16,2 \frac{\theta^{1,67} [\text{Ca} + \text{Mg}]^{0,738}}{S^{1,11}}, K_{\text{пр}} = 0,828; \quad (2.32)$$

$$D \cdot 10^7 = 186 \frac{\theta^{1,67} [\text{Ca} + \text{Mg}]^{1,02}}{S^{1,35} \text{pH}^{1,50}}, K_{\text{пр}} = 0,839; \quad (2.33)$$

$$D \cdot 10^7 = 7,40 \cdot 10^4 \frac{\theta^{1,69} [\text{Ca} + \text{Mg}]^{0,969}}{S^{1,27} \text{pH}^{1,62}} e^{-\frac{3100}{RT}}, K_{\text{пр}} = 0,843; \quad (2.34)$$

$$D \cdot 10^7 = 5,55 \cdot 10^5 \frac{\theta^{1,67} [\text{Ca} + \text{Mg}]^{0,889}}{S^{1,13} \text{pH}^{1,82} [\text{C}]^{0,140}} e^{-\frac{4200}{RT}}, K_{\text{пр}} = 0,848. \quad (2.35)$$

В последнее уравнение вошли все независимые значимые свойства почвы. Оно является итогом статистической обработки экспериментальных данных по коэффициенту диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$ . Добавление в уравнение свойств, оказавшихся незначимыми (содержание глины и обменного Ca), практически не улучшает качества предсказания ( $K_{\text{пр}} = 0,849$ ).

Уравнение (2.35), а также предыдущие уравнения могут быть использованы для оценки скорости диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  в тех почвах, свойства которых известны и где соответствующие экспериментальные измерения не проводились.

В уравнении (2.35) средняя эффективная энергия активации 4,2 ккал/моль сильно отличается от средней энергии активации 9,2 ккал/моль, полученной непосредственно из опытов по измерению температурной зависимости коэффициента диффузии (см. подразд. 2.4.5). Наиболее вероятная причина различия заключается в более широком наборе почв (170 точек). Данные по температурной зависимости обрабатывали на материале 16 точек, относящихся к двум почвенным типам: дерново-подзолистой почве и выщелоченному чернозему. Поэтому если уравнение (2.35) используется для оценки скорости диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  в этих типах почв, более правомерна брать энергию активации 9,2 ккал/моль, в остальных же случаях – 4,2 ккал/моль. Наличие двух разных энергий активации учтено ниже.

Выбранная форма уравнения (2.28) дает возможность упростить нахождение коэффициента диффузии  $D$  для почвы с известными свойствами путем сравнения их со свойствами условной "эталонной почвы". Действительно, из (2.35) можно получить выражение

$$D/D_{\text{эт}} = b_1 b_2 b_3 b_4 b_5 b_6, \quad (2.36)$$

где

$$b_1 = \left( \frac{\theta}{\theta_{\text{эт}}} \right)^{1,67}, \quad b_2 = \left( \frac{[\text{Ca} + \text{Mg}]}{[\text{Ca} + \text{Mg}]_{\text{эт}}} \right)^{0,89}, \quad b_3 = \left( \frac{S}{S_{\text{эт}}} \right)^{-1,13},$$

$$b_4 = \left( \frac{\text{pH}}{\text{pH}_{\text{эт}}} \right)^{-1,82}; \quad b_5 = \left( \frac{[\text{C}]}{[\text{C}]_{\text{эт}}} \right)^{-0,14}, \quad b_6 = \exp \left[ -\frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{эт}}} \right) \right]; \quad (2.37)$$

$E = 4,2$  или  $9,2$  ккал/моль, а индекс "эт" относится к некоторой почве, взятой за эталон. Зависимости  $b_i$  от соответствующего отношения  $A/A_{\text{эт}}$  ( $A$  – свойство почвы) представлены на рис. 2.15, а изменение коэффициента  $b_6$  в зависимости от температуры почвы (в  $^{\circ}\text{C}$ ) – отдельно

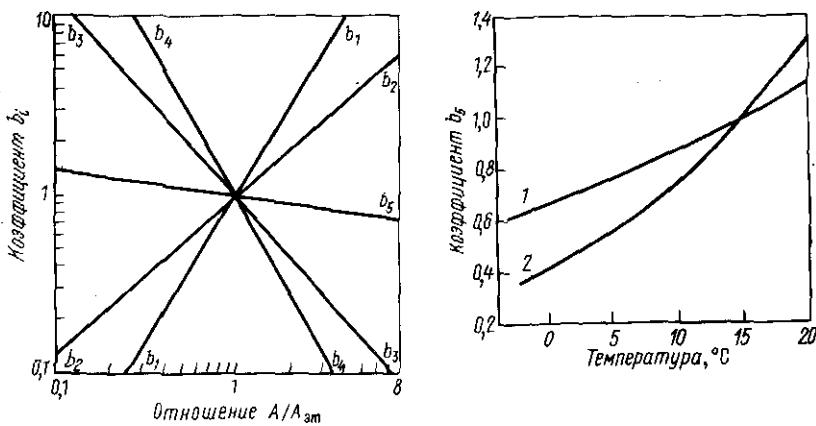


Рис. 2.15. Зависимость поправочных коэффициентов  $b_i$  от отношения  $A/A_{3T}$ , где  $A_{3T}$  характеризуются следующими параметрами:

$\theta_{3T} = 0,274$ ;  $[\text{Ca} + \text{Mg}]_{3T} = 21,1 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$ ;  $S_{3T} = 25,5 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$ ,  $\text{pH}_{3T} = 6,5$ ;  $[\text{C}]_{3T} = 2,9\%$

Рис. 2.16. Температурный поправочный коэффициент  $b_6$  энергии активации диффузии:

1 – 4,2 ккал/моль; 2 – 9,2 ккал/моль

на рис. 2.16. За свойства эталонной почвы приняты приведенные выше средние значения каждого из полученных свойств, а  $D_{3T} = 7,70 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  – соответствующий средний коэффициент диффузии.

Приведем пример использования графиков. Пусть изучаемая почва отличается от эталонной только тем, что ее влажность в 2 раза больше, а содержание обменных Ca и Mg составляет 0,8 эталонного. Тогда по графикам (см. рис. 2.15) находим  $b_1 = 3,2$  и  $b_2 = 0,82$ . Искомый коэффициент диффузии получаем перемножением коэффициентов  $b_i$  и  $D_{3T}$ :  $D = 3,2 \cdot 0,82 \cdot 7,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с} = 2,0 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . При большем числе различных от эталона свойств соответственно увеличивается число перемножаемых коэффициентов  $b_i$ .

Далее сравнили влияние различных свойств на диффузционную подвижность  $^{90}\text{Sr}$ . Считали, что пределы их изменения в использованной нами совокупности почв являются достаточно характерными, и использовали для расчета уравнения (2.35) и кривые на рис. 2.14. Свойства почвы по диапазону вызываемого ими изменения коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  располагаются в ряд: влажность > сумма обменных Ca и Mg = емкость поглощения > pH > содержание углерода > температура (табл. 2.2). Характерно, что этот ряд близок к приведенному выше ряду свойств, расположенных по степени достоверности их влияния. Иначе говоря, свойства, которые влияют наиболее достоверно ( $\Theta$ ,  $S$  и  $[\text{Ca} + \text{Mg}]$ ), в то же время влияют и наиболее сильно.

Свойства почвы по степени их изменения во времени в природных условиях можно разделить на две категории: лабильные и стабильные. К категории лабильных отнесем влажность и температуру, которые в течение года могут изменяться для одной и той же почвы в довольно широких пределах. Стабильными назовем свойства, которые сравнитель-

Таблица 2.2

Сравнение влияния различных свойств почвы  
на коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$ 

Свойство	Пределы изменения свойства		Кратность изменения $D$ (по сравнению с "эталонным" значением), обусловленная изменением данного свойства $D/D_{\text{эт}}$	$\frac{D_{\text{макс}}}{D_{\text{мин}}}$
	минимальные	максимальные		
	минимальная	максимальная		
$\theta$ , доли	0,014	0,610	$6,9 \cdot 10^{-3}$	3,8
$S$ , мг-экв/100 г	6,3	119	0,17	4,8
$[\text{Ca} + \text{Mg}]$ , мг-экв/100 г	2,6	119	0,16	4,7
pH	4,0	8,5	0,61	2,4
[C], %	0,04	29,9	0,72	1,8
$t$ , °C	-2	18	0,63	1,1

но мало изменяются в течение года и присущи данной почве, характеризуя ее индивидуальность. Таковы содержание глины, емкость поглощения, содержание и состав органического вещества, pH, количество обменных Ca и Mg.

Представляло интерес сравнить, будут ли изменения скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в среднем более значительными при переходе от одной почвы к другой (в сходных условиях влажности и температуры) или при колебании лабильных свойств одной и той же почвы. Перемножая отношения  $D_{\text{макс}}/D_{\text{мин}}$  для  $S$ ,  $[\text{Ca} + \text{Mg}]$ , pH и [C] (см. табл. 2.2), получили максимально возможную кратность изменения коэффициента диффузии, равную 790. Перемножение отношений  $D_{\text{макс}}/D_{\text{мин}}$  для  $\theta$  и  $t$  дало 930. Следовательно, наибольшее изменение коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  вследствие лабильных свойств почвы несколько превышает максимальное изменение, обусловленное стабильными свойствами.

Как показано выше, коэффициент диффузии радионуклида сильно зависит от лабильных свойств почвы, в природных условиях значительно изменяющихся в течение времени миграции. Изменение коэффициента диффузии во времени не препятствует, однако, применению диффузионных уравнений, если в них используется средний коэффициент диффузии, а начальные и граничные условия процесса сохраняются неизменными. Средний коэффициент диффузии  $D_{\text{ср}}$  находят по формуле

$$D_{\text{ср}} = \frac{\sum_i^n D_i t_i}{\sum_i^n t_i}, \quad (2.38)$$

где  $D_i$  — коэффициент диффузии в течение отрезка времени  $t_i$ ;  $n$  — число отрезков времени, из которых складывается общее время миграции. Такой подход сильно упрощает задачу применения диффузионных закономерностей к миграции радионуклидов в природных условиях, так как требует знания лишь среднегодовой или среднесезонной влажности и температур почвы.

Таким образом, после обработки с помощью корреляционного и регрессионного анализа экспериментального материала можно получить уравнения, связывающие коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  с основными свойствами почвы и пригодные для прогнозирования его величины, причем коэффициент предсказания уравнений достигает 0,85. Изученные свойства почв по их влиянию на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  располагаются в ряд: влажность > сумма обменных Ca и Mg = емкость обмена > pH > содержание гумуса > температура. В целом лабильные свойства почвы (влажность и температура) сказываются на коэффициенте диффузии несколько сильнее, чем ее стабильные свойства.

Итак, диффузия сорбирующихся веществ в пористой многофазной среде представляет сложный процесс, включающий в себя процессы диффузии вещества в отдельных фазах и перехода его из одной фазы в другую. К диффузии в такой среде закон Фика в общем случае неприменим. Выведено дифференциальное уравнение, описывающее диффузию в многофазной адсорбирующей среде, где соблюдаются следующие условия: среда однородна при рассмотрении в масштабах, значительно превышающих размеры образующих ее частиц; распределение диффундирующего вещества между фазами происходит обратимо; диффузия происходит в условиях адсорбционного равновесия между фазами, коэффициенты диффузии вещества в каждой фазе не зависят от концентрации [39]. Если при этом изотермы адсорбции вещества являются линейными, диффузия в такой среде описывается уравнением, аналогичным уравнению Фика. Перечисленные условия необходимы и достаточны для применения закона Фика к адсорбирующей пористой среде.

Получено выражение для фактического коэффициента диффузии, как функции коэффициентов диффузии вещества в отдельных фазах, коэффициентов распределения вещества и геометрических коэффициентов, характеризующих фазы. На основе этого выражения установлено, что вклад адсорбированных ионов в общий диффузионный перенос  $^{90}\text{Sr}$  в большинстве изученных почв превышает вклад ионов почвенного раствора. Коэффициент диффузии адсорбированного Sr составляет 0,3 – 8% соответствующих значений для порового раствора.

Экспериментально исследованы главные факторы, влияющие на скорость диффузии микроколичеств Sr в почвах. Путем статистической обработки данных для 51 образца почвы показано наличие сравнительно слабой связи между коэффициентом диффузии и коэффициентом распределения  $^{90}\text{Sr}$ . Впервые изучена зависимость скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$  от влажности почв: в диапазоне влажности, характерном для естественных условий, коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$   $D \approx 10^{-8} - 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Одним из наиболее сильно влияющих на подвижность  $^{90}\text{Sr}$  свойств почвы является концентрация почвенного раствора. При возрастании концентрации от значений, характерных для незасоленных почв, до 0,5 – 0,6 н. коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  увеличивается в 5 – 14 раз, достигая  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Дальнейшее возрастание концентрации не оказывается на коэффициенте диффузии или несколько уменьшает его.

Впервые в широком диапазоне температур изучена температурная зависимость коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почвах и показана возможность аномального хода зависимости в некотором интервале. При аппроксимации результатов, относящихся к области 0 – 18°C, с применением уравнения Аррениуса энергия активации для дерново-подзолистых почв и чернозема составляет 9,2 ккал/моль, в среднем же для всех изученных типов почв она равна 4,2 ккал/моль.

На подвижность  $^{90}\text{Sr}$  в почвах большое влияние оказывают содержание и состав почвенного органического вещества. Соли гуминовых и фульвокислот влияют сильнее, чем сами кислоты, а гуминовые кислоты и их соли сильнее, чем фульвокислоты и их соли. Снижение подвижности  $^{90}\text{Sr}$  при росте содержания гумуса больше проявляется при малом количестве гумуса.

Методами многомерной математической статистики изучено совместное влияние различных свойств почв на скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . По влиянию на коэффициент диффузии свойства почвы можно расположить в ряд: влажность > сумма обменных Ca и Mg = емкость обмена > pH > содержание гумуса > температура. Лабильные свойства (значительно изменяющиеся в течение года) в целом влияют на подвижность  $^{90}\text{Sr}$  несколько сильнее, чем стабильные.

### 3. ПРИРОДНЫЕ МИГРАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ, ЧАСТИЧНО ИЛИ ПОЛНОСТЬЮ ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ДИФФУЗИЕЙ

При всем многообразии причин миграции вещества в почве их можно подразделить на две основные группы. Первая — внешние воздействия, приложенные со стороны природы или человека. Вторая — различия в равновесной концентрации вещества в разных точках почвенной толщи. Из-за наличия хаотического теплового движения молекул и ионов различия в концентрации приводят к появлению диффузионных потоков.

Диффузию можно считать наиболее распространенным из процессов миграции, так как в почве всегда существуют градиенты концентрации любого элемента. Особенность диффузионных процессов — непрерывность их протекания в течение длительного времени. В отличие от других процессов переноса диффузия происходит непрерывно в течение всего года (даже при отрицательных температурах почвы). Поэтому, несмотря на сравнительно небольшую скорость диффузионных процессов, они могут играть важную роль во многих миграционных явлениях, в частности касающихся радиоактивных загрязнений [116].

К числу таких явлений относятся: вертикальное передвижение радионуклидов по профилю почвы (оно будет рассмотрено в гл. 4); вымывание радионуклидов поверхностными водами; переход радионуклидов в необменное состояние; выщелачивание радионуклидов из оплавленных минеральных частиц; адсорбция радионуклидов дном водоемов; поглощение ионов корнями растений; поглощение радиоактивного стронция клубнями картофеля. Некоторые из этих явлений изучались автором (самостоятельно или совместно с другими исследователями) экспериментально и теоретически; другие подвергнуты теоретическому анализу, подкрепленному литературными экспериментальными данными; относительно третьих высказаны соображения о возможности применения для их описания диффузионных закономерностей.

#### 3.1. Вымывание радионуклидов из почвы поверхностными водами

Радиоактивные загрязнения, попавшие на поверхность почвы и адсорбированные ею, при протекании по поверхности потока воды (таяние снега, паводок, дождевой сток) частично десорбируются, переходя в поверхностные воды и далее в реки. Знание закономерностей, управляющих

вымыванием радионуклидов, важно для усовершенствования методики прогноза концентрации радионуклидов в речной воде. Представление о диффузионном характере кинетики поверхностного вымывания дает основу для построения количественной модели этого процесса.

Известно, что концентрация радионуклидов в речной воде зависит от их содержания в почвах водосбора и от интенсивности атмосферных выпадений. Наиболее простая зависимость концентрации от этих величин имеет линейный характер [117, 118]. В частности, для  $^{90}\text{Sr}$  в реках центральных районов европейской части СССР Ц. И. Бобовникова с соавт. [119] на основании изучения миграции глобального  $^{90}\text{Sr}$  предложили формулу

$$Z \cdot 10^{12} = 12,5x + 23y + 0,44, \quad (3.1)$$

где  $Z$  – концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в речной воде, Кн/л;  $x$  – плотность загрязнения почвы, Кн/км<sup>2</sup>, деленная на годовое количество атмосферных осадков, выраженное в метрах;  $y$  – содержание  $^{90}\text{Sr}$  в выпадениях, Кн/км<sup>2</sup>, деленное на годовое количество атмосферных осадков, в метрах. Свободный член в формуле (3.1) отражает влияние неучтенных факторов.

При отсутствии интенсивных радиоактивных выпадений из атмосферы основным источником загрязнения речной воды является почва. В этом случае характеристикой вымывания служит обычно коэффициент вымывания  $v$

$$v = Z/A, \quad (3.2)$$

где  $A$  – удельная активность почвы в верхнем слое толщиной 5 см, Кн/дм<sup>3</sup>. В. В. Писарев с сотр. [120], работая на площадках с искусственно внесенным на поверхность  $^{90}\text{Sr}$ , получили значения  $v$ , равные (для двух групп площадок)  $1,7 \cdot 10^{-3}$  и  $6 \cdot 10^{-3}$ . Пересчет коэффициента при  $x$  из формулы (3.1) на коэффициент вымывания  $v$  дает также значение  $8 \cdot 10^{-3}$ .

При использовании коэффициента вымывания или иных коэффициентов пропорциональности для расчета концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде не учитывается вертикальное распределение радионуклида в почве. Между тем, как указывается в работе [120], оно влияет на величину  $v$ . В частности, почти четырехкратное различие в величине  $v$  для двух экспериментальных площадок, имеющих одинаковый тип почв и сходную растительность, в большей мере обусловлено различным распределением  $^{90}\text{Sr}$  по почвенному профилю. Другой факт, который невозможно учесть, пользуясь простыми коэффициентами пропорциональности, – это изменение концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в поверхностных водах в зависимости от времени промывания. По мере промывания поверхности почвы потоком воды концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в воде уменьшается от некоторой начальной величины, достигая в конце 90-минутного цикла промывки фоновых величин. Когда после 30-минутной паузы начинался новый цикл промывки, концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в первые моменты существенно превышала фоновые значения (хотя и не достигла начальной величины 1-го цикла). Далее концентрация вновь постепенно уменьшалась до фона. После второй паузы, с началом третьего цикла промывок, картина повторялась. Теоретическая интерпретация этого явления в работе [120] отсутствует.

Нами сделана попытка истолковать снижение концентрации радионуклида в воде по мере промывки, исходя из представления о механизме

явления [39]. Рассмотрев вымывание радионуклида поверхностными водами как диффузионный процесс, получили выражение для концентрации радионуклида в поверхностных водах,  $u$

$$u = \frac{S(c_0 - c_n)}{Q} \sqrt{\frac{D}{\pi t}}, \quad (3.3)$$

где  $S$  — площадь поверхности почвы, подвергающейся вымыванию;  $Q$  — объемная скорость потока;  $c_0$  — начальная концентрация радионуклида в верхнем слое почвы;  $c_n$  — концентрация радионуклида на поверхности раздела почва — поток;  $D$  — эффективный коэффициент диффузии радионуклида в почве;  $t$  — время.

Как следует из выражения (3.3), интенсивность вымывания уменьшается со временем, что качественно согласуется с экспериментальными данными, полученными В. В. Писаревым и др. Для количественной проверки из работы [120] взяли данные о кинетике вымывания  $^{90}\text{Sr}$ , относящиеся к двум случаям — наиболее и наименее интенсивному вымыванию, и по формуле (3.3) рассчитали коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . Они оказались равными соответственно  $2,3 \cdot 10^{-7}$  и  $0,7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, т. е. были близки к значениям, характерным для естественных условий средней полосы СССР. Удовлетворительное согласие между расчетом и экспериментом (рис. 3.1) свидетельствует о приемлемости диффузионной концепции вымывания  $^{90}\text{Sr}$ .

На ее основе оценили также толщину слоя почвы  $x$ , снабжающего  $^{90}\text{Sr}$  поверхностные воды [39]. Считали, что этот слой простирается от

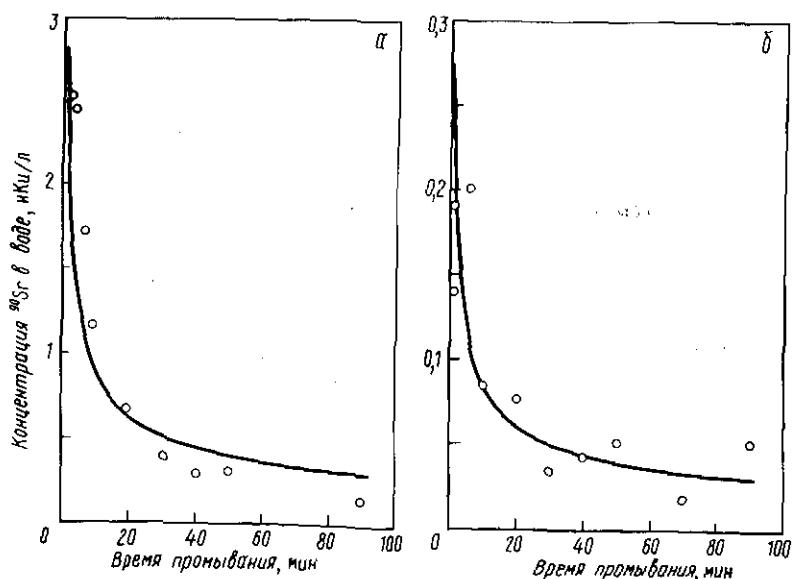


Рис. 3.1. Кинетика вымывания  $^{90}\text{Sr}$  из почвы поверхностными водами:  
а — случай наиболее интенсивного вымывания (точки — экспериментальные данные [120], кривая — расчет для  $D = 2,3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с); б — случай наименее интенсивного вымывания (точки — экспериментальные данные [120], кривая — расчет для  $D = 0,7 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с)

поверхности до глубины, где концентрация  ${}^{90}\text{Sr}$  составляет  $0,99 c_0$ . Считали также, что  $c_n = 0$ . Искомая толщина была равна  $x = 3,64\sqrt{Dt}$ . Для случая краткосрочного вымывания ( $t = 90$  мин) при  $D = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$   $x \approx 0,12$  см, при  $D = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$   $x \approx 0,02$  см. Иначе говоря,  ${}^{90}\text{Sr}$  вымывается лишь из очень тонкого верхнего слоя почвы толщиной не более 1 – 2 мм.

При продолжительном (весеннем) вымывании, длительность которого принят равным 15 суткам [120], для  $D = 2,3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$   $x \approx 2,0$  см, а для  $D = 0,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$   $x \approx 0,3$  см. И в этом случае поступление  ${}^{90}\text{Sr}$  в поверхностные воды обеспечивается сравнительно тонким (не толще 2 см) верхним слоем почвы. Оценка подтверждает необходимость учитывать вертикальное распределение  ${}^{90}\text{Sr}$  в почве при расчете его поверхностного выноса. Действительно, при одинаковой плотности загрязнения содержание радионуклида в верхнем слое, определяющее концентрацию в поверхностных водах, может быть существенно различным.

Таким образом, представление о диффузионном характере перехода  ${}^{90}\text{Sr}$  из почвы в воды, протекающие по ее поверхности, пригодное для описания кинетики этого процесса, приводит к разумным коэффициентам диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  и позволяет оценить толщину поверхностного слоя почвы, из которого происходит вымывание радионуклида.

### 3.2. Переход радионуклидов в необменное состояние

При исследовании взаимодействия радионуклидов с почвами некоторые авторы обнаруживали, что заметная доля общего количества  ${}^{90}\text{Sr}$  и особенно  ${}^{137}\text{Cs}$  связана с твердой фазой почвы прочнее, чем это возможно при ионообменной адсорбции [121 – 124]. Это явление чаще всего называют фиксацией. Под фиксацией ионов почвами и глинами понимают такое их поглощение, которое не носит обычного ионообменного характера и приводит к переходу ионов в прочносвязанное состояние. Клоуб и Гэст [125] дают сходное определение фиксации, основанное на экспериментальном способе обнаружения этого явления. Они называют фиксацией свойство ионообменника удерживать катионы в таком состоянии, когда они не способны подвергаться быстрому изотопному обмену в хорошо перемешиваемой системе.

Значение фиксации с миграционной точки зрения заключается в том, что в результате этого процесса некоторая часть радионуклида, как бы выпадая из обменных реакций в почве, лишается способности перемещаться в почве на сколько-нибудь значительные расстояния и, пока нуклид находится в фиксированном состоянии, не поглощается растениями и не поступает в пищевые цепочки. Однако фиксированные ионы могут, хотя и медленно, переходить в обменное состояние и в раствор. Поэтому при изучении миграции представляют интерес сведения не только о величине фиксации радионуклида в тех или иных условиях, но и о скорости выхода радионуклида из фиксированного состояния (кинетика дефиксации).

Причиной фиксации является взаимодействие ионов с кристаллической решеткой некоторых глинистых минералов. В настоящее время еще нет общепринятого мнения относительно того, в каких именно структурах решетки локализованы те или иные ионы [126]. По-видимому, различные ионы поглощаются под действием различных механизмов. Однако в любом случае переход ионов в фиксированное состояние в качестве одной из стадий включает миграцию к местам фиксации, осуществляе-

мую путем диффузии внутри кристаллической решетки. По мнению многих исследователей, именно эта стадия в большинстве случаев определяет скорость фиксации ионов в почве.

При фиксации ионов почвой наряду с обычными факторами, управляющими ионообменной адсорбцией (такими, например, как концентрация и ионный состав почвенного раствора), играют роль другие: минералогический состав почвы, особенности структуры глинистых минералов, форма и размеры частиц этих минералов, их содержание в почве.

Роль некоторых из этих факторов проявляется в коэффициенте диффузии фиксируемых ионов. Влияние минералогического состава хорошо иллюстрируется коэффициентами диффузии ионов в различных минералах. Например, скорость диффузии  $K^+$  в иллитах очень мала: Болт и др. [127] приводят значения  $D$  около  $10^{-23}$  см<sup>2</sup>/с, Чьют и Квирк [128] – около  $10^{-20}$  см<sup>2</sup>/с. В то же время скорость диффузии  $K^+$  в слюдах (в частности, в биотите) во много раз больше:  $D \approx 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с [128]. Клиноптилолит занимает промежуточное положение: коэффициент диффузии в нем  $K^+$  меняется в пределах  $(0,4 - 8,3) \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с в зависимости от насыщения минерала ионами  $K^+$  [129]. Естественно, что в почвах, где в глинистой фракции преобладает биотит, фиксация  $K^+$  будет происходить быстрее и в большей степени, чем в почвах с преобладанием иллита.

Диффузионный характер процесса фиксации дает возможность воспользоваться уже известными уравнениями диффузионной кинетики [43], относящимися к различным случаям. В простейшем случае частицы минерала, способные фиксировать нуклид, можно рассматривать как шары одинакового радиуса. Концентрацию нуклида на поверхности частиц считаем постоянной в течение всего времени диффузии. Пусть в начальный момент времени частицы не содержат нуклида, тогда зависимость насыщения радионуклидом выразится уравнением

$$\frac{a}{a_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp(-n^2 \pi^2 \tau) / n^2, \quad (3.4)$$

где  $a$  и  $a_\infty$  – количества радионуклида, фиксированные минералом, соответственно в данный момент времени и после достижения равновесия;  $\tau = Dt/r^2$  ( $D$  – коэффициент диффузии в частице минерала;  $r$  – радиус частицы;  $t$  – время).

Заметим, что если в уравнении (3.4) ограничиться первым членом ряда (что допустимо при больших  $\tau$ ), то полученная формула сводится к формуле Фрэза и Чемпиэна [130]. Пользуясь кривой зависимости  $a/a_\infty$  от  $\tau$ , можно решать различные задачи: 1) расчет степени насыщения минерала нуклидом для данного времени по заданным  $D$  и  $r$ ; 2) расчет времени, за которое будет достигнута определенная степень насыщения, по заданным  $D$  и  $r$ ; 3) вычисление  $D$  по заданным  $a/a_\infty$  и  $r$  и т. п.

В качестве примера использования уравнения (3.4) в табл. 3.1 приведены вычисленные значения времени, через которые степень достижения равновесия составляет 90%, для различных радиусов частиц и коэффициентов диффузии. Коэффициенты диффузии ионов в минералах могут варьировать в очень широких пределах (даже более широких, чем взяты для расчета в табл. 3.1), поэтому скорости процессов фиксации и дефиксации могут различаться значительно. Диапазон времени достижения равновесия от долей минуты до миллионов лет хорошо иллюстрирует это положение.

Таблица 3.1

Время достижения степени равновесия  $a/a_\infty = 0,90$  при различных коэффициентах диффузии и размерах частиц

Радиус частиц минерала $r$ , см	Коэффициент диффузии $D$ , $\text{см}^2/\text{с}$						
	$10^{-10}$	$10^{-12}$	$10^{-14}$	$10^{-16}$	$10^{-18}$	$10^{-20}$	$10^{-22}$
$10^{-4}$	18 с	30 мин	2 сут	7 мес	58 лет	5820 лет	$5,82 \cdot 10^5$ лет
$10^{-3}$	30 мин	2 сут	7 мес	58 лет	5820 лет	$5,82 \cdot 10^5$ лет	$5,82 \cdot 10^7$ лет
$10^{-2}$	2 сут	7 мес	58 лет	5820 лет	$5,82 \cdot 10^5$ лет	$5,82 \cdot 10^7$ лет	$5,82 \cdot 10^9$ лет

Применимость уравнения (3.4) для количественного описания фиксации радионуклидов в природных условиях может быть проверена путем использования соответствующих экспериментальных данных. Критерием применимости может служить независимость коэффициента диффузии, вычисленного по опытным данным, от времени.

### 3.3. Выщелачивание радионуклидов из оплавленных минеральных частиц

Перспективное направление мирного использования атомной энергии — применение подземных ядерных взрывов в экспериментальных работах при гидротехническом строительстве, сооружении портов, тушении мощных факелов на нефтепромыслах и т. п. [131 — 132]. При широком использовании ядерных взрывов в этих целях, наблюдается определенное радиоактивное загрязнение местности, возникающее при подземных взрывах с выбросом грунта. Значительная часть загрязнения обусловлена радиоактивной пылью, состоящей из тонкодисперсных частиц породы, раздробленной взрывом и подвергшейся сильному тепловому воздействию, а также из частиц, сконденсировавшихся из испарившейся породы. Такие частицы вносят основной вклад в загрязнение местности по ходу радиоактивного облака, образующегося в результате взрыва, а кроме того, составляют существенную долю загрязнения в зоне навала грунта [134].

Радиоактивные частицы, образовавшиеся при ядерном взрыве и попавшие на поверхность почвы, отличаются от почвенных частиц химическим составом, стеклообразным или шлакообразным состоянием, отсутствием органического вещества, а также (в некоторых случаях) отсутствием открытых внутренних пор. Поскольку радиоактивные частицы взрывного происхождения или прошли через стадию жидкого состояния, или были оплавлены с поверхности, или были без изменения фазового состояния сильно нагреты, радионуклиды оказались включенными в кристаллическую решетку частиц, и их переход в почву происходит значительно медленнее, чем десорбция ионов, первоначально адсорбированных на поверхности. Это хорошо подтверждается данными Ю. А. Израэля и др. [134], сравнивших выщелачивание радионуклидов из образцов загрязнений (но не оплавленной) породы и радиоактивного шлака, взятого из воронки подземного ядерного взрыва. Количество  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  и  $^{106}\text{Ru}$ , перешедшие из загрязненной породы в воду или в солевой раствор, были приблизительно в 10 раз больше, чем коли-

чества, перешедшие из радиоактивного шлака. Значительное различие в скоростях перехода наводит на мысль о том, что и механизмы перехода в обоих случаях различны.

Рассмотрение химической сущности явления выщелачивания радионуклидов почвенным раствором дает основание полагать, что стадией, определяющей интенсивность этого процесса, является диффузионное перемещение ионов радионуклидов по толще частицы к ее поверхности или через граничный слой в объем порового раствора.

Целью этого раздела работы была проверка на основании анализа литературного материала диффузионной концепции выщелачивания радионуклидов из частиц, выбор между внутридиффузионной и внешнедиффузионной кинетикой выщелачивания и оценка скорости перехода радионуклидов в состояние, доступное для растений. Под выщелачиванием мы понимаем в данном случае переход радионуклидов из объема частицы на ее поверхность, в почвенный раствор или на поверхность естественных частиц почвы, т. е. переход в состояние, в котором они способны к ионному обмену, а значит, и к поступлению в растения.

Пусть частица имеет шарообразную форму (рассмотрение частиц другой формы несущественно изменяет результат), а выщелачиваемый радионуклид в начальный момент равномерно распределен по ее объему. Фактически радионуклиды, имеющие газообразных предшественников, в частности  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$ , содержатся преимущественно в поверхностном слое частиц [135]. Однако, как показали предварительные расчеты, при ориентировочной оценке интенсивности выщелачивания различие уравнений для равномерного и неравномерного начального распределения мало существенно. Концентрацию ионов на поверхности частиц следует считать равной нулю. Подчеркнем, что речь идет о диффузии ионов, находящихся внутри кристаллической решетки и не способных к непосредственному обмену с ионами раствора. Ионы же, находящиеся на поверхности частиц, таковыми не являются. Они могут переходить в почвенный раствор и вновь адсорбироваться на почвенных частицах, суммарная поверхность которых значительно превосходит поверхность оплавленных частиц. Концентрация, равная нулю, означает переход ионов в обменное состояние.

Относительное количество (в долях от общего содержания) выщелоченного из частицы радионуклида будет

$$\gamma = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2}\right) / n^2 \quad (3.5)$$

где  $r$  — радиус частицы;  $D$  — коэффициент диффузии радионуклида в толще частицы;  $t$  — время выщелачивания. Построенный по формуле (3.5) график  $\gamma - Dt/r^2$  был использован для нахождения  $D$  согласно предположению о внутридиффузионной кинетике выщелачивания. Исходным материалом послужили данные о выщелачивании  $^{90}\text{Sr}$  последовательными порциями воды из загрязненной породы и шлака, образовавшихся при подземном ядерном взрыве [134]. В результате расчета нашли коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в твердой фазе частиц, радиус которых принял равным  $5 \cdot 10^{-3}$  см. Для породы среднее значение было равно  $D_{cp} = (2,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-14}$  см $^2$ /с, для шлака  $D_{cp} = (1,9 \pm 0,4) \times 10^{-16}$  см $^2$ /с, т. е. температурное воздействие на породу снизило подвижность в ней ионов  $^{90}\text{Sr}$  в 100 раз. Отметим, что рассчитанный коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  практически не зависит от времени выщелачива-

ния, что подтверждает предположение о диффузионной природе выщелачивания.

В. И. Спицын и В. В. Громов [136], изучавшие десорбцию  $^{90}\text{Sr}$  из прокаленного монтмориллонита в речную и морскую воду, обнаружили, что за 20 суток десорбировалось около 2%  $^{90}\text{Sr}$ . Считая радиус частиц равным  $5 \cdot 10^{-3}$  см, получаем, что этой степени десорбции соответствует коэффициент диффузии  $D = 5 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ , близкий к коэффициенту, полученному по данным Ю. А. Израэля и др. [134].

На основе данных работы [137], в которой изучалось выщелачивание  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  из прокаленных при  $1000^\circ\text{C}$  доломита и известняка, было найдено (при  $r = 5 \cdot 10^{-2}$  см), что для  $^{90}\text{Sr}$  в доломите  $D = 5 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ . Это соответствует выщелачиванию  $3,5 \cdot 10^{-3}$  % за 1 ч. Из известняка  $^{90}\text{Sr}$  за время опыта (1,5 ч) практически не выщелачивался, что лишило возможности рассчитать коэффициент диффузии.

$^{137}\text{Cs}$  в этих породах мигрирует значительно быстрее: в доломите  $D = 3 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$  (2,7% за 1,5 ч), а в известняке  $D = 1 \cdot 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$  (5,2% за 1,5 ч). Ф. Я. Ровинский и др. [138] подвергли песчаник и каолин, содержащие  $^{90}\text{Sr}$  или  $^{137}\text{Cs}$  и прокаленные до  $800^\circ\text{C}$ , выщелачиванию 0,1 н. растворами нитрата Sr или Cs в течение 1 ч. Из песчаника десорбировано 1 – 4%  $^{90}\text{Sr}$ , что соответствует (при  $r = 5 \cdot 10^{-3}$  см) коэффициенту диффузии  $(0,6 - 9) \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ . Для  $^{137}\text{Cs}$  аналогичные значения составляют  $(1 - 2) \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ ; они соответствуют десорбции, равной 12 – 18%. У каолина для  $^{90}\text{Sr}$  обнаружен примерно тот же  $D$ , что и у песчаника –  $9 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{с}$ , а для  $^{137}\text{Cs}$  – несколько меньше, чем у песчаника, –  $3 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Таким образом, если исходить из внутридиффузионной кинетики выщелачивания, то коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в минералах и породах, подвергшихся действию высокой температуры, равен примерно  $10^{-12} - 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  и ниже. Это не противоречит данным о диффузии  $\text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  в естественных минералах и породах, для которых  $D = 10^{-7} - 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ . Коэффициенты диффузии  $^{137}\text{Cs}$  в прокаленных материалах составляют  $10^{-10} - 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ , в природных глинистых минералах –  $10^{-10} - 10^{-23} \text{ см}^2/\text{с}$ . Аналогичная проверка предположения о внешнедиффузионной кинетике выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  из минеральных частиц, подвергшихся действию высокой температуры, показала неприемлемость этого коэффициента.

Далее на основе представления о внутридиффузионной кинетике выщелачивания рассчитали степень выщелачивания радионуклидов из частиц за 1 год, 5 и 20 лет.. Радиусы частиц задавали от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-2}$  см, а коэффициенты диффузии – от  $10^{-12}$  до  $10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ . Выщелачивание сильно зависит от размера частиц и коэффициента диффузии (табл. 3.2). Например, при  $D \geq 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  практически все количество радионуклида, содержавшееся в частицах с радиусом  $< 5 \cdot 10^{-4}$  см, может перейти из кристаллической решетки в обменное состояние за срок между 1 и 5 годами. При  $D \geq 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$  это относится к частицам  $< 5 \cdot 10^{-3}$  см. Однако заметная доля радионуклидов способна выщелачиваться даже при низких коэффициентах диффузии и больших размерах частиц. Например, при  $D = 1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$  и радиусе частиц 0,5 мм доля выщелачивания за 5 лет составляет 0,3%. Данные табл. 3.2 пригодны и для ориентировочной оценки коэффициента диффузии радионуклида, если известны степень выщелачивания и преобладающий размер частиц.

Выщелачивание можно также оценивать, пользуясь соотношениями, вытекающими из уравнения (3.5) :

Таблица 3.2

Степень выщелачивания радионуклида из частиц  
при внутридиффузионной кинетике выщелачивания  
(доли от суммарного количества)

Радиус частиц, см	Коэффициент диффузии $D$ , см $^2$ /с					
	$1 \cdot 10^{-12}$			$1 \cdot 10^{-13}$		
	1 год	5 лет	20 лет	1 год	5 лет	20 лет
$5 \cdot 10^{-5}$	1	1	1	1	1	1
$1 \cdot 10^{-4}$	1	1	1	1	1	1
$5 \cdot 10^{-4}$	1	1	1	1	1	1
$1 \cdot 10^{-3}$	1	1	1	1	1	1
$5 \cdot 10^{-3}$	1	1	1	0,78	1	1
$1 \cdot 10^{-2}$	0,97	1	1	0,50	0,90	1
$5 \cdot 10^{-2}$	0,35	0,93	0,97	0,18	0,29	0,49

Радиус частиц, см	Коэффициент диффузии $D$ , см $^2$ /с					
	$1 \cdot 10^{-14}$			$1 \cdot 10^{-15}$		
	1 год	5 лет	20 лет	1 год	5 лет	20 лет
$5 \cdot 10^{-5}$	1	1	1	1	1	1
$1 \cdot 10^{-4}$	1	1	1	1	1	1
$5 \cdot 10^{-4}$	1	1	1	0,78	1	1
$1 \cdot 10^{-3}$	0,97	1	1	0,50	0,90	1
$5 \cdot 10^{-3}$	0,35	0,93	0,97	0,18	0,29	0,49
$1 \cdot 10^{-2}$	0,20	0,73	0,69	$0,62 \cdot 10^{-1}$	0,15	0,29
$5 \cdot 10^{-2}$	$0,56 \cdot 10^{-1}$	$0,93 \cdot 10^{-1}$	0,19	$0,18 \cdot 10^{-1}$	$0,29 \cdot 10^{-1}$	$0,58 \cdot 10^{-1}$

Радиус частиц, см	Коэффициент диффузии $D$ , см $^2$ /с					
	$1 \cdot 10^{-16}$			$1 \cdot 10^{-17}$		
	1 год	5 лет	20 лет	1 год	5 лет	20 лет
$5 \cdot 10^{-5}$	1	1	1	0,78	1	1
$1 \cdot 10^{-4}$	0,97	1	1	0,50	0,90	1
$5 \cdot 10^{-4}$	0,35	0,93	0,97	0,18	0,29	0,49
$1 \cdot 10^{-3}$	0,20	0,73	0,69	$0,62 \cdot 10^{-1}$	0,15	0,29
$5 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-1}$	$0,93 \cdot 10^{-1}$	0,19	$0,18 \cdot 10^{-1}$	$0,29 \cdot 10^{-1}$	$0,58 \cdot 10^{-1}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$0,20 \cdot 10^{-1}$	$0,48 \cdot 10^{-1}$	$0,92 \cdot 10^{-1}$	$0,62 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-1}$	$0,29 \cdot 10^{-1}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$0,56 \cdot 10^{-2}$	$0,93 \cdot 10^{-2}$	$0,19 \cdot 10^{-1}$	$0,18 \cdot 10^{-2}$	$0,29 \cdot 10^{-2}$	$0,58 \cdot 10^{-2}$

$\gamma < 1\%$  при  $Dt/r^2 < 8 \cdot 10^{-6}$ ;  $\gamma < 10\%$  при  $Dt/r^2 < 1 \cdot 10^{-3}$ ;

$\gamma = 50\%$  при  $Dt/r^2 = 0,03$ ;  $\gamma > 90\%$  при  $Dt/r^2 > 0,8$ .

Таким образом, рассмотрение механизмов перехода радионуклидов из частиц, образовавшихся при ядерном взрыве, в почвенный раствор дает основания полагать, что лимитирующей стадией, определяющей интенсивность этого процесса, является диффузия ионов внутри частиц к их поверхности. Коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$ , рассчитанные по опубликованным экспериментальным данным, лежат в пределах  $10^{-17} - 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$ . Расчеты, основанные на литературных экспериментальных данных, отвергли предположение о внешнедиффузионной кинетике процесса выщелачивания  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  из частиц радиоактивного шлака.

Рассчитано выщелачивание  $^{90}\text{Sr}$  из частиц для широкого диапазона размеров частиц и коэффициентов диффузии. При  $D \geq 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$  практически все количество радионуклидов, содержащихся в частицах с радиусом  $< 5 \cdot 10^{-4} \text{ см}$ , может перейти из кристаллической решетки в обменное состояние в течение 1 – 5 лет. При  $D \geq 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$  это относится к частицам  $< 5 \cdot 10^{-3} \text{ см}$ .

### 3.4. Адсорбция радионуклидов дном водоемов

Адсорбция радионуклидов дном водоемов рассматривается среди явлений, связанных с почвой, по некоторым причинам. Донный слой озер и прудов, как и почва, представляет собой природное тело, образовавшееся под действием комплекса природных факторов и обеспечивающее питание произрастающих на нем растений. Общность свойств почвы и донного слоя хорошо отразилась в определении: "Ил – это подводная почва". Подобно почве донный слой является пористым дисперсным телом, имеющим в своем составе как органические, так и минеральные вещества. Как и почва, он обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к ионам вообще и ионам радионуклидов, в частности [139]. Поэтому миграционные процессы в донном слое близко примыкают к почвенным и по своему существу, и по способу количественного описания.

Радиоактивные загрязнения, попадающие на поверхность земли в виде глобальных или местных выпадений, часто оказываются растворенными в воде прудов, озер и других непроточных водоемов. В отдельных случаях естественные непроточные водоемы используются (или ранее использовались) для сброса радиоактивных отходов. С течением времени содержание в воде попавших туда радионуклидов при отсутствии их дальнейшего поступления уменьшается в результате поглощения как дном водоема, так и (значительно меньшей степени) биомассой водоема. Возможно и обратное явление – увеличение концентрации радионуклидов в воде после смены воды в водоеме, где первоначально находились значительные количества нуклидов. Во всех этих случаях желательно иметь возможность прогнозировать концентрацию радионуклидов в воде озер и прудов на длительное время. Представление о диффузионном характере кинетики ионообменной адсорбции радионуклидов в водоемах дает такую возможность.

#### 3.4.1. Исходные положения и теория вопроса

Данные разных авторов [140, 141] показывают, что на долю биомассы водоемов (водоросли, высшие растения, рыба) и другие гидробионты

приходится незначительная доля общего количества радионуклида, содержащегося в водоеме. Например, Н. Г. Мешалкина [141] установила, что в исследованных ею водоемах количество  $^{90}\text{Sr}$  в биомассе составляет  $< 1\%$  общего его количества, в то время как в донных отложениях содержится около 90%  $^{90}\text{Sr}$ . Это позволяет пренебречь влиянием биомассы на перераспределение  $^{90}\text{Sr}$  в водоеме.

Проанализировав возможные пути миграции  $^{90}\text{Sr}$ , попавшего в непроточный водоем, Ф. Я. Ровинский [142] пришел к заключению, что основной причиной уменьшения с течением времени концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде является ионообменное поглощение его донными отложениями. Этот вывод открывает возможность применить известные физико-химические закономерности для количественного определения миграции  $^{90}\text{Sr}$  в водоемах. Предварительно следует уточнить некоторые предпосылки.

Ионообменная адсорбция радионуклида донными отложениями не является процессом обмена только между самой поверхностью дна и водой, а сопровождается проникновением нуклида в глубь донных отложений. Если понимать под поверхностью дна тонкий слой (скажем, толщиной 1 мм), то адсорбционное равновесие между водой и поверхностью должно устанавливаться очень быстро, поскольку условия обмена в этом случае примерно такие же, как в кинетических опытах с почвенными суспензиями, где для достижения равновесия требуется время около 1 ч (например, [143, 144]). Однако в природных водоемах уменьшение концентрации попавшего туда радионуклида продолжается месяцами и годами. Дело в том, что процесс адсорбции вещества не останавливается на установлении равновесия между водой и поверхностным слоем. Происходит непрерывный ионный обмен между поверхностным слоем и слоем, расположенным ниже его; этим слоем и нижележащим и т. д. по мере насыщения частиц поверхности дна веществом скорость адсорбции все в большей степени будет определяться скоростью его диффузии к частицам, лежащим ниже поверхности.

Как и во всякой дисперсной адсорбирующей среде, диффузия каждого отдельного иона в толще донных отложений осуществляется в виде совокупности многократно повторяющихся элементарных актов: адсорбция на частицах отложений; диффузионное перемещение в адсорбированном состоянии; десорбция; диффузионное перемещение в растворе, заполняющем поры между частицами. При соблюдении ряда условий (см. разд. 2.1) этот процесс подчиняется уравнению Фика с постоянным коэффициентом.

Исходя из сказанного выше, кинетику адсорбции  $^{90}\text{Sr}$  дном водоема можно рассматривать как диффузионный процесс, к которому применимо уравнение (2.15). Нас интересует не столько концентрация нуклида в донных отложениях с  $(x, t)$ , сколько его концентрация в воде  $u(t)$ . Эти величины связаны соотношением

$$u(t) = c(0, t)/K_d, \quad (3.6)$$

где  $K_d$  — коэффициент распределения. Рассматриваемая задача сводится к тому, что при выбранных начальных и граничных условиях находят  $c(x, t)$  — решение уравнения (2.15), приравнивают затем  $x = 0$  и из соотношения (3.6) получают  $u(t)$ .

Случай разового попадания радионуклида в непроточный водоем [145, 146]. Считаем, что фильтрация воды через донный слой отсутствует (или ею можно пренебречь), а естественное перемешивание воды обеспе-

чивает в данный момент времени одинаковую концентрацию радионуклида в воде на любом расстоянии от поверхности дна.

В начальный момент времени донные отложения не содержат радионуклида, а все его количество равномерно распределено в воде с результативной концентрацией  $u_0$ . Из решения уравнения диффузии для соответствующих начальных и граничных условий получили

$$\frac{u}{u_0} = \exp(-y^2) \Phi^*(y), \quad (3.7)$$

где

$$y^2 = K_d^2 D t / h^2, \quad (3.8)$$

$h$  — средняя глубина водоема;  $D$  — эффективный коэффициент диффузии.

График функции (3.7) представлен на рис. 3.2. Все величины, входящие в безразмерный параметр  $y^2$ , имеют ясный физический смысл и могут быть экспериментально найдены независимыми измерениями.

Существенно, что коэффициент распределения и коэффициент диффузии входят в  $y^2$  в виде произведения  $K_d^2 D$ . Это дает возможность в практических расчетах рассматривать величину  $K_d^2 D / h^2$  как единый коэффициент, характеризующий данный водоем.

С помощью рис. 3.2, а можно, зная концентрацию  $u_1$  в момент времени  $t_1$ , рассчитать концентрацию  $u_2$  для любого другого момента времени  $t_2$ . Для этого по графику находят значение  $y_1$ , соответствующее известной из опыта величине  $u_1/u_0$ , и из него определяют  $K_d^2 D / h^2 = y_1^2 / t$ . Далее, подставляя  $K_d^2 D / h^2$  в формулу (3.8), получают  $y_2^2$  для нужного момента времени  $t_2$  и по графику находят соответствующее значение  $u_2/u_0$ .

Математический анализ уравнения (3.7) показывает, что  $(u/u_0) \rightarrow 0$  при  $t \rightarrow \infty$ . Следовательно, адсорбционное равновесие между водой и донными отложениями в принципе не может быть достигнуто. Действительно, проникновение радионуклида в глубь грунта может продолжаться безгранично, а значит, его концентрация в воде, приближаясь к нулю, будет уменьшаться неограниченно долго. Однако со временем скорость изменения концентрации падает.

Если воспользоваться асимптотическим разложением  $\Phi^*(y)$  для больших значений  $y$  [51]

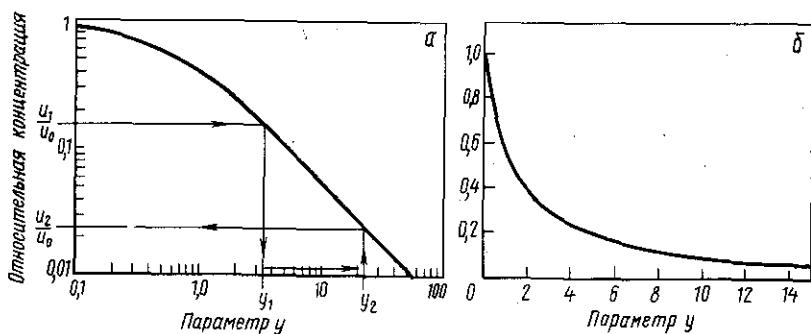


Рис. 3.2. Зависимость относительной концентрации радионуклида в воде водоема от параметра  $y = K_d \sqrt{Dt} / h$ :

а — случай разового поступления  $(u/u_0)$ ; б — случай непрерывного поступления с постоянной скоростью  $(u/U)$

$$\Phi^*(y) = \frac{\exp(-y^2)}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{y} - \frac{1}{2y^3} + \frac{1 \cdot 3}{2^2 y^5} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2^3 y^7} + \dots \right) \quad (3.9)$$

и в качестве первого приближения ограничиться первым членом разложения, то уравнение (3.7) приобретает простую форму:

$$u/u_0 \approx 1/\sqrt{\pi y} = h/K_d \sqrt{\pi D t}, \quad (3.10)$$

из которой ясно видно, что при больших  $y$  (что, в частности, соответствует большим  $t$ ) относительная концентрация нуклида в воде изменяется приблизительно обратно пропорционально корню квадратному из времени. Погрешность формулы (3.10) по сравнению с (3.7) будет  $< 5\%$  при  $y^2 \geq 10,5$  и  $< 1\%$  при  $y^2 \geq 50,5$ .

Отсюда вытекает простой способ проверки применимости формулы (3.7) к экспериментальным данным по кинетике адсорбции: если при больших  $y^2 (\geq 10,5)$  экспериментальные точки зависимости  $\lg(u/u_0)$  или  $\lg u$  от  $\lg t$  укладываются на прямую, а прямая имеет наклон  $\Delta \lg(u/u_0)/\Delta \lg t = 1/2$ , то кинетику адсорбции можно описывать формулой (3.7).

Напомним, что использование самой модели законно лишь в том случае, когда вещество достаточно хорошо адсорбируется донным слоем, а вынос вещества с водным стоком и в результате дегритообразования незначителен по сравнению с сорбцией донными отложениями. Если в водоеме действуют и другие факторы, вызывающие самоочищение воды, то они приводят к увеличению наклона прямой  $\lg(u/u_0) - \lg t$  по сравнению с наклоном, равным  $1/2$ , который является согласно модели минимально возможным для случая сорбирующегося вещества.

Возможна также проверка путем построения графика в координатах  $u - 1/\sqrt{t}$ , который тоже должен образовать прямую линию.

Кроме разового попадания радионуклида в водоем, другим интересным, с точки зрения практики, случаем является непрерывное поступление радионуклида с постоянной скоростью [145]. Начальные и граничные условия при этом имеют вид

$$\left. \begin{array}{l} x > 0, \quad t = 0, \quad c = 0, \\ x = 0, \quad t > 0, \quad \frac{dc}{dx} = \frac{h}{D} \frac{du}{dt} - \frac{Q}{D}, \end{array} \right\} \quad (3.11)$$

где постоянная величина  $Q$  – количество радионуклида, поступающего в водоем извне за единицу времени в расчете на единицу площади поверхности водоема.

Мы получили решение уравнения диффузии для этих условий, а из него – выражение для относительной концентрации нуклида в воде  $u/U$

$$\frac{u}{U} = \frac{1}{y^2} \left[ \frac{2y}{\sqrt{\pi}} - 1 - \exp(y^2) \Phi^*(y) \right], \quad (3.12)$$

где  $U = Qt/h$  – величина, численно равная концентрации радионуклида в воде водоема при отсутствии его поглощения донным слоем. Как и в случае разового загрязнения, правая часть выражения (3.12) зависит только от параметра  $y$ . График функции (3.12), приведенный на рис. 3.2, б, дает возможность, как и в предыдущем случае, по известной концентра-

ции в воде для одного момента времени рассчитать концентрацию для любого другого времени. (Имеется в виду, что известны также средняя глубина водоема  $h$  и скорость поступления нуклида.)

### 3.4.2. Экспериментальное исследование кинетики самоочищения воды непроточного озера от $^{90}\text{Sr}$

Изложенные выше соображения были применены при анализе данных по кинетике снижения концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде экспериментального водоема [147]. Он представлял собой непроточное озеро мезотрофного типа со средней глубиной 2 м. В озеро был внесен  $^{90}\text{Sr}$  без носителя в виде нитрата стронция в количестве, достаточном для надежного радиометрического анализа воды. Затем, начиная с 4-го года после внесения, периодически производили анализ воды на содержание  $^{90}\text{Sr}$ , а также измеряли распределение радионуклида по глубине донных отложений\*.

Целями исследования было: 1) проверить применимость предложенного ранее способа для описания кинетики уменьшения концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде экспериментального водоема; 2) с помощью формулы (3.7) прогнозировать концентрацию  $^{90}\text{Sr}$  в воде.

Как видно из рис. 3.3, где представлены результаты измерений, экспериментальные точки после введения поправки на радиоактивный распад достаточно хорошо (за исключением точки, относящейся к 13 годам и полученной при двух параллельных измерениях) укладываются на прямую линию с углом наклона, равным  $\Delta \lg u / \Delta \lg t = 0,70$ , т. е. довольно близким к теоретическому значению. Это свидетельствует о том, что исходные представления, положенные в основу модели самоочищения водоема, справедливы, а значит, должны быть правильными и следствия, вытекающие из модели.

На основании того, что фактическое значение наклона прямой превышает теоретическое, можно предполагать, что в исследованном озере действуют и иные механизмы самоочищения воды. Для прогноза концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде следует найти конкретный вид зависимости концентрации от времени. Поскольку самоочищение рассматриваемого озера обусловлено, кроме диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в донные отложения, также и иными причинами (среди вероятных причин можно назвать поглощение  $^{90}\text{Sr}$

гидробионтами с последующим их отмиранием и осаждением на дно; вымывание  $^{90}\text{Sr}$  водой, фильтрующейся сквозь донные отложения), требуется учесть и эти дополнительные факторы. Это сделано двумя способами.

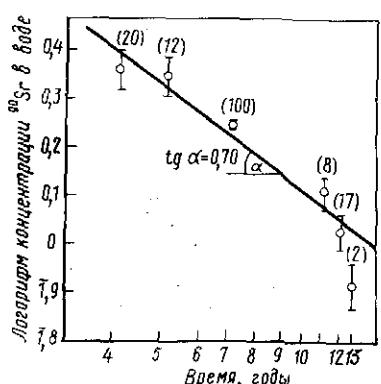


Рис. 3.3. Зависимость концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде экспериментального озера от времени (с поправкой на радиоактивный распад).

\* Экспериментальные данные получены Н. Г. Сафоновой, которой автор приносит искреннюю благодарность.

1. Положим, что влияние дополнительного фактора проявляется в виде дополнительного множителя  $at^n$ , т. е.

$$u_{\phi} = uat^n, \quad (3.13)$$

где  $u_{\phi}$  — фактическая концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в воде;  $u$  — концентрация, которая имела бы место, если бы самоочищение было обусловлено одной диффузией;  $a$  и  $n$  — коэффициенты. Найдя из графика на рис. 3.5 коэффициенты равенства (3.13), получим

$$u_{\phi} = 6,57t^{-0,70}, \quad (3.14)$$

где  $t$  выражено в годах. Дополнительный фактор вызывает, как видно из (3.14), вынос  $^{90}\text{Sr}$ , пропорциональный  $t^{-0,70}$ , т. е. затухающий во времени.

2. Положим, что дополнительный фактор самоочищения водоема вызывает постоянный во времени вынос  $^{90}\text{Sr}$  из воды. Тогда

$$u_{\phi} = u - b, \quad (3.15)$$

где  $b$  — величина, учитывающая влияние дополнительного фактора. Построив график зависимости  $u_{\phi}$  от  $1/\sqrt{t}$ , найдем величины, входящие в равенство (3.15)

$$u_{\phi} = 6,10/\sqrt{t} - 0,590. \quad (3.16)$$

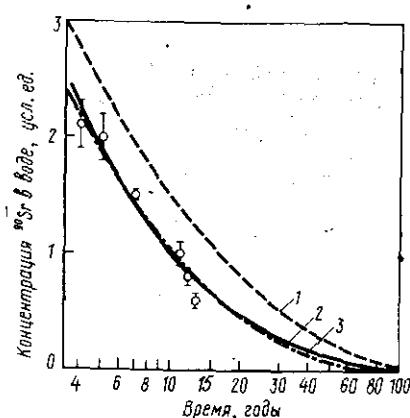
На рис. 3.4 представлены расчетные кривые зависимости концентрации от времени, построенные по формулам (3.14) и (3.16), а также кривая, показывающая, какой была бы концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в воде, если бы самоочищение данного водоема происходило только в результате диффузии в донный слой. Во всех зависимостях учтен радиоактивный распад  $^{90}\text{Sr}$ .

Кривые, построенные по формулам (3.14) и (3.16), почти на всем протяжении мало отличаются друг от друга: лишь для 100 лет различие становится значительным: 0,022 и 0,002. Обе расчетные кривые можно рассматривать в качестве прогноза, если существующие в озере условия миграции сохранятся в будущем. Таким образом, из расчета следует (см. рис. 3.4), что для срока 20 лет вероятная концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в воде озера составит от 0,5 до 0,8; для 28 лет — от 0,3 до 0,6; для 56 лет — от 0,06 до 0,2; для 100 лет — от 0,002 до 0,05 условных единиц.

Модель, примененная нами для описания кинетики изменения концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде водоема, с равным основанием может быть использована для описания поведения в воде других радиоактивных, а так-

Рис. 3.4. Прогноз концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде озера (с учетом радиоактивного распада):

1 — с учетом только диффузионного механизма самоочищения воды; 2 — расчет по формуле (3.14); 3 — расчет по формуле (3.16)



же химических загрязнений, если концентрация их в воде невелика по сравнению с естественной концентрацией солей.

Таким образом, анализ явления адсорбции  $^{90}\text{Sr}$  дном непроточного водоема позволяет сделать следующее заключение. Одним из главных факторов, определяющих динамику изменения концентрации радионуклида в воде непроточного водоема, является диффузия в толще донных отложений. При этом адсорбционное равновесие между водой и дном водоема в принципе установиться не может. При разовом загрязнении водоема для достаточно больших периодов времени концентрация радионуклида согласно расчету обратно пропорциональна корню квадратному из времени. Диффузионная модель самоочищения воды водоема в результате поглощения  $^{90}\text{Sr}$  донными отложениями согласуется с экспериментальными данными по кинетике изменения концентрации  $^{90}\text{Sr}$  в воде экспериментального озера. Наряду с диффузионным механизмом самоочищения в исследованном озере действует дополнительный фактор самоочищения, который можно учесть в рамках модели.

### 3.5. Поглощение ионов корнями растений

Исследованиями последних десятилетий [148 – 154] установлено, что диффузия ионов и молекул по почвенному раствору и по поверхности почвенных частиц к поглащающей поверхности корня – один из процессов, лимитирующих поступление ионов из почвы в корни растений. На основе представления об этих процессах (включающих кроме диффузии также конвективный перенос ионов водой, всасываемой корнями, и проникновение корней в области почвы, содержащие ионы) разными авторами разработаны математические модели поступления элементов в растения [155 – 160]. Экспериментальные исследования показали, в частности, что поступление в растения таких элементов, как Р, К, Rb, Mn, Fe, Zn, определяется главным образом скоростью диффузии элементов в почве [150 – 153]. Диффузионные и конвективно-диффузионные модели дают возможность рассчитывать скорость поглощения радионуклидов растениями или суммарное поглощенное количество для различных сочетаний почвенно-климатических условий, морфологических и физиологических особенностей корневой системы растений и других факторов, учитываемых с помощью численных значений параметров моделей.

#### 3.5.1. Поглощение $^{90}\text{Sr}$ клубнями картофеля

Опытами с радионуклидами установлено, что поступление Са и Sr в клубни картофеля практически полностью обусловлено диффузией ионов этих элементов непосредственно из почвы через кожуру в мякоть клубня [161 – 164]. Измерения скорости диффузии  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{45}\text{Ca}$  в клубнях, проведенные с помощью специально разработанного метода [165], показали, что коэффициенты диффузии этих радионуклидов в кожуре и мякоти клубней сильно различаются: если в мякоти они, как и в почве, равны приблизительно  $10^{-7} – 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ , то в кожуре –  $10^{-9} – 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$ . Иными словами, кожура служит своеобразным барьером на пути проникновения  $^{90}\text{Sr}$  из почвы в клубни картофеля. Скорость диффузии  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{45}\text{Ca}$  сильно зависит от возраста клубней; в молодых клубнях она в 10 раз меньше, чем в старых. Установление контактно-диффузионного механизма поступления  $^{90}\text{Sr}$  в клубни картофеля позволяет более целенаправленно осуществлять мероприятия по предотвращению радиоактивного загрязнения картофеля.

## **4. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И ПРОГНОЗ ВЕРТИКАЛЬНОЙ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ**

Исследование количественных закономерностей вертикальной миграции радионуклидов в почвах представляет интерес с нескольких точек зрения. Во-первых, от распределения излучателей по почвенному профилю зависит мощность дозы излучений над поверхностью почвы (мощность дозы снижается по мере проникновения радионуклидов в глубь почвы) [166, 167]. Во-вторых, вымывание радионуклидов поверхностными водами из почвы загрязненного участка зависит от концентрации радионуклидов в поверхностном слое, а она, в свою очередь, изменяется вследствие вертикальной миграции [120]. В-третьих, сведения о скорости вертикальной миграции в почвогрунтах требуются для оценки опасности радиоактивного загрязнения грунтовых вод малосорбирующими радионуклидами [168]. В-четвертых, корни растений неравномерно распределены по глубине почвы, поэтому изменение с течением времени распределения радионуклидов в пределах корнеобитаемого объема приводит к изменению их поступления в растения [169]. В-пятых, вследствие вертикальной миграции, направленной вверх, может со временем снижаться эффективность приема, заключающегося в глубоком захоронении или запашке загрязненного радионуклидами слоя с целью уменьшения поступления радионуклидов в сельскохозяйственные растения [170]. Наконец, в-шестых, изучение вертикальной миграции радионуклидов интересно и с точки зрения оценки скорости переноса элементов при почвообразовательном процессе.

При изучении всех этих явлений требуется знание того, насколько быстро мигрирует тот или иной радионуклид в конкретной почве при данных условиях. Во многих случаях необходимо уметь оценить распределение нуклида в будущем через достаточно длительный промежуток времени. Составление же обоснованного прогноза миграции возможно лишь на основе тех или иных модельных представлений о движущих силах миграции и вытекающих из этих представлений уравнений.

### **4.1. Теория вертикальной миграции радионуклидов в почвах**

Интерес к вертикальной миграции радионуклидов в почвах и грунтах возник в начале 50-х годов, когда в результате испытаний ядерного оружия на поверхности почв появились заметные количества радиоактивных загрязнений. В дальнейшем, по мере увеличения мощности взрывов и интенсивности глобальных радиоактивных выпадений, работы этого направления все более расширялись. В них наряду с химиками участвовали почвоведы, агрохимики, гидрологи, геофизики, медики-гиgienисты. К этому времени существовала достаточно развитая работами многих исследователей теория динамики сорбции веществ, применимая для описания миграции радионуклидов в почве.

Уже в ранних работах их авторы применяли методы и представления, развитые для описания движения вещества в колонке с адсорбентом. Одними из первых попытались описать миграцию радиоактивных загрязнений с помощью теоретических закономерностей Торнтуэт с соавт. [171]. Они основывались на варианте тарелочной теории динамики сорбции, предложенном ранее Миллером и Райтемейером [172] для обработки результатов колоночных опытов по передвижению  $^{89}\text{Sr}$  в почве при

фильтрации через нее воды. Торнтуэйт с соавт. [171] обработали данные по вертикальному распределению  $^{90}\text{Sr}$  в почвах штата Нью-Йорк (США) в природных условиях, получив удовлетворительное соответствие между расчетом и экспериментом.

К теоретическим работам этого этапа относится также статья Проута [173], где миграция  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в почве (свойства которой считались одинаковыми по глубине) рассматривалась как результат конвективного переноса фильтрующими осадками.

После установления основных движущих сил вертикальной миграции радионуклидов и реализации представлений о них в математической форме начался второй этап исследований. Для него характерно использование аналитических решений дифференциальных уравнений динамики сорбции в однородной среде как теоретической основы для обработки данных, полученных в природных наблюдениях. Одновременно продолжалось накопление фактических данных о миграции.

Вполне естественно, что большинство исследователей обратилось для описания миграции к хорошо разработанному усилиями многих авторов математическому аппарату теории хроматографии [174 – 184]. Почвенный профиль при этом считали аналогом колонки, заполненной ионообменной смолой.

Передвижение вещества в адсорбирующей среде описывается в общем виде следующей системой уравнений:

1) уравнение материального баланса вещества

$$U_1 \frac{\partial c_1}{\partial t} + U_2 \frac{\partial c_2}{\partial t} = -V_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} + D^* \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}; \quad (4.1)$$

2) уравнение кинетики сорбции

$$\frac{\partial c_2}{\partial t} = \varphi(c_1, c_2, t), \quad (4.2)$$

которое при  $t \rightarrow \infty$  обращается в уравнение изотермы адсорбции

$$c_2 = f(c_1). \quad (4.3)$$

Здесь  $c_1$  и  $c_2$  – концентрация вещества соответственно в растворе и в адсорбированном состоянии,  $U_1$  и  $U_2$  – объемная доля раствора в твердой фазе в общем объеме среды,  $V_1$  – линейная скорость движения раствора в среде,  $D^*$  – коэффициент квазидиффузии вещества в среде, учитывающий продольное развитие зоны вещества. Конкретный вид уравнений (4.2) и (4.3) зависит от свойств среды и вещества, а также от исходных положений, которые положены в основу той или иной теории.

Говоря о миграции радионуклидов в почвах, можно постулировать линейность изотермы адсорбции, так как весовые количества компонентов радиоактивных загрязнений, как правило, ничтожно малы по сравнению с адсорбционной емкостью почвы. По отношению к природным условиям миграции в большинстве случаев должно соблюдаться условие наличия равновесия между жидкой и твердой фазами почвы. Наконец, из-за малых средних скоростей движения почвенной влаги, как сказано выше, нельзя пренебрегать учетом продольной диффузии. Для этого случая приведенная выше система уравнений сводится (если не учитывать радиоактивный распад нуклида) к уравнению конвективной диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - V \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (4.4)$$

где  $c$  – средняя по всем фазам концентрация радионуклида в почве;  $D$  – эффективный коэффициент диффузии (или квазидиффузии) радионуклида в почве;  $V$  – линейная скорость движения радионуклида под действием потока влаги. При необходимости учесть радиоактивный распад в правую часть уравнения следует добавить член  $\lambda c$ .

Среди других миграционных процессов диффузия выделяется тем, что будучи обусловлена тепловым движением ионов и молекул, она протекает непрерывно при любых погодно-климатических условиях. В то же время скорости конвективных потоков в почве обычно невелики. Например, при изучении водного режима почв в естественных условиях с помощью  $^3\text{H}$  было установлено, что при среднегодовой норме осадков 220 мм средняя скорость фильтрации почвенной влаги лежала в пределах  $(1 - 1,8) \cdot 10^{-6}$  см/с [185, 186]. Поэтому было естественным предположить, что с количественной точки зрения вклад диффузии в суммарное передвижение может оказаться сопоставимым, а в ряде случаев и преобладающим по сравнению со вкладом конвективного переноса. Такое предположение было впервые выдвинто нами в результате анализа литературного материала, касающегося вертикального распределения глобального  $^{90}\text{Sr}$  в почвах [187]. Рассмотрение вертикальной миграции как диффузионного процесса сильно упрощает математический аппарат, используемый при расчетах. Диффузионный подход будет подробно описан ниже.

Стремясь к дальнейшему приближению модельных математических представлений к условиям реальных природных почв, приходится столкнуться с трудностями принципиального характера. Поскольку свойства почв и характер их изменений при переходе от одного горизонта к другому очень многообразны, нет возможности предложить какую-либо универсальную зависимость изменения свойств по глубине профиля, пригодную для всех типов почв. Выходом из создавшегося положения служит применение не аналитических, а численных математических методов решения уравнения переноса. Аналитические уравнения миграции в этом случае используются лишь для составления алгоритма численного расчета, т. е. для указания, какие именно действия следует произвести с имеющимися числами, чтобы получить искомые величины.

Численные методы расчета в отличие от аналитических обладают той особенностью, что представляют принципиальную возможность рассматривать миграцию в почвенных профилях с любым сочетанием свойств отдельных слоев, не ограничивая его допущениями о том или ином характере изменения свойств почвы с глубиной. Численные методы обычно реализуются в виде машинных программ для ЭВМ, использование которых стало в настоящее время доступным для представителей различных нематематических специальностей.

Примерами моделей миграции, основанных на использовании численных методов расчета, являются работы [188 – 191], рассматривавшие вертикальную миграцию  $^{90}\text{Sr}$  в почве как результат одновременного совместного движения под влиянием фильтрации влаги и диффузионного перемещения.

Подводя итог сказанному, можно предложить классификацию теорий вертикальной миграции радионуклидов в почвах, во-первых, по признаку однородности или неоднородности почвы как объекта рассмотрения и, во-вторых, фактора миграции, рассматриваемого в качестве главного (табл. 4.1).

Кроме обсуждавшихся выше содержательных моделей миграции в ли-

Таблица 4.1

## Классификация теорий вертикальной миграции радионуклидов в почве

Объект рассмотрения	Учитываемый фактор		
	конвективный перенос	диффузия	конвективно-диффузионный перенос
Однородная почва	Проут и др. [173], Шигехиса и др. [192], [187], П. Ф. Дол- Торнтузйт и др. [171], А. С. Белиц- кий, Е. И. Орлова [168]	В. М. Прохоров и др. [195], Ю. М. Свири- жев и др. [196], Л. В. Кириченко [197]	В. Л. Анахин и др. [195], Ю. М. Свири- жев и др. [196], Л. В. Кириченко [197]
Почва с заданным в виде функции изменением свойств по глубине			
Почва с произвольным изменением свойств по глубине	В. М. Прохоров, М. В. Рыжинский [194]	Фриссель и др. [190], В. М. Прохоров [191]	

тературе известны работы, устанавливающие те или иные эмпирические закономерности.

Так, Л. И. Болтнева и др. [199] показали, что вертикальное распределение глобального  $^{137}\text{Cs}$  в почве до глубины 3 – 5 см удовлетворительно описывается экспонентой

$$c = c_0 \exp(-\beta x), \quad (4.5)$$

где  $c$  – концентрация на глубине  $x$ ;  $c_0$  – концентрация при  $x = 0$ ;  $\beta$  – константа, лежащая для разных почв в пределах 0,4 – 2,2.

В. Ф. Брендаков [200, 201] использовал зависимость того же вида для нахождения  $\beta$  как характеристики миграции нескольких радионуклидов ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{144}\text{Ce}$ ) в горно-луговых почвах при глобальных выпадениях. Он употребил также в качестве характеристики глубины проникновения координату центра запаса радионуклида  $\bar{x}$

$$\bar{x} = \sum P_i x_i / \sum x_i, \quad (4.6)$$

где  $P_i$  – содержание радионуклида в  $i$ -м слое почвы;  $x_i$  – расстояние середины  $i$ -го слоя от поверхности почвы.

Изучая в длительных опытах миграцию в почве однократно внесенного  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в природных условиях, Сквайр и Миддлтон [202, 203] применили в качестве характеристики медианную глубину проникновения, т. е. глубину, ниже которой проникло 50% радионуклида. Эту величину измерили в зависимости от времени для различных почв.

Обшим недостатком эмпирических закономерностей миграции является ограниченная область их применения, не допускающая обобщения

данных, полученных на разных типах почв и в различных климатических условиях.

Было бы неправильным полагать, что с появлением численных методов, позволяющих рассчитывать динамику перемещения радионуклидов с максимальным приближением к реальным условиям, отпадает необходимость в применении более грубых методов. Во многих случаях требуется на основании ограниченного количества экспериментальных данных (например, на основании вертикального распределения радионуклида в некоторый момент времени) производить ориентировочные прогнозы миграции радионуклидов. В этих случаях главными критериями, предъявляемыми к методу прогноза, являются быстрота и простота расчета, а также минимальное число характеристик, требующихся для расчета. Этим критериям удовлетворяют методы, основанные на аналитических решениях уравнений переноса при упрощенном рассмотрении явления миграции. В частности, ниже нами приводятся примеры использования для прогноза миграции в природных условиях формул, относящихся к чисто диффузионному переносу в однородной среде.

Таким образом, для точных расчетов, учитывающих реальные почвенные условия, которые проявляются в изменении характеристик переноса по временам года и с глубиной почвы, целесообразно использовать численные методы решения уравнений переноса, основанные на применении ЭВМ. Для приближенных экспрессных расчетов, а также для нахождения характеристик переноса, целесообразно применять аналитические решения, относящиеся к упрощенным случаям. Нами были разработаны и применены методы, принадлежащие к обеим этим категориям.

#### 4.2. Приближенный метод расчета вертикальной миграции радионуклидов

В основе метода лежат два допущения: 1) миграция радиоактивных загрязнений рассматривается как диффузионный (или квазидиффузионный) процесс; 2) решения уравнения диффузии, относящиеся к однородной среде, применяются к неоднородной по глубине почве.

По экспериментальным данным, выраженным в виде относительного содержания радионуклида в верхнем слое почвы определенной толщины, находили кажущийся коэффициент диффузии, т. е. значение коэффициента диффузии, при котором один только процесс диффузии вызывает такое же вертикальное распределение радионуклида, какое наблюдается фактически. Сравнивая по величине значения кажущегося коэффициента диффузии и коэффициента диффузии, найденного в лабораторных опытах, судили о том, насколько велика роль диффузии в миграции данного радионуклида. Для нахождения кажущегося коэффициента диффузии нами разработан простой способ, изложенный ниже.

Найдем выражение для количества радионуклида, содержащегося в верхнем слое почвы. Пусть концентрация радионуклида по глубине почвы выражается функцией  $c(x, t)$ , где  $x$  — глубина, отсчитываемая от поверхности,  $t$  — время диффузии. Количество радионуклида, содержащееся в слое, лежащем между глубинами 0 и  $l$ , тогда равно

$$m = \int_0^l c(x, t) dx. \quad (4.7)$$

Доля от общего количества радионуклида в почве равна

$$q = \frac{\int_0^l c(x, t) dx}{\int_0^\infty c(x, t) dx} \quad (4.8)$$

Для того чтобы конкретизировать это выражение, необходимо задать вид функции  $c(x, t)$ . Мы рассмотрели 5 случаев, наиболее близко подходящих к естественным условиям. В первых трех случаях считали, что до начала диффузии почва не содержит радионуклида.

1. В начальный момент времени на поверхность почвы попадает некоторое количество нуклида  $Q$ . В дальнейшем на поверхность нуклид больше не поступает. Концентрация диффундирующего радионуклида в зависимости от расстояния  $x$ , времени  $t$  и кажущегося коэффициента диффузии  $D_K$  описывается выражением:

$$c(x, t) = (Q/\sqrt{\pi D_K t}) \exp(-x^2/4D_K t). \quad (4.9)$$

Подставив его в выражение (4.8), получим формулу для доли радионуклида в верхнем слое

$$q = \Phi(y), \quad (4.10)$$

где  $\Phi(y)$  – интеграл вероятностей, а  $y = l/2\sqrt{D_K t}$  – безразмерный параметр. По формуле (4.10), зная время, прошедшее с момента попадания радионуклида на поверхность, и коэффициент диффузии радионуклида, легко определить долю радионуклида в верхнем слое толщиной  $l$ . Если требуется вычислить содержание в более глубоких слоях, например, в слое, лежащем между глубиной  $l$  и  $2l$ , то находят содержание в слое  $0 - l$  и т. д. Как видно из формулы (4.10), доля радионуклида в верхнем слое не зависит от уровня первоначального загрязнения поверхности. График функции (4.10) приведен на рис. 4.1, а (кривая 1).

Чаще, однако, встречаются такие условия загрязнения почвы, когда радионуклид во время процесса диффузии продолжает поступать на поверхность почвы в результате, например, глобальных радиоактивных выпадений. В этих случаях граничное условие на поверхности можно задать в виде зависимости поверхностной концентрации от времени.

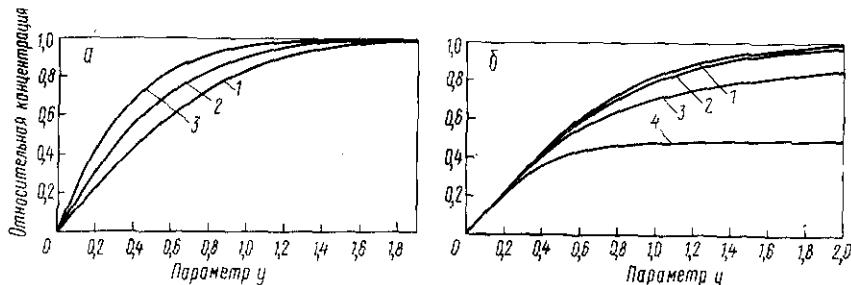


Рис. 4.1. Зависимость относительной концентрации радионуклида в верхнем слое почвы от параметра  $y = l/2\sqrt{D_K t}$ :

а – для трех случаев загрязнения поверхности (1 – разовое, 2 – постоянная концентрация радионуклида, 3 – линейно возрастающая со временем концентрация радионуклида); б – в начальный момент времени концентрация радионуклида в поверхностном слое почвы толщиной  $h = pl$  постоянна

Соответствующее решение уравнения диффузии имеет вид [48]

$$c(x, t) = \frac{x}{2\sqrt{\pi D}} \int_0^t c(0, \tau) (t - \tau)^{-3/2} \exp \left[ -\frac{x^2}{4D_K(t - \tau)} \right] d\tau. \quad (4.11)$$

После подстановки уравнения (4.11) в уравнение (4.8) и интегрирования получим общее выражение для

$$q = 1 - \frac{\int_0^t \frac{c(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} \exp \left[ -x^2/4D_K(t - \tau) \right] d\tau}{\int_0^t \frac{c(0, \tau)}{\sqrt{t - \tau}} d\tau}. \quad (4.12)$$

Далее остается выбрать подходящую зависимость  $c(0, t)$ , подставить ее в выражение (4.12) и, проинтегрировав, получить формулу для расчета, что и сделано для двух описанных ниже случаев.

2. В самом простом случае концентрация на поверхности в течение всего процесса остается постоянной, т. е.

$$c(0, t) = c_0 = \text{const.} \quad (4.13)$$

Примером этого случая может служить диффузия в дно водоема, содержащего радиоактивное вещество, при условии, что убыль вещества с поверхности в результате диффузии постоянно пополняется адсорбцией вещества из воды, так что заметного изменения концентрации нуклида на поверхности дна не происходит. Подставив граничное условие  $c(0, t) = c_0$  в выражение (4.12), получаем

$$q = 1 - \exp(-y^2) + \sqrt{\pi} y \Phi^*(y). \quad (4.14)$$

Важно отметить, что в выражение (4.14) не входит сама поверхностная концентрация  $c_0$ . Иначе говоря, доля радионуклида в верхнем слое не зависит от поверхностной концентрации, хотя абсолютное количество радионуклида при ином значении  $c_0$  несомненно будет другим. График функции (4.14) представлен на рис. 4.1, а (кривая 2).

3. В природных условиях содержание радиоактивных загрязнений на поверхности почвы может не оставаться постоянным. В качестве первого приближения будем считать, что концентрация радионуклида на поверхности линейно возрастает со временем

$$c(0, t) = at. \quad (4.15)$$

Подставив это граничное условие в выражение (4.12), получили после интегрирования

$$q = 1/2 \left\{ 3\sqrt{\pi} \Phi^*(y) (1 + 2/3y^2)y + 3[1 + 2/3\exp(-y^2) \times \right. \\ \left. \times (1 + y^2)] - 1 \right\}. \quad (4.16)$$

Существенно, что и здесь доля радионуклида в верхнем слое не зависит ни от скорости нарастания поверхностной концентрации радионуклида, заданной коэффициентом  $a$  в граничном условии, ни от самой поверхностной концентрации, а целиком определяется величинами, входящими в параметр  $y$ . График выражения (4.16) приведен на рис. 4.1, а (кривая 3).

Наконец, возможны такие условия радиоактивного загрязнения, при которых отсчет времени миграции начинается, когда радионуклид уже распределен в слое почвы более или менее значительной толщины. В дальнейшем радионуклид мигрирует из этого слоя в почвенную толщу.

4. В простейшем случае в верхнем слое почвы толщиной  $h$  концентрация радионуклида в начальный момент времени постоянна и равна  $c_0$ . Этот случай можно отождествить с ситуацией, когда загрязненный участок перепахан и далее оставлен без обработки. Решение уравнения диффузии будет [48]

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[ \Phi\left(\frac{h-x}{2\sqrt{D_K t}}\right) + \Phi\left(\frac{h+x}{2\sqrt{D_K t}}\right) \right]. \quad (4.17)$$

Найденное нами выражение для доли радионуклида в верхнем слое почвы толщиной  $h$  имеет вид

$$\begin{aligned} q &\approx \frac{1}{2n} \left\{ (n+1)\Phi[y(n-1)] - (n-1)\Phi[y(n-1)] + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{y\sqrt{\pi}} [\exp(-y^2(n+1)^2) - \exp(-y^2(n-1)^2)] \right\}, \end{aligned} \quad (4.18)$$

где  $n = h/h$ . В этом случае в отличие от предыдущих доля радионуклида  $q$  зависит не только от параметра  $y = h/2\sqrt{D_K t}$ , но и от отношения  $n$ . Графики зависимости  $q$  от  $y$  для  $n = 0,25, 0,5, 1$  и  $2$  приведены на рис. 4.1, б ( $1 - n = 0,25; 2 - n = 0,5; 3 - n = 1; 4 - n = 2$ ).

5. Если начальная концентрация радионуклида в верхнем слое почвы не постоянна, ее обычно можно аппроксимировать экспонентой

$$c(x, 0) = c_0 \exp(-ax), \quad (4.19)$$

где  $c_0$  – начальная концентрация на поверхности почвы,  $a$  – константа. Такое распределение радионуклида имеет место, в частности, в навале грунта, образовавшемся в зоне подземного ядерного взрыва [134]. Решив уравнение диффузии для этого случая, получили

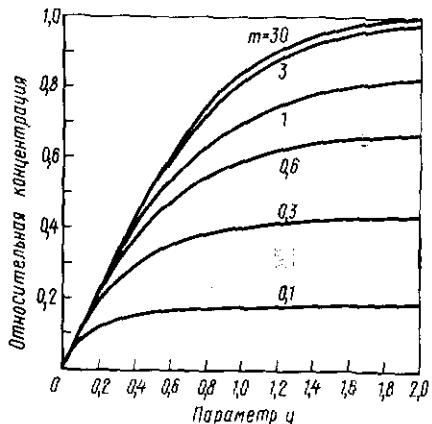
$$\begin{aligned} c(x, t) &= \frac{c_0}{2} \left[ \exp a(aD_K t - x) \Phi\left(\frac{2aD_K t - x}{2\sqrt{D_K t}}\right) + \right. \\ &+ \left. \exp a(aD_K t + x) \Phi\left(\frac{2aD_K t + x}{2\sqrt{D_K t}}\right) \right]. \end{aligned} \quad (4.20)$$

Проинтегрировав уравнение (4.20), нашли выражение для доли радионуклида в верхнем слое почвы:

$$\begin{aligned} q &= \frac{1}{2} \exp(-y^2) \left[ \exp\left(\frac{m}{y} + y\right)^2 \Phi\left(\frac{m}{y} + y\right) - \right. \\ &- \left. \exp\left(\frac{m}{y} - y\right)^2 \Phi\left(\frac{m}{y} - y\right) + 2 \exp(y^2) \Phi(y) \right], \end{aligned} \quad (4.21)$$

где  $m = a/h/2$ . Здесь, как и в предыдущем случае,  $q$  зависит от двух без-

Рис. 4.2. Зависимость относительной концентрации радионуклида в верхнем слое почвы от параметра  $u = 1/2 \sqrt{D_K t}$ . В начальный момент времени распределение радионуклида по профилю почвы описывается экспонентой  $c = c_0 \exp(-ax)$



размерных параметров:  $u$  и  $t$ . Графики зависимости  $q$  от  $u$  для нескольких значений  $t$  приведены на рис. 4.2.

Формулы (4.10) — (4.12), (4.14), (4.16), (4.18) и (4.21) охватывают наиболее простые условия диффузии радионуклидов и дают возможность по известным кажущимся коэффициентам диффузии и времени определить относительное содержание радионуклида в верхнем слое почвы любой толщины. Можно решать и обратную задачу: зная из опыта содержание радионуклида в верхнем слое, находить соответствующий ему кажущийся коэффициент диффузии. Использование для этих целей приведенных графиков делает определение  $D_K$  по известной величине  $q$  или  $q$  по известной величине  $D_K$  очень простым.

При использовании указанного выше метода единственной характеристикой миграции служит кажущийся коэффициент диффузии; в случае неоднородной почвы он принимает несколько значений соответственно числу рассматриваемых слоев почвы. Учет, наряду с диффузией, других факторов, вызывающих миграцию радионуклидов в почве, требует знания по крайней мере двух независимых характеристик, определить или даже просто оценить которые часто бывает затруднительно. Нахождение же кажущегося коэффициента диффузии и последующий прогноз на его основе производятся по одним лишь данным о вертикальном распределении радионуклида без привлечения каких-либо других почвенно-климатических показателей.

Результаты применения и проверки метода изложены в разд. 4.3, 4.4 и 4.5.3.

### 4.3. Анализ данных о миграции глобального $^{90}\text{Sr}$

Описанный выше метод использовали для того, чтобы по литературным данным вертикального распределения  $^{90}\text{Sr}$  в почве вычислить соответствующие кажущиеся коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$  [39]. Анализу подверглись результаты, касающиеся распределения глобального  $^{90}\text{Sr}$ , выпадавшего на поверхность земли в результате испытаний ядерного оружия. При расчете условно полагали, что концентрация  $^{90}\text{Sr}$  на поверхности почвы линейно увеличивалась со временем, начиная с 1947 г. Разумеется, фактически рост концентрации  $^{90}\text{Sr}$  происходил не по линейному закону, а гораздо более сложным образом. Тем не менее это

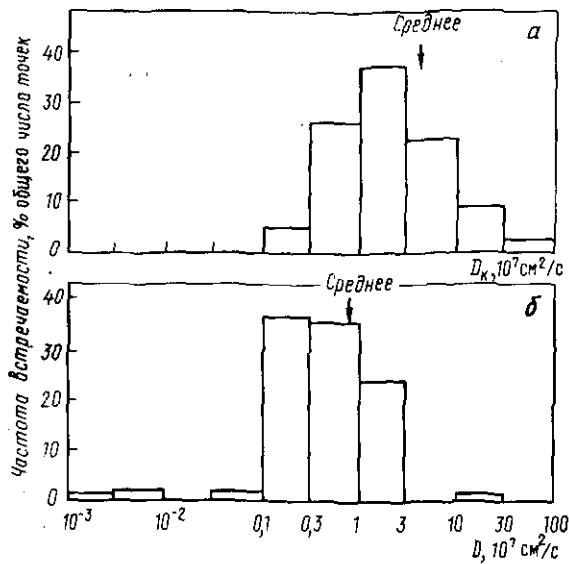


Рис. 4.3. Частотное распределение значений кажущегося коэффициента диффузии  $D_K$  и коэффициента диффузии  $D$ :

*a* – результаты обработки полевых наблюдений (175 точек); *б* – результаты лабораторных измерений (170 точек)

приближение, значительно упрощая расчет, вносит в него не слишком существенную ошибку, тем менее важную, что целью расчета на этом этапе была лишь качественная оценка роли диффузии. Обработали данные 13 литературных источников [56, 204], относящиеся к 53 почвенным разрезам и насчитывающие 175 проанализированных на содержание  $^{90}\text{Sr}$  почвенных слоев. Кажущиеся коэффициенты диффузии, полученные из экспериментальных данных разных авторов, лежат в пределах от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $35 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  со средним значением  $4,2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Разбив все 175 обрабатываемых значений  $D_K$  на 6 интервалов, приблизительно равных в логарифмическом масштабе, получим, что 90% общего числа точек  $D_K$  лежит в промежутке от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$  (рис. 4.3). Поскольку в выборку включены данные, которые относятся к почвам, находящимся в весьма различных климатических зонах и принадлежащим к разным почвенным типам, этот промежуток, по-видимому, можно считать наиболее типичным и для других почв. Сравнение этого интервала значений  $D_K$  со значениями коэффициента диффузии, полученными в лабораторных условиях, показывает их близость (см. рис. 4.3). Найденные в лабораторных условиях коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$  для 170 образцов различных почв в большинстве своем находятся в пределах от  $1 \cdot 10^{-8}$  до  $3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$  со средним значением, равным  $8 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Тот факт, что интервал кажущихся коэффициентов диффузии и коэффициентов диффузии, полученных в лабораторных условиях, в значительной степени перекрываеться, свидетельствует о существенной роли процесса диффузии в вертикальной миграции  $^{90}\text{Sr}$ .

В случаях, когда анализировались различные по глубине слои одного и того же профиля, кажущиеся коэффициенты диффузии, как правило,

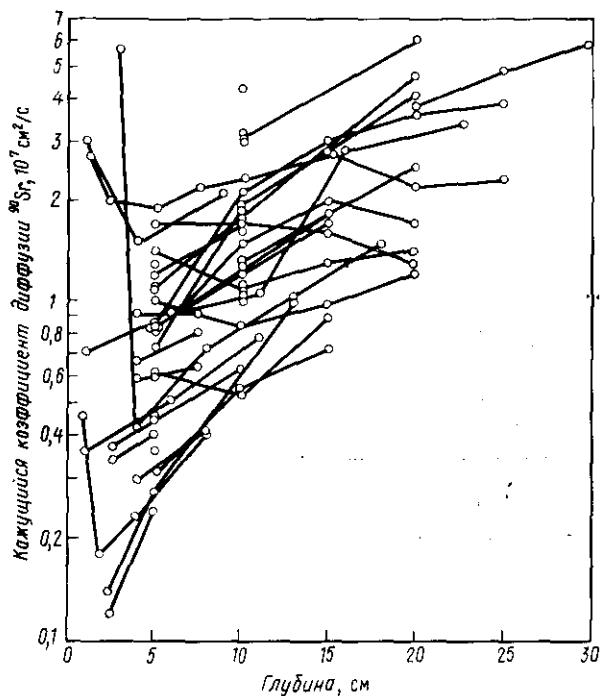


Рис. 4.4. Зависимость кажущегося коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  от глубины (обработка данных разных авторов)

увеличивались с глубиной (рис. 4.4). Это может быть вызвано двумя причинами: уменьшением с глубиной адсорбционной способности почвы по отношению к  $^{90}\text{Sr}$  и несовершенством исходного предположения о диффузионном или квазидиффузионном характере миграции  $^{90}\text{Sr}$ . Оба объяснения в качестве исходных представляются достаточно убедительными.

С целью решения этого вопроса мы обработали экспериментальные данные работы [202], касающиеся многолетней миграции  $^{90}\text{Sr}$  в почвах, которые специально были перемешаны для придания им однородности. В опытах, описанных в этой работе, перемешанную почву загружали в бетонные цилиндры высотой 0,9 м и диаметром 0,9 м, врытые в землю под открытым небом. После выдерживания в течение 9 мес (для естественного оседания почвы) на ее поверхность вносили свободный от носителя  $^{90}\text{Sr}$ . Далее, отбирая пробы почвы, измеряли распределение  $^{90}\text{Sr}$  по глубине в течение 6 – 8 лет. Растительность на поверхности почвы уничтожали, так что перенос  $^{90}\text{Sr}$  по корневым системам был исключен. Опыты проводили с 8 почвами, значительно различавшимися по свойствам.

Пользуясь графиком, построенным по уравнению (4.10) (см. рис. 4.1, а, случай разового загрязнения поверхности почвы), находили кажущиеся коэффициенты диффузии, соответствующие экспериментальным содержаниям  $^{90}\text{Sr}$  в слоях различной толщины для 3 – 4 сроков миграции, начиная с 2,5 – 3 лет [39]. Для 7 из 8 взятых для опытов почв су-

щественного возрастания  $D_K$  по мере увеличения глубины не наблюдалось. Учитывая наличие неизбежного экспериментального разброса данных, а также возможных систематических ошибок опыта, можно заключить, что применение предложенного выше метода расчета кажущегося коэффициента диффузии к однородным по глубине почвам дало в большинстве случаев приблизительно постоянные значения  $D_K$ .

Это означает, что возрастание кажущегося коэффициента диффузии с глубиной, наблюдавшееся для глобального  $^{90}\text{Sr}$ , обусловлено, главным образом, не особенностями метода расчета, а действительным возрастанием подвижности  $^{90}\text{Sr}$  по мере его проникновения в более глубокие слои почвы. Этот вывод открывает возможность приближенного прогноза вертикальной миграции радионуклидов не только в однородной, но и в неоднородной почве.

Заключение о значительной роли диффузионных и квазидиффузионных процессов в вертикальной миграции  $^{90}\text{Sr}$  в почвах и о возможности на этой основе прогноза миграции  $^{90}\text{Sr}$  было впервые сформулировано нами в 1965 г. С тех пор этот вывод получил подтверждение в работах других исследователей [13, 55 – 57, 188 – 190, 197, 198, 205, 206]. В настоящее время при математическом описании вертикальной миграции радионуклидов в почве в природных условиях, как правило, учитывается перемещение, обусловленное диффузией.

#### 4.4. Приближенный прогноз миграции глобального $^{90}\text{Sr}$

Существенная роль диффузионного (или квазидиффузионного) перемещения  $^{90}\text{Sr}$  в почвах дает основания для приближенного расчета миграции  $^{90}\text{Sr}$  в неоднородной почве на основе использования диффузионных формул, относящихся к однородной почве. Для этого с помощью метода, описанного в разд. 5.2, из экспериментальных данных по распределению  $^{90}\text{Sr}$  в почвенном профиле следует найти кажущийся коэффициент диффузии  $D_K$  для различных по толщине слоев почвы, условно рассматриваемых как однородные. Например, если содержание  $^{90}\text{Sr}$  задано в слоях 0 – 5, 5 – 10, 10 – 20 см, то значения  $D_K$  будут относиться соответственно, к слоям 0 – 5, 0 – 10 и 0 – 20 см. Заметим, что хотя при нахождении  $D_K$  для каждого слоя почва в нем считается однородной, значения  $D_K$  для разных слоев получаются различными, что отражает неоднородность профиля. Пользуясь этими значениями, можно ориентировочно находить содержание  $^{90}\text{Sr}$ , относящееся к тем моментам времени, для которых непосредственных измерений не проводилось.

Для выяснения точности описания вертикального распределения радионуклида воспользовались литературными данными о вертикальном распределении глобального  $^{90}\text{Sr}$  в 12 образцах почвы и 12 сроков отбора проб, с 1958 по 1969 г. ежегодно [169].

В ходе расчета [39] находили значения  $D_K$  для всех 12 сроков отбора проб и усредняли их до каждого слоя почвы, получая  $D_{\text{ср}}$ . Используя  $D_{\text{ср}}$ , вычисляли содержание ( $P$ )  $^{90}\text{Sr}$  в каждом слое, отклонения (абсолютное  $\Delta$  и относительное  $\delta$ ) расчетного содержания от экспериментального, а также прогностическое содержание  $^{90}\text{Sr}$  для 1970, 1971 и 1972 гг. Целью расчета было выяснить, насколько точно можно описывать распределение  $^{90}\text{Sr}$  в почве, если в качестве характеристик переноса использовать кажущиеся коэффициенты диффузии, усредненные в пределах отдельных слоев.

Результаты расчета, изложенные в работе [169], показали, что  $D_K$ ,

вычисленное для отдельных сроков отбора проб, лежит для разных почв в пределах  $(0,31 - 3,49) \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с со средневзвешенным значением  $1,14 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. После усреднения  $D_K$  по срокам отбора проб интервал сужается до  $(0,41 - 1,67) \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, что хорошо согласуется с данными, приведенными в разд. 4.1 и 4.3.

Относительные отклонения,  $\delta$ , содержания  $^{90}\text{Sr}$  в почвенных слоях, полученные экспериментально, от значений, вычисленных на основании полученных средних значений  $D_K$ , приведены в работе [169] для всех 12 сроков отбора проб (180 точек). Средние отклонения,  $\delta_{ср}$ , для отдельных слоев сравнительно невелики и составляют от 3,6 до 37%. При этом они минимальны (3,6 – 13%) в верхних слоях всех почв, где содержание  $^{90}\text{Sr}$  выше всего. Поэтому и средние абсолютные отклонения для верхних слоев почвы, представляющих со многих точек зрения наибольший интерес, незначительны (0,03 – 0,07 суммарного содержания  $^{90}\text{Sr}$  в данной почве).

Частота появления различных значений  $\delta$  приведена в табл. 4.2. Около 75% всех значений  $\delta$  не превышает 20%, а 94% от общего числа точек не превышает 60%.

Таблица 4.2  
Частота встречаемости различных значений  
относительного отклонения  $\delta$

Интервал значений относительного отклонения $\delta$ , %	0 – 20	20 – 40	40 – 60	60 – 80	80 – 100	> 100
Число точек, находящихся в данном интервале	131	31	8	3	6	1
Число точек, %	73	17	4	2	3	1

Усредненные для каждой почвы значения  $\delta_{ср}$  находятся в пределах 15 – 22%, что следует считать очень небольшим отклонением, с учетом допущений, положенных в основу расчета. Отсюда следует, что предложенный нами приближенный метод расчета миграции приводит к хорошему совпадению с экспериментом. Это доказывает возможность использования метода для прогноза миграции радионуклидов в неоднородных по профилю почвах.

Таким образом, разработанный приближенный метод прогноза вертикальной миграции радионуклидов дает возможность просто и с достаточной для ориентировочной оценки точностью проводить расчеты, касающиеся перераспределения во времени  $^{90}\text{Sr}$  в неоднородных по глубине почвах.

#### 4.5. Миграция $^{90}\text{Sr}$ при разовом попадании

Как было показано выше, для ориентировочных расчетов миграции можно использовать представление о почве как однородной миграционной среде, однако это допущение является сильно упрощенным и в некоторых случаях неприемлемым. Поэтому имелась необходимость в разработке такого метода расчета миграции, который учитывал бы изменение свойств почвы с глубиной. Наиболее рациональный путь достижения этой цели – разработка численных машинных методов.

#### 4.5.1. Метод расчета миграции и его проверка

Разработанный автором и его сотрудниками [39] метод описывает вертикальную миграцию при разовом попадании  $^{90}\text{Sr}$  на поверхность. В основу метода положены следующие исходные предпосылки.

1. Неоднородность почв по глубине учитывалась тем, что почвенный профиль рассматривали как отдельные слои, в пределах каждого из которых все свойства почвы одинаковы. Эти слои могут совпадать с генетическими горизонтами почвы. При этом не накладывается никаких принципиальных ограничений ни на толщину отдельных слоев, ни на их число.

2. Считали, что перемещение радионуклидов в почвенном профиле происходит только в результате конвективного переноса почвенной влагой и диффузии. Количественными характеристиками этих процессов служат, соответственно, средняя линейная скорость конвективного переноса и средний эффективный коэффициент диффузии радионуклида.

3. Считали, что радионуклид в почве мигрирует в условиях адсорбционного равновесия между твердой и жидкой фазами почвы, т. е. соотношение между концентрациями радионуклида в этих фазах соответствует изотерме адсорбции.

4. В пределах каждого слоя, на которые поделен профиль, свойства почвы, а значит и отражающие их параметры переноса радионуклида, в течение года могут принимать 4 различных значения, которые повторяются каждый год. В большинстве случаев, однако, достаточно считать, что параметры переноса имеют лишь два значения: для периода положительных (лето) и периода отрицательных (зима) температур почвы.

5. Процесс перемещения рассматривали как дискретный во времени и по координате. Время миграции считали состоящим из отдельных элементарных промежутков (шагов по времени), а почвенный профиль — из элементарных слоев (шагов по координате). На границах между элементарными слоями отсутствует поглощение или выделение радионуклида, т. е. его количество, выходящее из любого элементарного слоя, равно количеству, поступающему в следующий элементарный слой.

На основании этих положений был рассмотрен баланс радионуклида в  $i$ -м элементарном слое. Количество радионуклида  $Q_{m+1, i}$  в элементарном слое в  $(t + 1)$ -й элементарный промежуток времени равно его количеству в предыдущий  $t$ -й промежуток времени  $Q_{m, i}$  плюс разность между количеством, вошедшим в этот слой из вышележащего элементарного слоя,  $J_{\text{вх}}$  и количеством, вышедшем в нижележащий элементарный слой,  $J_{\text{вых}}$ :

$$Q_{m+1, i} = Q_{m, i} + J_{\text{вх}} - J_{\text{вых}}. \quad (4.22)$$

Поскольку и поступление радионуклида в элементарный слой, и выход из него вызваны сочетанием ионной диффузии и конвективного переноса с почвенной влагой, для  $J_{\text{вх}}$  и  $J_{\text{вых}}$  можно записать

$$J = \left( -D \frac{\partial c}{\partial x} + Vc \right) \Delta t, \quad (4.23)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии радионуклида в данном слое;  $V$  — линейная скорость конвективного переноса радионуклида в данном слое;  $c$  — концентрация радионуклида;  $x$  — координата;  $\Delta t$  — длительность рассматриваемого промежутка времени (шага по времени).

Далее подставили выражения для  $J_{\text{вх}}$  и  $J_{\text{вых}}$ , записанные в разностной форме, в уравнение (4.22) и после небольших преобразований получили рекуррентные формулы для последовательного расчета миграции радионуклида по слоям почвенного профиля. На основе формул была разработана машинная программа расчета на языке Алгол-60 [191].

В наших расчетах шаг по координате составлял обычно 0,5 см, шаг по времени — 5 суток, рассматриваемая глубина — 30 — 100 см, продолжительность миграции — до 20 лет. Время расчета одного варианта на ЭЦВМ БЭСМ-4 составляло 10 — 30 мин.

#### 4.5.2. Экспериментальное изучение миграции $^{90}\text{Sr}$

Разработанный метод расчета был применен для описания вертикальной миграции  $^{90}\text{Sr}$  в нескольких почвах в естественных условиях. Были использованы опытные площадки, заложенные на почвах различного типа, на поверхность которых ранее был внесен  $^{90}\text{Sr}$  в виде нитрата без добавления носителя в количестве, достаточном для надежного радиометрического анализа [55, 207]. Опытные площадки находились в зоне южной тайги и имели почвы следующих типов: лугово-черноземная, выщелоченный чернозем, солонец, серая лесная (3 разновидности), чернозем под лесом, дерново-подзолистая, песчаная.

На опытных площадках брали на радиометрический и химический анализ образцы почвы. Было измерено вертикальное распределение  $^{90}\text{Sr}$  в почвах для периода 13 — 14 лет после нанесения радионуклида. Кроме того, использовали данные работы [208] по распределению  $^{90}\text{Sr}$  в 5 из изученных почв для периодов 6 и 10 лет.

Цель данного этапа работы — найти коэффициенты  $D$  и  $V$  для отдельных слоев изученных почв, добиться адекватности модели и явления миграции, составить прогноз миграции на будущее.

Для нахождения коэффициента  $D$  следовало предварительно уточнить его экспериментальный смысл. Дело в том, что при использовании уравнения конвективной диффузии

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - V \frac{\partial c}{\partial x} \quad (4.24)$$

для описания движения вещества в адсорбирующей пористой среде, коэффициент  $D^*$  характеризует собой не только продольную диффузию вещества, но и грануляционное Гидродинамическое размытие зоны вещества и размытие, обусловленное кинетикой сорбции вещества. Поэтому коэффициент  $D^*$ , называемый коэффициентом квазидиффузии, часто записывают в виде суммы членов, из которых каждый ответствен за отдельный механизм размытия

$$D^* = D_{\text{диф}} + D_{\text{гран}} + D_{\text{кин}}, \quad (4.25)$$

$D_{\text{гран}}$  и  $D_{\text{кин}}$  зависят от скорости потока раствора, и при больших скоростях их вклад может значительно превышать вклад истинно диффузионного члена  $D_{\text{диф}}$ .

Средние скорости движения почвенной влаги в полосе умеренного климата СССР не превышают  $10^{-6}$  см/с.. При таких скоростях вклады грануляционного и кинетического размытия обычно считают пренебрежимо малыми [209], а размытие — целиком обусловленным ионной или молекуллярной диффузией. Были проведены опыты с целью подтвердить это

экспериментально на двух почвах (выщелоченный чернозем и песчаная почва). В этих почвах измеряли коэффициент квазидиффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  при нескольких скоростях движения воды, а также коэффициент диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$ , полученный при отсутствии потока влаги. Поскольку влажность почв ( $\theta$ ) в двух сериях опытов различалась, сравнивали не непосредственно коэффициенты  $D^*$  и  $D$ , а отношения  $D^*/\theta$  и  $D/\theta$ . Они практически совпадали для обеих почв (табл. 4.3).

Таким образом, опыты подтвердили, что в природном интервале скоростей движения почвенной влаги размытие зоны  ${}^{90}\text{Sr}$  при его вертикальном перемещении в почве практически полностью обусловлено ионной диффузией, а вкладом грануляционного и кинетического эффектов можно пренебречь. Этот вывод открывает возможность при расчете перемещения в почве  ${}^{90}\text{Sr}$  использовать в уравнении конвективной диффузии в качестве коэффициента квазидиффузии коэффициент ионной диффузии.

**Таблица 4.3**  
**Сравнение коэффициентов квазидиффузии ( $D^*$ ) и диффузии ( $D$ )  ${}^{90}\text{Sr}$**   
**для двух почв при скорости движения воды  $u$**

Почва	$u, 10^6 \text{ см}/\text{с}$	$10^8 D^*, \text{см}^2/\text{с}$	$10^8 D^*/\theta, \text{см}^2/\text{с}$	$10^8 D, \text{см}^2/\text{с}$	$10^8 D/\theta, \text{см}^2/\text{с}$
<b>Выщелоченный</b>					
чернозем	$4,3 \pm 0,4$	$4,4 \pm 0,5$	—	—	—
	$2,1 \pm 0,2$	$5,3 \pm 0,4$	—	—	—
	$1,8 \pm 0,4$	$4,8 \pm 0,4$	—	—	—
	0	$4,9 \pm 0,1$	—	—	—
Средние данные	—	$4,9 \pm 0,2$	$9,3 \pm 0,4$	$1,7 \pm 0,3$	$8,5 \pm 1,5$
<b>Песчаная</b>					
почва	$7,9 \pm 0,9$	$9,8 \pm 1,5$	—	—	—
	$3,1 \pm 0,1$	$7,7 \pm 1,6$	—	—	—
	$2,3 \pm 0,1$	$6,1 \pm 0,8$	—	—	—
	$0,84 \pm 0,03$	$7,1 \pm 1,5$	—	—	—
Средние данные	—	$7,7 \pm 0,8$	$24 \pm 3$	$5,6 \pm 0,9$	$31 \pm 5$

**Определение коэффициента диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  в почвах опытных площадок.** В тех же слоях, на которые были разделены почвенные профили опытных площадок, в лабораторных условиях по описанной в разд. 3.3 методике измеряли коэффициенты диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$ . Почву каждого слоя предварительно тщательно перемешивали и увлажняли до 18 – 24%. Средняя температура почвы опытных площадок в период положительных температур составляла около  $10^\circ$ , поэтому коэффициенты диффузии  ${}^{90}\text{Sr}$  измеряли или при этой температуре или при комнатной с последующим пересчетом на  $10^\circ$  (рис. 4.5, а).

Все изученные почвы обнаружили определенную вертикальную неоднородность в них  ${}^{90}\text{Sr}$ . Однако в одних почвах неоднородность выражена очень сильно по всей глубине (дерново-подзолистая, серая лесная почва 3, чернозем под лесом). В других она проявляется лишь на некоторой глубине (солонец, выщелоченный чернозем, серая лесная почва 1). В це-

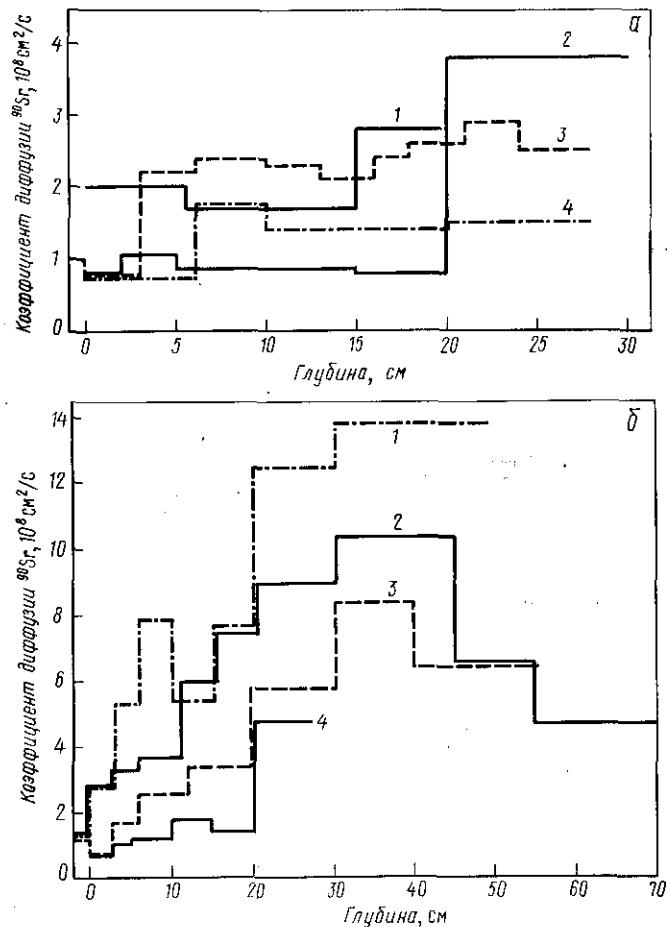


Рис. 4.5. Коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в почвах опытных площадок:  
а — 1 — серая лесная почва 2; 2 — солонец; 3 — серая лесная почва 1; 4 — лугово-черноземная почва; б — 1 — дерново-подзолистая почва; 2 — серая лесная почва 3; 3 — чернозем под лесом; 4 — выщелоченный чернозем

лом значения  $D$  лежали в интервале  $(0,7 - 14) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ , причем у разных слоев одной и той же почвы различия были почти в 10 раз.

**Определение линейной скорости движения  $^{90}\text{Sr}$  в почвах опытных площадок.** Независимое экспериментальное определение средней линейной скорости движения радионуклидов в почве под действием потока почвенной влаги в принципе можно получить на основе выражения

$$V \approx \theta_u / K_d \gamma, \quad (4.26)$$

где  $V$  — средняя линейная скорость движения почвенной влаги,  $\theta$  — средняя влажность почвы,  $K_d$  — коэффициент распределения радионуклида,  $\gamma$  — плотность почвенного раствора. Однако измерение не только

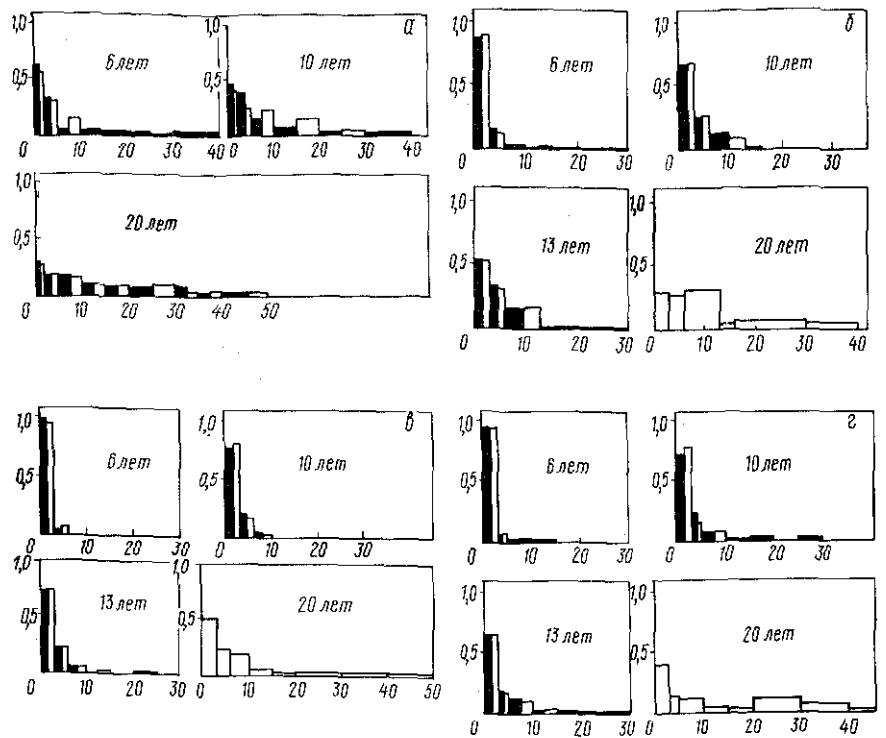
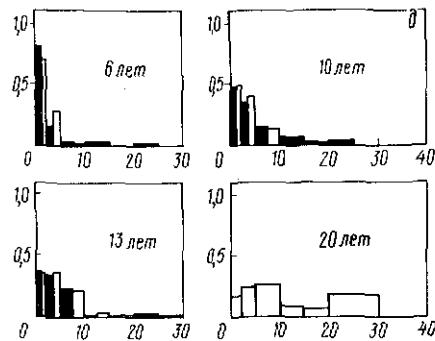


Рис. 4.6. Сравнение расчетного и фактического распределения  $^{90}\text{Sr}$  по профилю почв:

белые столбики — расчетные данные, черные — фактические; по оси абсцисс — глубина, см, по оси ординат — количество  $^{90}\text{Sr}$  (содержание радионуклида в почве принято за единицу); а — песчаная почва; б — серая лесная почва 1; в — лугово-черноземная почва; г — выщелоченный чернозем; д — солонец



среднегодового (или среднесезонного) значения  $\mu$ , но часто и направление потока связано с большими экспериментальными трудностями, поскольку в течение сезона поток почвенной влаги много раз меняет величину и направление. Полученные экспериментально значения  $V$  содержали бы значительную погрешность. Поэтому считали более целесообразным не измерять  $V$ , а находить их путем подбора, основываясь на фактическом вертикальном распределении  $^{90}\text{Sr}$  в почвах и экспериментальных  $D$ .

В этой целью, задав приведенные на рис. 4.5 а, б значения  $D$  и приняв в каждом слое почвенного профиля вначале произвольные  $V$  для полу-

вины года — сезона положительных температур, проводили машинный расчет содержания  $^{90}\text{Sr}$  в слоях для периода 13 лет (для некоторых почв 14 лет). Расчетное содержание сравнивали с фактическим, после чего вносили необходимые поправки в  $V$  и вновь производили расчет. Эту процедуру повторяли до тех пор, пока абсолютное отклонение расчетного содержания  $^{90}\text{Sr}$  от фактического не становилось  $< 5\%$  при содержании  $^{90}\text{Sr}$  в данном слое 10 — 100% суммарного количества,  $< 3\%$  при содержании 1 — 10% и  $< 1\%$  при содержании 0,1 — 1%. Значения  $V$ , удовлетворяющие этим требованиям, использовали при дальнейших расчетах. Отметим, что, задав меньшие максимально возможные отклонения, можно при необходимости повысить точность прогноза.

Во всех исследованных почвах  $V$  увеличивается с глубиной [39], что отражает главным образом влияние двух факторов: снижения адсорбционной способности почвы и наличия в поверхностном слое направленного вверх переноса по корневым системам растений. Абсолютные значения  $V$  лежат в пределах  $(0 - 35) \cdot 10^{-8}$  см/с, что соответствует смещению  $^{90}\text{Sr}$  до 5,5 см за год и средней скорости движения воды  $\leq 10^{-6}$  см/с.

#### 4.5.3. Результаты расчета и сравнение двух методов

Используя найденные значения  $D$  и  $V$ , рассчитали вертикальное распределение  $^{90}\text{Sr}$  для периодов миграции 6, 10, 13 и 20 лет (рис. 4.6). При расчете считали, что продолжительность периодов положительных и отрицательных температур почвы одинакова и что в период отрицательных температур значения  $D$  в 10 раз меньше, чем в период положительных температур, а все значения  $V$  равны нулю.

Данные, относящиеся к 5 почвам, для которых было известно распределение  $^{90}\text{Sr}$  через 6 и 10 лет после внесения радионуклида (серая лесная почва 1, лугово-черноземная почва, солонец, песчаная почва, выщелоченный чернозем), послужили материалом для оценки точности расчета. Условия сравнения фактических данных с расчетными здесь были более жесткими, чем в предыдущих разделах: на основании результатов распределения для одного периода миграции вычисляли распределение для двух других периодов и сравнивали с независимо измеренным распределением. Параллельно с проверкой машинного метода (в дальнейшем в отличие от приближенного метода его называем точным) проверяли приближенный метод, основанный на представлении о квазидиффузионном характере миграции.

В целом расчет показал согласие с фактическими данными. Среднее абсолютное отклонение расчетного содержания  $^{90}\text{Sr}$  от фактического при использовании точного метода лежало для разных почв в пределах 0,018 — 0,039 со средним значением 0,029 (табл. 4.4). За единицу принято содержание  $^{90}\text{Sr}$  во всем почвенном профиле. Напомним, что среднее абсолютное отклонение при обработке данных работы [169] (см. разд. 4.4) было больше и находилось в пределах 0,024 — 0,053, хотя было получено из усреднения данных за 12 лет, тогда как результаты, приведенные в табл. 4.4, относятся к двум периодам миграции. Максимальные абсолютные отклонения составляли от 0,035 — 0,135. Средние относительные отклонения были равны 33 — 117% со средним для всех почв значением 63%. Такие погрешности являются вполне приемлемыми для практических целей, особенно если учесть, что основной вклад в относительное отклонение вносили нижние слои почвы, содержащие малое количество радионуклида и представлявшие меньший интерес. Действительно, для трех верхних слоев почв среднее относительное отклонение составило

Таблица 4.4

**Сравнение точного и приближенного методов расчета  
миграции  $^{90}\text{Sr}$  в 5 почвах**

Почва	Точный метод			Приближенный метод		
	Среднее абсолют- ное от- клонение	Макси- мальное абсолют- ное от- клоне- ние	Среднее относи- тельное отклоне- ние, %	Среднее абсолют- ное от- клоне- ние	Макси- мальное абсолют- ное от- клоне- ние	Среднее относи- тельное откло- нение, %
Серая лесная почва 1	0,019	0,035	33	0,056	0,159	57
Лугово-черно-земная	0,016	0,048	36	0,020	0,087	74
Солонец	0,039	0,133	54	0,080	0,279	103
Песчаная	0,051	0,135	75	0,074	0,187	183
Выщелоченный чернозем	0,019	0,078	117	0,035	0,108	234
В среднем для всех почв	0,029	0,086	63	0,053	0,135	130
В среднем для трех верхних слоев всех почв	0,042	0,086	36	0,077	0,135	82

Таблица 4.5

**Частота встречаемости относительных отклонений  
(периоды 6 и 10 лет, общее число точек 51)**

Метод	Частота встречаемости, %		
	$\delta \leq 20\%$	$\delta \leq 60\%$	$\delta \leq 100\%$
Точный	49	65	88
Приближенный	35	57	69

всего 36%. Около половины общего числа относительных отклонений не превышало 20% и около двух третей не превышало 60% (табл. 4.5).

Приближенный метод расчета дает более высокую погрешность, чем точный. В среднем для всех почв как абсолютное, так и относительное отклонения примерно в 2 раза больше в случае приближенного метода, чем в случае точного.

На основании сравнения расчетных и фактических данных для 6 и 10 лет можно рассматривать как достоверный прогноз на 20 лет, полученный при тех же параметрах  $D$  и  $V$  (см. рис. 4.6). При этом можно ожидать, что средняя для всех слоев абсолютная погрешность содержания  $^{90}\text{Sr}$  будет около 0,03, средняя относительная погрешность — около 60% и что около двух третей общего числа относительных погрешностей

будет < 60%. Погрешность может быть снижена путем увеличения числа периодов наблюдения.

Расчет для периода миграции 20 лет показал, что различие в свойствах изученных почв вызовет еще более значительную разницу в вертикальном распределении  $^{90}\text{Sr}$ , чем наблюдавшуюся через 13 (или 14) лет. Если в двух серых лесных почвах (образцы 2 и 3), а также в лугово-черноземной почве и черноземе под лесом, основная часть (> 75% общего содержания) радионуклидов будет по-прежнему находиться в слое 0 – 6 см, то в песчаной почве в этом слое останется лишь около 25%, а в солонце – примерно 40%. Особенno заметные изменения в песчаной почве и солонце произойдут в слое 0 – 2 см; здесь содержание  $^{90}\text{Sr}$  уменьшится вдвое по сравнению с содержанием через 13 лет. Следует отметить также не проявлявшуюся в более ранние периоды на этих почвах особенность – смещение максимального содержания  $^{90}\text{Sr}$  из поверхностного слоя в слой 5 – 10 см или появление в нем 2-го максимума. Эта особенность прогнозируется для песчаной почвы, солонца и серой лесной почвы 1. Наконец, нужно подчеркнуть, что для периода миграции 20 лет ожидается проникновение заметных количеств радионуклида в сравнительно глубокие (> 20 см) слои некоторых почв. Для песчаной почвы они составят 53% общего содержания, для выщелоченного чернозема, дерново-подзолистой почвы и солонца – около 20%, для серой лесной почвы 1 – около 10%. Глубже 40 см в случае песчаной почвы проникнет приблизительно 28%, а в случае дерново-подзолистой примерно 13%.

Представляло интерес сравнить кажущиеся коэффициенты диффузии  $D_K$ , найденные при расчете приближенным методом, с коэффициентами диффузии  $D$ , измеренными непосредственно. Интервал изменения  $D_K = (0,4 \div 42) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$  оказался шире интервала  $D$  и включал в себя последний. Соотношения между  $D_K$  и  $D$  для одних и тех же образцов были различными, однако в большинстве случаев (примерно для 2/3 образцов)  $D_K > D$ , что представляется естественным, поскольку  $D_K$  учитывает и иные, кроме диффузионного, механизмы переноса. Особенno заметна разница между  $D_K$  и  $D$  выражена в самых глубоких слоях почвы, где конвективный перенос был главным механизмом миграции. Все же для 1/3 образцов  $D_K \leq D$ , что указывает на преобладающую роль диффузионного переноса в этих случаях.

Таким образом, моделирование миграции ионов в почве в природных условиях наталкивается на трудности, связанные с неоднородностью почвы и одновременным действием нескольких миграционных механизмов. Для описания и прогноза вертикальной миграции радиоактивных загрязнений в почвах целесообразно применять две категории методов: приближенные методы, позволяющие получать экспрессные результаты с помощью простых действий; 2) численные машинные методы, учитывающие различные механизмы миграции радионуклидов и неоднородную структуру почвенного профиля. Разработаны и применены методы, принадлежащие к обеим этим категориям.

Предложен простой приближенный метод, основанный на предоставлении о квазидиффузионном характере миграции и условной применимости к неоднородным почвам уравнений, относящихся к однородной среде. Рассмотрены 5 вариантов условий загрязнения почвы: разовое загрязнение поверхности; постоянная концентрация нуклида на поверхности; линейно возрастающая со временем концентрация на поверхности; постоянная начальная концентрация в верхнем слое почвы; экспоненциально убывающая с глубиной начальная концентрация. Метод дает воз-

можность, зная вертикальное распределение радионуклида в почве в один момент времени, рассчитать его для любого другого момента. Единственной характеристикой миграции служит при этом кажущийся коэффициент диффузии.

Анализ обширного литературного материала по распределению глобального  $^{90}\text{Sr}$  показал, что кажущийся коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  в большинстве случаев находится в интервале  $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Измеренный в лабораторных условиях коэффициент диффузии  $^{90}\text{Sr}$  лежал в пределах  $1 \cdot 10^{-8} - 3 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ , что указывало на существенную роль диффузионного переноса во многих почвах. Непостоянство кажущегося коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$  по глубине отражает вертикальную неоднородность почвы.

Проверка приближенного метода на результатах 12-летних наблюдений за миграцией глобального  $^{90}\text{Sr}$  в почвах Западной Европы показала близкое совпадение расчетных и фактических данных. Прогноз на 4 года по данным за 8 лет дал средние относительные отклонения содержания  $^{90}\text{Sr}$  в слоях различных почв от 11 до 25%.

Для описания и прогноза миграции радионуклидов в неоднородных по глубине почвах при разовом загрязнении поверхности разработан численный машинный конвективно-диффузионный метод, реализованный в виде программы на языке Алгол-60. Метод пригоден для почв с произвольными свойствами слоев, составляющих почвенный профиль, и учитывает изменение свойств в течение года.

Экспериментально изучена миграция  $^{90}\text{Sr}$  в 9 почвах в естественных условиях при разовом загрязнении поверхности. Измерены в лабораторных условиях коэффициенты диффузии в отдельных слоях почвенных профилей. Коэффициент диффузии увеличивался с глубиной почвы (для некоторых почв в 10 раз) и находился в пределах  $(0,7 - 14) \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . На основании данных о коэффициенте диффузии  $^{90}\text{Sr}$  и о фактическом распределении  $^{90}\text{Sr}$  в почвах для одного периода миграции (13 или 14 лет) рассчитали распределение для двух моментов в прошлом (6 и 10 лет) и одного момента в будущем (20 лет). Расчет для прошлых моментов показал приемлемое согласие с данными натуральных измерений. Среднее абсолютное отклонение содержания  $^{90}\text{Sr}$  около 0,03, среднее относительное отклонение — около 60%. Для верхних слоев почвы относительная погрешность значительно меньше, чем для нижних.

Сравнение численного конвективно-диффузионного метода с приближенным диффузионным методом показало, что последний дает абсолютную и относительную погрешности, приблизительно в 2 раза большие, чем первый. Разработанные методы моделирования вертикальной миграции в почвах применимы к любым сорбирующими веществам, если их адсорбция обратима, а изотерма адсорбции линейна.

### Заключение

1. Определены специфические особенности почвы как адсорбента и миграционной среды: полифункциональность; полидисперсность; наличие органического вещества, способного к адсорбции, комплексообразованию и экранированию минеральной поверхности; наличие микроорганизмов; способность к необратимой сорбции некоторых элементов; пространственная неоднородность; непостоянство свойств во времени. Эти особенности следует учитывать при математическом описании и интерпретации миграционных явлений в почве.

**2.** На скорости миграции радионуклидов в почве существенно сказывается величина их адсорбции твердой фазой почвы. В качестве характеристики адсорбции целесообразно использовать коэффициент распределения радионуклидов во влажной почве. Экспериментально показано, что, несмотря на полифункциональность почвы и сложный состав поглощенных ионов, в широком интервале концентраций (до 0,5 – 0,6 н.) выполняется следующая из уравнения Б. П. Никольского степенная зависимость коэффициента распределения  $^{90}\text{Sr}$  от концентрации.

**3.** Коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  в 51 образце почв, принадлежащих к наиболее распространенным почвенным типам СССР, измеренный при влажностях, близких к естественным, находился для подавляющего большинства проб в пределах  $0,3 - 30 \text{ см}^3/\text{г}$  с максимальным числом значений в интервале  $3 - 10 \text{ см}^3/\text{г}$ . Доля адсорбированного  $^{90}\text{Sr}$  составляла для большинства почв 80 – 97%. Влияние свойств почв на коэффициент распределения  $^{90}\text{Sr}$  обобщено в виде эмпирических уравнений регрессии.

**4.** Приведено выведенное дифференциальное уравнение, описывающее процесс диффузии в многофазной дисперсной среде с учетом микронеоднородности проводящих фаз. Сформулированы условия, при которых диффузия в такой среде подчиняется второму закону Фика и может быть охарактеризована эффективным коэффициентом диффузии.

**5.** Экспериментально установлена применимость закона Фика к диффузии микроколичеств стронция во всех изученных почвах, представляющих главные почвенные типы СССР. Диффузия микроколичеств цезия в некоторых почвах не подчиняется закону Фика из-за необменной сорбции почвенными минералами. Коэффициенты диффузии  $^{90}\text{Sr}$ , характерные для естественных условий, лежат в интервале  $1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . С ростом глубины почвы наблюдается тенденция к увеличению коэффициента диффузии.

**6.** Изучено и обобщено в виде эмпирических уравнений влияние главных свойств почвы на скорость диффузии в ней. Уравнения пригодны для прогнозирования коэффициента диффузии  $^{90}\text{Sr}$ . Статистический анализ экспериментальных данных показал, что свойства почвы по их влиянию располагаются в ряд: влажность > сумма обменных кальция и магния = емкость обмена > pH > содержание гумуса > температура.

**7.** Вклад адсорбированных ионов в диффузионный массоперенос  $^{90}\text{Sr}$  в большинстве почв превышает вклад ионов раствора и составляет во многих случаях > 90%, поскольку основная доля  $^{90}\text{Sr}$  находится в адсорбированном состоянии. Скорость диффузии адсорбированного  $^{90}\text{Sr}$  составляет 0,3 – 8% соответствующих значений для раствора.

**8.** Сопоставление экспериментальных данных с данными, следующими из расчетов по диффузионным уравнениям, позволило установить существенную, а в некоторых случаях и определяющую роль ионной диффузии в таких миграционных явлениях, как передвижение  $^{90}\text{Sr}$  по почвенному профилю, вымывание из почвы поверхностными водами, адсорбция дном непроточных водоемов, выщелачивание из оплавленных частиц. Показана плодотворность использования математического аппарата диффузии для количественного описания и анализа этих и некоторых других явлений.

**9.** Разработан простой приближенный метод прогноза миграции радионуклидов по профилю ненарушенных почв, основанный на представлении о диффузионном (или квазидиффузионном) характере миграции. Метод мало чувствителен к граничным условиям, что позволяет сводить большинство реальных условий к пяти рассмотренным случаям или их комбинациям: разовое загрязнение поверхности; постоянная концентра-

ция на поверхности; линейно возрастающая со временем концентрация на поверхности; постоянная концентрация в верхнем слое почвы в начальный момент времени; экспоненциально убывающая с глубиной концентрация в начальный момент. Обработка собственных экспериментальных данных и результатов других авторов по многолетней миграции  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в почвах в естественных условиях показала пригодность метода для приближенной количественной оценки перераспределения радионуклидов во времени по глубине почв.

10. Разработана модель миграции вещества в почвенном профиле произвольной структуры с изменяющимися в течение года свойствами при разовом загрязнении поверхности. Модель основана на представлении о конвективном переносе и диффузии как главных движущих силах миграции. На основе модели создана машинная программа для ЭВМ. Модель применена для описания и прогноза вертикальной миграции  $^{90}\text{Sr}$  в 9 почвах в естественных условиях. Сравнение расчетного содержания  $^{90}\text{Sr}$  в слоях почвенных профилей с фактическим показало пригодность модели для описания и прогноза вертикальной миграции радиостронция.

#### Список литературы

1. Радиоактивность и пища человека. Под общей ред. Р. Расселла. Пер. с англ. Под ред. действ. чл. ВАСХНИЛ В. М. Клещковского. М.: Атомиздат, 1971.
2. Радиоактивность внешней среды. Под ред. В. П. Шведова и С. И. Широкова. М.: Атомиздат, 1962.
3. Эйзенбад М. Радиоактивность внешней среды. Пер. с англ. Под ред. П. П. Лярского. М.: Атомиздат, 1967.
4. Никольский Б. П. — Журн. физ. химии, 1936, т. 5, с. 226.
5. Никольский Б. П., Парамонова В. Н. — Успехи химии, 1939, т. 8, № 10, с. 1535.
6. Никольский Б. П. Теоретическое и экспериментальное исследование обмена ионов в гетерогенной среде. Автореф. дис. на соиск. уч. степени д-ра хим. наук. Л., 1939 (ЛГУ).
7. Кокотов Ю. А., Пасечник В. А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л., Химия, 1970.
8. Гельферих Ф. Иониты. Пер. с англ. М., Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Winkler R., Leibnitz E. — Kernenergie, 1960, Bd.3, N 10/11, S. 992.
10. Mortensen J. L. — Soil. Soc. America Proc., 1963, v. 27, N 2, p. 179.
11. Bovard P., Grauby A., Saas A. — In: Isotopes and Radiation in Soil Organic Studies, Vienna, IAEA, 1968, p. 471.
12. Молчанова И. В., Куликов Н. В. Радиоактивные изотопы в системе почва — растение. М.: Атомиздат, 1972.
13. Махонько К. П., Чумичев В. Б. — В кн.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Л.: Колос, 1969, с. 57.
14. Бочкарев В. М., Антропова З. Г., Белова Е. И. — Почвоведение, 1964, № 9, с. 56.
15. Караваева Е. Н., Молчанова И. В. — В кн.: Материалы Всесоюз. симпозиума "Теоретические и практические аспекты действия малых доз ионизирующей радиации". Сыктывкар, 1973, с. 121.
16. Barber D. A. — Nature, 1964, v. 204, p. 1326.
17. Возбуцкая А. Е. Химия почвы. М., Высшая школа, 1968.
18. Вершинин П. В., Мельникова М. К. и др. Основы агрофизики. М.: Физматгиз, 1959.
19. Тимофеева Н. А. — Докл. АН СССР, 1960, т. 133, № 2, с. 488.
20. Кокотов Ю. А., Полова Р. Ф. — Радиохимия, 1962, т. 4, № 3, с. 328.
21. Куликов Н. В., Молчанова И. В., Караваева Е. Н. — Экология, 1973, № 4, с. 57.
22. Молчанова И. В., Караваева Е. Н. — Там же, 1971, № 1, с. 107.

23. Фрид А. С., Прохоров В. М. — В кн.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Л.: Колос, 1969, с. 20.
24. Глобус А. М. Экспериментальная гидрофизика почв. Л.: Гидрометеоиздат, 1969.
25. Прохоров В. М., Фрид А. С. — Радиохимия, 1965, т. 7, № 4, с. 496.
26. Прохоров В. М., Фрид А. С., Рыжинский М. В. Влияние засоления почвы на адсорбцию стронция-90. М.: Атомиздат, 1969.
27. Калинин О. М. Некоторые вопросы многомерной статистики и случайных процессов с медико-биологическими применениями. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. биол. наук. Л.: 1971, ЛГУ.
28. Плохинский Н. А. Биометрия. М.: Изд-во МГУ, 1970.
29. Урбах В. Ю. Биометрические методы. М.: Наука, 1964.
30. Bloksma A. H. — J. Colloid Sci., 1957, v. 12, N 1, p. 40.
31. Fletcher G., Slabaugh W. H. — J. Colloid Sci., 1960, v. 15, N 6, p. 485.
32. Porter L. K. e. a. — Soil Sci. Soc. America Proc., 1960, v. 24, N 6, p. 460.
33. Olsen S. R. — In: Plant Nutrient Supply and Movement. Techn. Rep. Series, Vienna, IAEA, 1965, N 48.
34. Van Schaik J. C., Kemper W. D., Olsen S. R. — Soil Sci. Soc. America Proc., 1966, v. 30, N 1, p. 17.
35. Прохоров В. М. — Коллоидн. журн., 1963, т. 25, № 1, с. 60.
36. Прохоров В. М. — Радиохимия, 1962, т. 4, № 2, с. 205.
37. Прохоров В. М., Фрид А. С. — В кн.: Вопросы энерго- и массообмена в системе почва — растение — атмосфера. Л.: Гидрометеоиздат, 1971, с. 80.
38. Зайт В. Диффузия в металлах. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1958, с. 60.
39. Прохоров В. М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Автореф. дис. на соиск. учен. степени д-ра хим. наук. Л.: 1974 (ЛТИ им. Ленсовета).
40. Klute A., Letay J. — Soil Sci. Soc. America Proc., 1958, v. 22, N 3, p. 213.
41. Чернов В. А. Физико-химические исследования почв. — В кн.: Тр. Почвенного института. Т. 20. М.—Л.: 1939, с. 45.
42. Чернов В. А. Проблемы советского почвоведения. — Там же. Вып. 8. М.—Л.: 1933, с. 35.
43. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции. М.: Изд-во АН СССР, 1962.
44. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford, Clarendon Press, 1956.
45. Jost W. Diffusion in Solids, Liquids, Gases. N. Y., Acad. Press., 1960.
46. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
47. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М.: Физматгиз, 1961.
48. Герцикен С. Д., Дехтар И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физматгиз, 1960.
49. Евстропьев К. К. Диффузионные процессы в стекле. Л.: Стройиздат, 1970.
50. Франк Ф., Мизес Р. Дифференциальные и интегральные уравнения математической физики. М.—Л.: ОНТИ, 1937.
51. Каэрслу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
52. Лыков А. В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967.
53. Прохоров В. М., Чай Даинь-ин. — Радиохимия, 1963, т. 5, № 5, с. 639.
54. Прохоров В. М. Чай Даинь-ин. — В кн.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Л.: Колос, 1969, с. 75.
55. Белова Е. И., Погодин Р. И., Коготков А. Я. Информ. бюл. "Радиобиология", 1971, вып. 13, с. 62.
56. Гедеонов Л. И., Росляков С. П., Виноградова В. К. — В кн.: Ядерная метеорология. Тр. Ин-та эксперимент. метеорологии. Вып. 21, М., Гидрометеоиздат, 1971, с. 80.
57. Росляков С. П., Виноградова В. К., Гедеонов Л. И. — Почвоведение, 1971, № 6, с. 29.
58. Прохоров В. М. — Там же, 1965, № 10, с. 61.
59. Бородулина Т. Г. — Журн. техн. физ., 1959, т. 29, № 3, с. 365.
60. Ковда В. А. Основы учения о почвах. Т. 1. М.: Наука, 1973, с. 403.
61. Ковда В. А. Происхождение и режим засоленных почв. Т. 1. М.—Л.: Изд-во АН СССР, 1947.

62. *Newbould P., Walter C. H. S.* — Agric. Res. Council Radiobiol. Lab. Annual Rep., 1964 – 1965. ARCRRL, 1965, v. 14, p. 49.
63. *Newbould P., Walter C. H. S.* — Agric. Res. Council Radiobiol. Lab. Annual Rep., 1965 – 1966, ARCRRL, 1966, v. 16, p. 51.
64. *Thomas H. C.* — In: Plant Nutrients Supply and Movement. Techn. Rep. Ser., N 48. Vienna, FAO/IAEA, 1965, p. 4.
65. *Cremers A., Thomas H. C.* — J. Phys. Chem., 1966, v. 10, N 10, p. 3229.
66. *Graham-Bryce I. J.* — In: Plant Nutrient Supply and Movement. Techn. Rep. Ser., N 48. Vienna, FAO/IAEA, 1965, p. 42.
67. *Прохоров В. М., Краснощекова Р. Я.* — Радиохимия, 1965, т. 7, № 4, с. 465.
68. *Гулякин И. В., Юдинцева Е. В.* — В кн.: О поведении радиоактивных продуктов деления в почвах и их поступлении в растения и накоплении в урожае. М., Изд-во АН СССР, 1956, с. 134.
69. *Клечковский В. М., Гулякин И. В.* Почвоведение, 1958, № 3, с. 1.
70. *Milbourn G. M. e. a.* — J. Nucl. Energy, 1959, v. 10, N 3/4, p. 116.
71. *Milbourne G. M.* — J. Agric. Sci., 1960, v. 55, N 2, p. 273.
72. *Фредрикссон Л. и др.* — В кн.: Труды Второй междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии. Женева, 1958. Т. 6. М., Атомиздат, 1959.
73. *Гулякин И. В., Юдинцева Е. В.* Сельскохозяйственная радиобиология. М., Колос, 1973, с. 213.
74. *Корнеев Н. А.* — В кн.: Радиобиология и радиоэкология сельскохозяйственных животных. Под ред. Б. Н. Анненкова, И. К. Дибобеса и Р. М. Алексахина. М., Атомиздат, 1973.
75. *Clarke A. L., Graham E. R.* — Soil. Sci., 1968, v. 105, N 6, p. 409.
76. *Кокотов Ю. А., Попова Р. Ф.* — Радиохимия, 1962, т. 4, № 3, с. 328.
77. *Schroeder V. D., Bussche F.* — Landwirtsch. Forsch., 1962, Bd.15, N 3/4, p. 190.
78. *Schroeder V. D. e. a.* — Naturwissenschaften, 1962, Bd. 49, N 6, p. 137.
79. *Wiklander L.* — In: Trans. 7th Intern. Congr. Soil Sci. Madison, Wisc., (USA), 1960, v. 11, p. 283.
80. *Фрид А. С.* Влияние свойств почвы на диффузионную миграцию в ней стронция-90. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Л., 1970 (ЛГУ).
81. *Прохоров В. М., Фрид А. С., Рыжинский М. В.* — Агрономия, 1970, № 2, с. 40.
82. *Димо В. Н.* Тепловой режим почв СССР. М.: Колос, 1972.
83. *Прохоров В. М.* Исследование диффузии стронция-90 в почве. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Л.: 1965 (ЛГУ).
84. *Справочник химика.* Т. III. М.—Л.: Химия, 1964.
85. *Hodgson J. F. e. a.* — Soil Sci. Soc. America Proc., 1964, v. 28, N 1, p. 39.
86. *Lei A. e. a.* — Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde, 1971, Bd.128, N 1, S. 54.
87. *De D. K. e. a.* — J. Indian Chem. Soc., Industr. and News Ed., 1968, v. 45, N 7, p. 566.
88. *Wada K., Harada V.* — J. Soil Sci., 1971, v. 22, N 1, p. 109.
89. *Крылова А. А. и др.* — Журн. физ. химии, 1966, т. 40, № 2, с. 438.
90. *Costa M., Baistrocchi R.* — Ann. idrol. Riv. Chim. biol. et techn. idroterm., 1965, v. 3, N 4, p. 227.
91. *Алексахин Р. М.* Радиоактивное загрязнение почвы и растений. М., Изд-во АН СССР, 1963.
92. *Юдинцева Е. В., Гулякин И. В.* Агрономия радиоактивных изотопов стронция и цезия. М.: Атомиздат, 1968.
93. *Поляков Ю. А.* Радиоэкология и дезактивация почв. М., Атомиздат, 1970.
94. *De Datta S. K. e. a.* — Soil Sci. and Plant Nutr., 1968, v. 12, N 6, p. 207.
95. *De Datta S. K. e. a.* — Soil Sci., 1967, v. 103, N 1, p. 47.
96. *Прохоров В. М., Фрид А. С.* — Почвоведение, 1966, № 3, с. 68.
97. *Прохоров В. М., Фрид А. С.* — Там же, 1972, № 6, с. 86.
98. *Круглицкий Н. Н., Маматканов А. М., Овечченко Ф. Д.* Изд-во АН Кирг. ССР, 1966, № 3, с. 72.
99. *Лобицкая Л. В.* Зап. Ленингр. сель-хоз. ин-та, 1966, т. 105, № 1, с. 55.
100. *Kown B. T., Ewing B. B.* — Soil Sci., 1969, v. 108, N 5, p. 321.
101. *Van Schaik J. C., Kemper W. D., Olsen S. R.* — Soil Sci. America Proc., 1966, v. 30, N 1, p. 17.

102. *Mott C. J. B., Nye P. H.* — *Soil Sci.*, 1968, v. 105, N 1, p. 18.
103. *Rowell D. L., Martin M. W., Nye P. H.* — *J. Soil Sci.*, 1967, v. 18, N 2, p. 204.
104. *American Institute of Physics Handbook*. Ed: D. Gray. N. Y., McGraw-Hill., 1967, p. 2.
105. *Марей А. Н. и др.* — Гигиена и санитария, 1970, № 1, с. 61.
106. *Моисеев А. А. и др.* Особенности миграции глобального цезия-137 из дерново-подзолистых песчаных почв по пищевым цепочкам в организме человека. М.: Атомиздат, 1967.
107. *Прохоров В. М.*, Чай Даинь-ин. — Почвоведение, 1963, № 7, с. 107.
108. *Белова Е. И., Коготков А. Я., Погодин Р. И.* — Гигиена и санитария, 1970, № 2, с. 110.
109. *Werncke D. D., Barber S. A.* — *Soil Sci. Soc. America Proc.*, 1972, v. 36, N 1, p. 39.
110. *Gast R. G.* — *J. Colloid Sci.*, 1962, v. 17, N 5, p. 492.
111. *Lai T. M., Mortland M. M.* — *Soil Sci. Soc. America Proc.*, 1961, v. 25, N 5, p. 353.
112. *Брендаков В. Ф.* — Информ. бюл. "Радиобиология", 1971, № 13.
113. *Waiton A.* — *J. Geophys. Res.*, 1963, v. 68, N 5, p. 1485.
114. *Агрохимические методы исследования почв*. М., Изд-во АН СССР, 1960.
115. *Аринушкина Е. В.* Руководство по химическому анализу почв. М., Изд-во МГУ, 1962.
116. *Прохоров В. М.* — В кн.: Современные проблемы радиобиологии. Т. 2. Радиоэкология. Под ред. В. М. Клечковского, Г. Г. Поликарпова и Р. М. Алексахина. М.: Атомиздат, 1971, с. 118.
117. *Morgan A., Stanbury D. G.* — *Health Physics*, 1961, N 5, p. 101.
118. *Yamagata N., Matsuda S., Kodaira K.* — *Nature*, 1963, v. 200, p. 4907.
119. *Бобовникова Ц. И., Середа Г. А., Шулепко З. С.* — В кн.: Радиоактивность атмосферы, почвы и пресных вод. М.: Гидрометеоиздат, 1970, с. 136.
120. *Писарев В. В. и др.* — Почвоведение, 1972, № 3, с. 66.
121. *Squire H. M.* — *Nature*, 1960, v. 188, N 4749, p. 108.
122. *Schulz R. K., Riedel H. H.* — *Soil Sci.*, 1961, v. 91, N 4, p. 262.
123. *Barshad I.* — *Ibid.*, 1954, v. 78, N 1, p. 57.
124. *Nishita H. e. a.* — *Ibid.*, 1962, v. 94, N 2, p. 187.
125. *Kloba W. D., Gast R. G.* — *Soil Sci. Soc. America Proc.*, 1967, v. 31, p. 744.
126. *Кокотов Ю. А., Вилькен С. Р.* — В кн.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. М.—Л.; Колос, 1969, с. 35.
127. *Bolt G. H. e. a.* — *Soil Sci. Soc. America Proc.*, 1963, v. 27, N 2, p. 294.
128. *Chute J. H., Quirk J. P.* — *Nature*, 1967, v. 213, N 5081, p. 1156.
129. *Diest J., Talibudeen O. J.* — *Soil Sci.*, 1967, v. 18, N 1, p. 138.
130. *Frere M. H., Champion D. F.* — *Soil Sci. Soc. America Proc.*, 1967, v. 31, N 2, p. 188.
131. *Wilson A.* Proceedings of the 4th International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 1971, p. 762.
132. *Werth G.* — Nuclear News, 1971, N 70X, p. 103.
133. *Морохов И. Д. и др.* — Атомная энергия, 1973, т. 34, № 5, с. 407.
134. *Израэль Ю. А. и др.* Радиоактивное загрязнение природных сред при подземных ядерных взрывах и методы его прогнозирования. Л., Гидрометеоиздат, 1970.
135. *Израэль Ю. А., Тер-Саяков А. А.* Тр. Ин-та эксперимент. метеорологии, Вып. 21.. М., Гидрометеоиздат, 1971, с. 91.
136. *Спицин В. И., Громов В. В.* — Атомная энергия, 1958, т. 5, № 4, с. 446.
137. *Берновская Р. Н. и др.* — Радиохимия, 1966, т. 8, № 5, с. 585.
138. *Ровинский Ф. Я. и др.* — Там же, 1972, т. 14, № 6, с. 814.
139. *Калнина З. К.* — В кн.: Проблемы радиоэкологии водных организмов. Вып. 78. Свердловск, 1971, с. 72. (Ин-т экол. раст. и животных.)
140. *Надеенко Ю. П. и др.* — Там же, с. 102.
141. *Мешалкина Н. Г.* — Там же, с. 95.
142. *Ровинский Ф. Я.* — Атомная энергия, 1965, т. 18, № 4, с. 376.
143. *Громов В. В.* — Журн. физ. химии, 1960, т. 34, № 6, с. 1357.
144. *Nishita H., Taylor P.* — *Soil Sci.*, 1964, v. 98, N 3, p. 181.
145. *Прохоров В. М.* — Атомная энергия, 1966, т. 20, № 5, с. 448.

146. Прохоров В. М. – Радиохимия, 1969, т. 11, № 3, с. 317.
147. Прохоров В. М., Сафронова Н. Г. – Экология, 1973, № 2, с. 12.
148. Barber S. A., Walker J. M., Vasey E. H. – J. Agric. and Food Chem., 1963, v. 11, N 3, p. 204.
149. Passioura J. B. Limiting Steps in Ion Uptake by Plants from Soil. Techn. Rep. Ser., Vienna, IAEA, 1965, N 65, p. 82.
150. Barber S. A., Walker J. M., Vasey E. H. Trans. Comm. IV and V Int. Soil Conf. New Zealand, 1962, v. 3, p. 121.
151. Barber S. A. In: Limiting Steps in Ion Uptake by Plants from Soil. Techn. Rep. Ser., Vienna, IAEA, 1966, N 65, p. 39.
152. Oliver S., Barber S. A. – Soil Sci. Soc. America Proc., 1966, v. 30, N 1, p. 82.
153. Oliver S., Barber S. A. – Soil Sci. Soc. America Proc., 1966, v. 30, N 4, p. 468.
154. Limiting Steps in Ion Uptake by Plants from Soil. Techn. Rep. Ser., Vienna, IAEA, 1966, N 65, p. 147.
155. Bouldin D. R. – Soil Sci. Soc. America Proc., 1961, v. 25, N 6, p. 476.
156. Olsen S. R., Kemper R. D., Jackson R. D. – Ibid., 1962, v. 26, N 3, p. 222.
157. Miles J. W. – Proc. Roy. Soc., Ser. A, 1965, v. 284, N 137, p. 1396.
158. Lewis D. G., Quirk J. P. – In: Plant Nutrient Supply and Movement. Techn. Rep. Ser., Vienna, IAEA, 1965, N 48, p. 71.
159. Jenny H. – Plant and Soil, 1966, v. 25, N 2, p. 265.
160. Nye P. H. – In: Limiting Steps in Ion Uptake by Plants from Soil. Techn. Rep. Ser., Vienna, IAEA, 1966, N 65, p. 147.
161. Melnikova M., Baranova Z. – In: Radioecological Concentration Processes, Oxford, Pergamon Press, 1966, p. 409.
162. Мельникова М. К., Баранова З. А. – В кн.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Сборник трудов по агрономической физике. Вып. 18. Л.: Колос, 1969, с. 116.
163. Баранова З. А., Мельникова М. К. – Физиол. растений, 1969, т. 16, № 3, с. 555.
164. Мельникова М. К., Баранова З. А. О механизме поступления радиострония в клубни картофеля. М.: Атомиздат, 1969.
165. Мельникова М. К., Прохоров В. М., Баранова З. А. – Физиол. растений, 1971, т. 18, № 5, с. 992.
166. Павлов В. В., Константинов И. Е., Федоров Г. А. – Атомная энергия, 1971, т. 31, № 6, с. 639.
167. Малкович Р. Ш., Прохоров В. М. – В кн.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Л.: Колос, 1969, с. 94.
168. Белицкий А. С., Орлова Е. И. Охрана подземных вод от радиоактивных загрязнений. М.: Медицина, 1968.
169. Poelstra P., Frissel M. J., Reiniger P. – In: Radioecology applied to the protection of man and his environment. Proc. Intern. Symp. Rome, 7 – 10 Sept. 1971.
170. Корнеев Н. А. и др. – В кн.: Современные проблемы радиобиологии. Т. 2. Радиоэкология. Под ред. В. М. Клечковского, Г. Г. Поликарпова и Р. М. Алексахина. М.: Атомиздат, 1971, с. 316.
171. Thorntwaite C. W., Mather J. R., Nakamura J. K. – Science, 1960, v. 131, N 3406, p. 1015.
172. Miller J. R., Reitemeier R. F. – Soil Sci. Soc. America Proc., 1963, v. 27, N 1, p. 141.
173. Prout W. E. – Soil Sci., 1958, v. 86, N 1, p. 13.
174. Glueckauf E. e. a. – J. Chem. Soc., 1947, p. 1315.
175. Туницкий Н. Н., Чернова Е. П. – Журн. физ. химии, 1950, т. 24, № 11, с. 1350.
176. Туницкий Н. Н., Чернова Е. П. – Там же, 1952, т. 26, № 12, с. 1425.
177. Тодес О. М., Биксон Я. М. – Докл. АН СССР, 1950, т. 75, № 5, с. 727.
178. Бреслер С. Е. – Там же, 1953, т. 90, с. 105.
179. Бреслер С. Е. – Журн. физ. химии, 1953, т. 23, с. 1443.
180. Бреслер С. Е. – Докл. АН СССР, 1954, т. 97, с. 699.
181. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964.
182. Рачинский В. В. – В кн.: Исследования в области ионообменной хроматографии. М.: Изд-во АН СССР, 1957.

183. Сенявин М. М. – В кн.: Ионный обмен и его применение. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 84.
184. Сенявин М. М. и др. Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М.: Наука, 1972.
185. Schmalz B. L., Potzger W. L. – Soil Sci., 1969, v. 108, N 1, p. 1.
186. Smith D. W., Richards H. J. 4th Unit. Nat. Intern. Conf. on the Peaceful Uses of Atomic Energy. Geneva, 6 – 16 Sept. 1971, p. 509.
187. Прохоров В. М. – Атомная энергия, 1965, т. 18, № 6, с. 631 (аннотация депонированной статьи).
188. Frissel M. J., Poelstra P., Reiniger P. Simulation of Sr<sup>90</sup> Transport through Soils. EUR 4294e, Association EURATOM, ITAR, 1969.
189. Reiniger P., Frissel M. J., Poelstra P. – In: Symposium Intern. de Radioecologie, CEN Cadarache, 8 – 12 Sept. 1969, v. 1, p. 589.
190. Frissel M. J., Poelstra P., Reiniger P. – Plant and Soil, 1970, v. 23, p. 161.
191. Прохоров В. М., Рыжинский М. В., Марголин А. М. – Радиохимия, 1973, т. 15, № 3, с. 298.
192. Shigeheisa I., Takeshi G., Voriteru I. Nemoirs Faculty Ingin. Kyoto Univ., 1958, v. 20, N 4, p. 350.
193. Долгих П. Ф., Владимиров Л. А., Юдин Ф. П. – Атомная энергия, 1970, т. 29, № 5, с. 385.
194. Прохоров В. М., Рыжинский М. В. – Там же, 1973, т. 35, № 2, с. 123 (аннотация депонированной статьи).
195. Анохин В. Л., Смиржев Ю. М., Тюрюканов А. Н. Radioecological Concentration Processes. Proc. Intern. Symposium. London. Stockholm, Pergamon Press, 1966.
196. Смиржев Ю. М., Анохин В. Л., Тюрюканов А. Н. – В кн.: Методы радиоэкологических исследований. М.: Атомиздат, 1971.
197. Кириченко Л. В. – В кн.: Радиоактивность атмосферы, почвы и пресных вод. Тр. Ин-та эксперимент. метеорологии. Вып. 5. М., Гидрометеоиздат, 1970, с. 147.
198. Махонько К. П. – В кн.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях. Л.: Колос, 1969, с. 48.
199. Болтнева Л. И. и др. – Информ. бюл. "Радиобиология", 1971, вып. 13, с. 16.
200. Брендаков В. Ф. – В кн.: Приборы и методы изучения загрязнения внешней среды. Тр. Ин-та эксперимент. метеорологии. Вып. 2. Л., Гидрометеоиздат, 1970, с. 34.
201. Брендаков В. Ф. – Информ. бюл. "Радиобиология", 1971, вып. 13, с. 20.
202. Squire H. M. – Radiation Botany, 1966, v. 6, N 1, p. 49.
203. Squire H. M., Middleton L. J. – Radiation Botany, 1966, v. 6, N 5, p. 413.
204. Паалоцкая Ф. И., Тюрюканова З. Б., Баранов В. И. Глобальное распределение радиоактивного стронция по земной поверхности. М.: Наука, 1970.
205. Махонько К. П. – В кн.: Глобальное загрязнение внешней среды радиоактивными продуктами ядерных взрывов. Тр. Ин-та прикладной геофизики. Вып. 8. М.: Гидрометеоиздат, 1967, с. 70.
206. Константинов И. Е., Федорова Г. А., Скотникова О. Г. – Информ. бюл. "Радиобиология", 1971, вып. 13, с. 13.
207. Белова Е. И., Ангролова З. Г. – В кн.: Ядерная метеорология. Тр. Ин-та эксперимент. метеорологии. Вып. 21. М.: Гидрометеоиздат, 1971, с. 77.
208. Прохоров В. М., Коготков А. Я., Рыжинский М. В. – В кн.: Материалы Все-союз. симпозиума "Теоретические и практические аспекты действия малых доз ионизирующей радиации". Сыктывкар, 1973, с. 166.
209. Рачинский В. В. и др. – Изв. ТСХА, 1971, № 3.

## СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора . . . . .	3
Введение . . . . .	5
1. Взаимодействие радионуклидов с почвами . . . . .	6
1.1. Особенности почвы как адсорбента и миграционной среды . . . . .	6
1.2. Механизмы миграции радионуклидов в почве . . . . .	10
1.3. Адсорбция радиоактивного стронция почвами . . . . .	13
2. Диффузия радионуклидов в почвах . . . . .	19
2.1. Теория диффузии ионов в адсорбирующей пористой среде . . . . .	19
2.1.1. Состояние вопроса . . . . .	19
2.1.2. Уравнение диффузии в пористой адсорбирующей среде . . . . .	21
2.1.3. Некоторые частные случаи уравнения диффузии . . . . .	24
2.2. Решения уравнения диффузии . . . . .	25
2.3. Измерение диффузии ионов в почвах . . . . .	26
2.4. Факторы, влияющие на диффузионную подвижность радионуклидов в почве . . . . .	26
2.4.1. Величина адсорбции . . . . .	28
2.4.2. Влажность почвы . . . . .	29
2.4.3. Концентрация и состав почвенного раствора . . . . .	32
2.4.4. Кислотность почвы . . . . .	33
2.4.5. Температура . . . . .	36
2.4.6. Содержание и состав почвенного органического вещества . . . . .	41
2.4.7. Вклад адсорбированных ионов в диффузию $^{90}\text{Sr}$ в почвах . . . . .	44
2.5. Сравнение скоростей диффузии различных радионуклидов . . . . .	45
2.6. Изучение совместного влияния различных свойств почвы на скорость диффузии $^{90}\text{Sr}$ . . . . .	47
3. Природные миграционные явления, частично или полностью обусловленные диффузией . . . . .	53
3.1. Вымывание радионуклидов из почвы поверхностными водами . . . . .	53
3.2. Переход радионуклидов в необменное состояние . . . . .	56
3.3. Выщелачивание радионуклидов из оплавленных минеральных частиц . . . . .	58
3.4. Адсорбция радионуклидов дном водоемов . . . . .	62
3.4.1. Исходные положения и теория вопроса . . . . .	62
3.4.2. Экспериментальное исследование кинетики самоочищения воды непроточного озера от $^{90}\text{Sr}$ . . . . .	66
3.5. Поглощение ионов корнями растений . . . . .	68
3.5.1. Поглощение $^{90}\text{Sr}$ клубнями картофеля . . . . .	68
4. Математическое моделирование и прогноз вертикальной миграции радионуклидов в почвах . . . . .	69
4.1. Теория вертикальной миграции радионуклидов в почвах . . . . .	69
4.2. Приближенный метод расчета вертикальной миграции радионуклидов . . . . .	73
4.3. Анализ данных о миграции глобального $^{90}\text{Sr}$ . . . . .	77

<b>4.4. Приближенный прогноз миграции глобального <math>^{90}\text{Sr}</math>.</b>	<b>80</b>
<b>4.5. Миграция <math>^{90}\text{Sr}</math> при разовом попадании.</b>	<b>81</b>
<b>4.5.1. Метод расчета миграции и его проверка.</b>	<b>82</b>
<b>4.5.2. Экспериментальное изучение миграции <math>^{90}\text{Sr}</math>.</b>	<b>83</b>
<b>4.5.3. Результаты расчета и сравнение двух методов.</b>	<b>86</b>
<b>Заключение.</b>	<b>90</b>
<b>Список литературы</b>	<b>92</b>

Виктор Михайлович Прохоров

**МИГРАЦИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ПОЧВАХ  
(Физико-химические механизмы и моделирование)**

Редактор *Л. В. Лещинская*

Художественный редактор *А. Т. Кирьянов*

Обложка художника *Ю. С. Шлепер*

Технический редактор *Г. Н. Лядухина*

Корректор *Г. Г. Желтова*

Оператор *О. В. Канатникова*

Набрано в Энергоиздате на композиторе ИБМ-82

ИБ № 688 (Атомиздат)

Подписано в печать 24.11.80. Т-18599. Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная.  
Печать офсетная. Усл. печ. л. 6,25. Уч.-изд. л. 8,0. Тираж 990 экз. Зак. изд. 76158.  
Зак. тип. 1457. Цена 1 р. 20 к.

Энергоиздат, 113114 Москва М-114, Шлюзовая наб., 10

Московская типография № 9 Союзполиграфпрома при Государственном  
комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли  
109033 Москва Ж-33, Волочаевская ул., 40