ПОЧВОВЕДЕНИЕ, 2010, № 6, с. 698–705

ХИМИЯ ПОЧВ

УДК 631.4:[546.791+546.432+546.841]

СОСТОЯНИЕ В ПОЧВАХ ЕСТЕСТВЕННЫХ РАДИОНУКЛИДОВ УРАНА, РАДИЯ И ТОРИЯ (ОБЗОР)

© 2010 г. Н. Г. Рачкова, И. И. Шуктомова, А. И. Таскаев

Институт биологии КНЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 28

e-mail: shuktomova@ib.komisc.ru

Поступила в редакцию 14.03.2008 г.

Представлен обзор литературы о состоянии урана, радия и тория в почвах. Показано, что свойства радионуклидов и почвы обусловливают многообразие форм и механизмов закрепления радиоэлементов в почвенном поглощающем комплексе. Наиболее значимыми сорбентами урана, радия и тория являются органические вещества и глинистые минералы. Согласно накопленным данным, за закрепление в почвах урана и тория ответственны процессы ионного обмена, комплексообразования, гидролиза и окисления–восстановления. Для радия наиболее важными считаются ионообмен и соосаждение с химическими макроаналогами и гидроксидами железа. На сорбционное поведение радионуклидов из техногенных источников влияют исходная химическая форма элементов и присутствие макрокомпонентов. Отмечается, что сложившиеся методологии исследований не позволяют в полной мере оценить трансформацию форм и механизмы связывания урана, радия и тория в почвах. Указываются причины, затрудняющие интерпретацию получаемых результатов.

ВВЕДЕНИЕ

Поведение радионуклидов в почве регулируется процессами изменения подвижности их физико-химических форм. В основе трансформации форм радиоактивных элементов лежат сорбционные взаимодействия в сочетании с миграцией почвенных частиц и движением растворов. Сорбция, с одной стороны, обеспечивает существование долговременного источника радионуклидов для поступления в растения, с другой – ограничивает биологическую доступность элементов. Таким образом, изучение процессов поглощения в почве урана, радия и тория необходимо для прогнозирования их судьбы в окружающей среде.

Согласно существующим методологиям исследования, закрепление радионуклидов сопровождается распределением элементов между основными почвенными фазами. Особое внимание обращается на изучение физико-химического состояния в природных растворах и закономерностей поглощения урана, радия и тория твердой фазой почв и отдельными ее компонентами. Важное значение для выяснения механизмов закрепления в почве радиоактивных элементов имеют исследования, проводимые в модельных условиях.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ УРАНА, РАДИЯ И ТОРИЯ В ПРИРОДНЫХ РАСТВОРАХ

Природные воды представляют собой сложные многокомпонентные растворы. Концентрации урана в них составляют от $n \times 10^{-8}$ до $n \times 10^{-5}$ г/л. Содержание тория обычно не превышает $n \times 10^{-8}$ г/л [1].

Т о р и й. Известно, что ионы Th^{4+} существуют лишь в средах с pH 2–3 [40, 48]. В области значений водородного показателя природных поверхностных вод и в отсутствии комплексообразователей торий находится в виде полимерных продуктов гидролиза [20, 26, 56]. Они эффективно поглощаются тонкодисперсными фракциями глинистых минералов и гуминовой кислоты [53]. В нейтральных и щелочных почвах важную роль в процессах выведения тория из жидкой фазы способны сыграть осаждение $Th(OH)_4$ или гидратированного оксида и соосаждение с гидратированными оксидами железа [53, 63]. В природных растворах этому препятствует селективное комплексообразование тория с органическими лигандами [58, 85]. Подтверждена миграция радиоэлемента в форме координационных соединений с фторид-, сульфат-, фосфат-, хлорид-, нитрат-, карбонат-ионами [29, 53, 60]. Возможны ионная (pH < 2), молекулярная (pH < 5), истинно коллоидная (pH ≅ 5) и псевдоколлоидная (pH > 5) формы нахождения ультрамалых количеств тория [40]. В грунтовых водах до 90% его содержания приурочено к коллоидно-взвешенной фазе [16], доля которой снижается при увеличении концентрации органических веществ. Их высокое содержание, низкие pH, минерализованность, жесткость способствуют транспорту с грунтовыми водами и ингибируют поглощение тория почвами.

Р а д и й. Высокая концентрация сульфат-иона, низкие содержания кальция и небольшая

ионная сила растворов сдерживают миграцию радия и благоприятствуют его поглощению в почвах [66]. К комплексообразованию ион Ra^{2+} мало склонен, хотя существуют устойчивые в кислой среде цитратные анионные комплексы элемента [10, 76]. Слабо изучена его координация с растворимыми почвенными органическими веществами. В их присутствии повышается подвижность и снижается эффективность поглощения радиоэлемента [13, 37]. Несмотря на слабую растворимость многих солей [11], из незагрязненных природных поверхностных растворов минеральные фазы радия не осаждаются из-за ультранизких его концентраций (от $n \times 10^{-14}$ до $n \times 10^{-11}$ г/л) [1, 26]. В этих условиях возможны соосаждение с карбонатами кальция, гидратированными оксидами железа [66] и сорбция радиоактивного элемента глинистыми минералами, коллоидной кремнекислотой, оксидами марганца и органическим веществом [11, 72, 73, 80, 81]. Окислительно-восстановительные условия влияют на поглощение в почве радия лишь посредством изменения состояния его коллекторов [66]. Радий избирательно поглощается коллоидами кремнекислоты даже из растворов, содержащих значительные концентрации бария [11].

У р а н. В водной среде более устойчивы шестивалентные соединения урана. При pH < 2.5 они представлены ионом уранила UO_2^{2+}, склонным к гидратации, комплексообразованию и гидролизу [53]. Последнему способствуют нейтральная реакция и разбавление растворов. При этом образуются UO_2OH^+, $UO_2(UO_3)(OH)^+$ и коллоид $UO_2(UO_3)_n(OH)_2$, поверхность которого заряжена отрицательно. При концентрации свыше 0.2 мг/л уран гидролизуется уже при pH 2–4.2. В слабокислых почвах на поведение урана влияют псевдоколлоидные свойства гидратированного уранила и его адсорбция на частицах с положительным зарядом поверхности. При pH 5–6 коллоид перезаряжается, и катионы урана переходят на отрицательно заряженные коллекторы. В сорбированном виде уран может мигрировать на гидроксидах железа, глинистых частицах, органических взвесях [20, 64]. На поверхности коллоидной формы SiO_2 уранил-ион образует прочное комплексное соединение [59].

В природных водах с pH < 7.5 и концентрацией фосфатов 1 мкМ доминирует ион $UO_2(HPO_4)_2^{2-}$ [8]. В отсутствии ортофосфат-ионов в средах с низкими (1 мМ) концентрациями карбонатов продукты гидролиза уранила преобладают в интервале pH 2–12 [3]. С ростом концентрации карбонат-иона область преобладания гидролизованных форм уранила сужается, и подвижные карбонатные комплексы появляются при меньших водородных показателях.

Органические вещества почвенного раствора связывают уран в комплексные соединения, различающиеся по растворимости и устойчивости [18, 27]. Так, прочность комплексов элемента с гуминовыми кислотами в среднем в 1.5–2 раза выше, чем с фульвокислотами [23]. В восстановительных условиях при pH 5 гуминовые кислоты, а при pH 6.0–6.6 – фульвокислоты осаждают уран, в окислительных – образуются растворимые соединения. Концентрация карбонатов 1 мМ почти исключает образование растворимых продуктов гидролиза и препятствует гуматному связыванию при меньших 0.1 мкМ содержаниях гуминовых кислот. При их концентрации 50 нМ и низких (0.5 мМ) содержаниях карбонатов образование гуматов урана доминирует.

ЗАКРЕПЛЕНИЕ УРАНА, РАДИЯ И ТОРИЯ ТВЕРДОФАЗНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ПОЧВ

Об участии компонентов твердой фазы почв в процессах закрепления радиоактивных элементов можно судить по их профильному распределению [1, 75, 78]. Закономерности химического поведения урана, радия и тория позволяет выявить анализ межфазного распределения с учетом свойств почв, вертикальной миграции и параметров биологического поглощения. При характеристике сорбции радиоактивных элементов в связи с их биологической доступностью предпочтение отдается исследованию десорбции урана, радия и тория из почв. При этом критерием выбора десорбентов является высокая корреляция содержания радионуклидов в растениях и почвенных вытяжках [1, 17, 25, 74].

Согласно накопленным данным, сорбция в почвах урана, радия и тория зависит от химических свойств, физико-химического состояния и концентрации элементов, гранулометрического и минералогического состава почв, содержания органического вещества, присутствия в растворе некоторых ионов, миграционоспособных коллоидов, комплексообразователей и т.д. [1, 47, 55].

Ф о р м а н а х о ж д е н и я р а д и о н у к л и д о в п р и п о с т у п л е н и и в п о ч в у и и х р а с п р е д е л е н и е п о п о ч в е н н о м у п р о ф и л ю. При естественных содержаниях, унаследованных от почвообразующих пород, профильная дифференциация радиоактивных элементов зависит от генетических особенностей почв [1]. Отмечается как аккумуляция в верхних, обогащенных органическими веществами горизонтах [42], так и сравнительно равномерное распределение в почвенном профиле [49].

В условиях загрязнения радиоэлементы, в основном, фиксируются в верхних горизонтах почвы глинистыми минералами и органическим веществом почв [1, 44]. На сорбционное поведение радионуклидов из техногенных источников за-

грязнения влияет исходная химическая форма элементов и присутствие макрокомпонентов. Так, при поступлении в составе хлоридно-кальциевых пластовых вод изотопы тория мигрируют в более глубокие по сравнению с радием почвенные горизонты. Радий же фиксируется в органо-минеральном комплексе верхнего горизонта [44]. Вследствие фиксации (изоморфного вхождения в кристаллическую решетку минералов, диффузии во внутренние полости структуры минералов по ее дефектам, осаждения или соосаждения, комплексообразования с малоподвижными фракциями органического вещества) биологическая доступность радиоактивных элементов в загрязненных почвах может быть ниже, чем в фоновых. Подобный факт установлен для горно-таежных почв Якутии, измененных в результате разведки и разработки месторождений урана и тория [39]. При этом было обнаружено, что коэффициенты биологического поглощения урана наиболее тесно коррелируют с содержанием кислоторастворимой, а радия – обменной и кислоторастворимой формами элементов.

Соотношения форм нахождения элементов варьируют по глубине загрязненных почв. В автоморфных почвах таежной зоны миграция ограничивается сорбцией и соосаждением радиоэлементов на аморфном гумусе, осадках полуторных оксидов, гумусово-железистых пленках на поверхности скелетных зерен [36]. В полугидроморфных почвах радионуклиды поглощаются крупнодисперсными компонентами гумуса и тонкодисперсным органическим веществом рыхлой структуры. Верховые торфяники с высокой кислотностью и содержанием подвижного железа аккумулируют радиоактивные элементы в минерализованной части толщи. Сорбционная способность низинных торфяников, насыщенных основаниями и имеющих нейтральный pH, сравнительно выше.

Решающее влияние на процессы закрепления радия в загрязненных почвах оказывают pH, катионный состав среды и концентрация кальция и бария [15, 32, 44, 45, 50]. Натурные исследования почв, измененных в результате разлива на их поверхность радий-содержащих минерализованных вод, показали [37], что с увеличением pH и катионообменной емкости почвы наблюдается снижение доли обменных и кислоторастворимых форм радия в ней. Лабораторными экспериментами установлено, что добавление химических макроаналогов радия в раствор его соли, приведенный в контакт с сильноподзолистой суглинистой почвой, не изменяет характера сорбции, но приводит к уменьшению поглощения радиоэлемента из модельной жидкой фазы [15]. Степень уменьшения зависит больше от концентрации аналога, емкости поглощения и pH почв, чем от вида катиона. Совместное присутствие кальция и органического вещества усиливает степень и прочность поглощения радия [14]. В отсутствии кальция наблюдается обратное действие, что объясняется конкуренцией или образованием комплексных соединений макроэлемента, характеризующихся различной растворимостью. Возможно, они сорбируются на поверхности минеральных частиц почвы и тем самым препятствуют поглощению радия.

Со временем физико-химическое состояние и прочность закрепления урана, радия и тория в радиоактивно-загрязненных почвах может изменяться [13, 19, 32]. Так, в модельно-полевых опытах обнаружено, что биологическое поглощение урана зависит от его исходной химической формы еще в течение двух лет после радиоактивного загрязнения поверхности луговой дернины [19]. Биодоступность радионуклида, поступившего в почву в форме диураната аммония, уранилхлорида, оксида урана (VI), оксида урана (IV, VI), уранилсульфата, ураната натрия и оксида урана (IV), последовательно снижается. На третий год после загрязнения указанные различия нивелируются. Прочность сорбции водорастворимого радия, поступившего в подзолистую почву, со временем возрастает, что отражается в тенденции к превалированию кислоторастворимых форм в органогенных горизонтах [13]. В минеральной толще почвенного профиля даже спустя 1.5–2 года преобладает обменная форма радиоэлемента.

Сорбция и мобильные формы радионуклидов в почвах. Установлено, что разными почвами из растворов солей уранила поглощается 82–98% урана [2]. Его доля в составе водорастворимых соединений варьирует от 1 до 8, обменно сорбированных – от 2 до 41 и кислоторастворимых – от 51 до 79% валового содержания. Торий практически полностью (98.3–99.9%) и очень прочно сорбируется почвами из растворов. При этом относительное содержание его водорастворимых форм изменяется от 0.3 до 1.3, обменно сорбированных – от 0.4 до 3.4, кислоторастворимых – от 3.6 до 7.2% поглощенного количества. Для почв гумидной зоны выдерживается ряд миграции элементов Ra > U > Th [44].

Значения коэффициента межфазного распределения радионуклидов сильно варьируют даже в средах одного типа. Так, в песчаных почвах для радия они составляют от 106 до 3.8×10^4, для урана – от 0.13 до 16.0 мл/г [75, 78]. Различия обусловлены механизмами взаимодействия с почвенными компонентами [4, 5].

Концентрация радионуклидов в жидкой фазе в зависимости от pH. Коэффициенты распределения элементов K_d в значительной степени зависят от pH жидкой фазы почв. Экспериментально показано, что при увеличении в жидкой фазе исходного содержания урана от 1.23 до 1.22×10^5 и тория от 41 до 4.1×10^4 Бк/л K_d элементов уменьшаются более чем в 10 и 1000 раз [1, 75]. При возрастании концентрации тория в растворах до 100 мг/л степень его поглощения

дерново-луговой почвой увеличивается вследствие укрупнения коллоидов гидролизных частиц [28]. Максимум сорбции тория наблюдается в нейтральных и слабощелочных, минимум – в кислых средах [75].

На кривой зависимости параметров сорбции почвой урана от кислотности жидкой фазы существуют несколько максимумов, что указывает на полиформный характер поглощения [1]. В интервале pH от 9.5 до 10.5 отмечено резкое увеличение коэффициентов распределения радионуклида. Почвы с pH от 5 до 6 содержат уран преимущественно в виде хорошо сорбирующихся гидролизованных форм уранила, и поэтому переход урана в водную вытяжку из этих почв незначителен. При малом (около 1 мМ) содержании карбонатов гидролизные формы уранила преобладают в интервале pH 2–12 [3]. Поэтому даже при высоком значении водородного показателя растворов извлечение урана из почв не возрастает. Так, при pH 11 доля урана, перешедшего из выщелоченного чернозема в водную вытяжку, составляет всего 1.5%. В нейтральных и щелочных средах преобладают карбонатные и фосфатные соединения [20, 66], что может снижать и ослаблять поглощение урана в почве [3, 84]. При pH свыше 10 равновесие вновь смещается в сторону образования гидролизных форм, уменьшается извлечение урана. В богатых карбонатами кальция и магния средах прочность поглощения может увеличиваться за счет осаждения $Ca_2(UO_2(CO_3)_3$ и Ca, Mg $(UO_2(CO_3)_3)$ [3].

Минимальное поглощение урана дерновыми горизонтами дерново-подзолистой и дерново-луговой почв обнаружено при pH 2–3, максимальное (97–98%) – при pH 5–8 [31]. Для радия наблюдаются иные закономерности поглощения: при pH 1 сорбция выше, чем при pH 2–6. Исследование влияния кислотности и катионного состава растворов на извлечение радия из дерново-луговой и перегнойно-глеевой почв, загрязненных в результате поступления на их поверхность радиоактивных пластовых вод и древесного угля соответственно, показало, что при pH 1–2 достигается наибольшая подвижность радиоэлемента [45]. В кислых средах она выше в дерново-луговой, в нейтральных и щелочных – перегнойно-глеевой почвах. Предполагают [31], что в сильнокислой среде поглощение радия почвами обусловлено образованием гуматов. Из обогащенных органическим веществом горизонтов дерново-луговой и перегнойно-глеевой почв наибольшее количество радиоэлемента удается извлечь в растворы хлорида железа $FeCl_3$ [45], что объясняется образованием растворимых железоорганических соединений. В лабораторных экспериментах установлено, что сорбция радия образцами сильноподзолистой суглинистой почвы из разных генетических горизонтов возрастает с увеличением водородного показателя среды, приближаясь при pH 10 к 100% [12]. В кислой и нейтральной областях степень сорбции радиоэлемента почвой находится в прямой зависимости от емкости поглощения почвы, то есть образцы из подзолистого горизонта поглощают радия меньше, чем из органогенного и иллювиального горизонтов. Возрастание поглотительной способности в щелочной среде может быть вызвано активацией глинистых минералов. Не исключено также протекание процессов комплексо- и хелатообразования с фракциями почвенного органического вещества, малоподвижного в условиях низкой кислотности.

Почвенные органические вещества. Значительная концентрация гумуса, как правило, увеличивает сорбцию радионуклидов в почве [37, 42, 43, 61]. Влияние органических веществ на процессы поглощения в почве обусловлено тем, что они или сами являются коллекторами радиоактивных элементов, или модифицируют поглотительные свойства иных сорбентов, а также образуют подвижные соединения с радионуклидами. Механизмы соответствующих поглотительных процессов мало изучены. Здесь имеют место адсорбция, ионообмен, осаждение, в том числе вследствие протекания окислительно-восстановительных реакций. Последний механизм некоторыми авторами [18, 27] считается главным для урана. Вместе с тем экспериментально установлено, что в комплексах с природной гуминовой кислотой шестивалентный уран сохраняет валентность [46]. Механизм сорбции заключается в обмене катионов водорода и уранила, поэтому емкость и скорость поглощения зависят от кислотности среды [57]. Ионы трехвалентного железа Fe^{3+} ингибируют образование гуматов уранила за счет поверхностной сорбции на частицах коллоидной гуминовой кислоты [46], препятствуя миграции урана в виде поглощенных или истинных растворов гуматов уранила. В то же время добавление гуминовой кислоты к суспензии гематита снижает поглощение радиоэлемента, степень снижения зависит от pH среды и количества гуминовой кислоты [62]. При этом доминирующим фактором является доля урана, связанного в гуматы. В присутствии фульватов сорбция радионуклида глинистыми компонентами почв полностью подавляется [24].

В среднетаежных почвах наиболее значимыми миграционно-способными формами тория являются его комплексные соединения с фульвокислотами, для горной тундры более важны подвижные гуминовые соединения [49]. При 1%-ном содержании растворимого органического вещества сорбция радия горизонтами целинной типичной сильноподзолистой суглинистой почвы увеличивается [13]. Для нейтральных и щелочных сред увеличение концентрации растворимых органических веществ до 5 и 10% сопровождается снижением степени поглощения радионуклида в почве. При высоком значении pH сорбция радия

подзолистым горизонтом полностью подавлена, для органогенного она сохраняется.

Гранулометрический состав почвы. Имеются многочисленные данные о связи содержания радионуклидов в почве с размером и удельной поверхностью почвенных частиц [7, 9, 21, 22, 30, 35, 67, 83]. Для почв с большим содержанием физической глины и ила установлены высокие значения коэффициентов распределения [69, 71, 75, 77, 78]. Содержание урана, радия и тория в твердой фазе глинистых почв в ($200–7.9 \times 10^5$), ($8–1 \times 10^5$) и ($696–5.6 \times 10^4$) раз выше, чем в равновесном растворе. Для пустынно-песчаной, луговой, лугово-болотной почв, светлого и типичного сероземов установлена [21, 22] прямая зависимость поглощения и подвижности урана и тория от содержания гумуса, калия, кальция и физической глины. Профильные распределения радия и тория и илистых, глинистых частиц и R_2O_3 часто согласуются [6]. По некоторым оценкам [41], содержание урана в глинистой фракции до 3 раз превышает его концентрацию в нефракционированной почве.

В то же время немногочисленные сведения свидетельствуют об отсутствии тесной связи между сорбцией радионуклидов и гранулометрическим составом почв. Так, для почв таежной зоны показано, что до 50% радионуклидов уранового ряда и 80% тория сорбируется на поверхности частиц размером 1–100 мкм, а укрупнение агрегатов в указанном диапазоне сопровождается снижением содержания радиоэлементов [70]. Во фракции частиц размером свыше 100 мкм концентрация тория возрастает, что объясняется его присутствием в составе первичных минералов [34] или высоким относительным вкладом фракции в почвенную твердую фазу [49]. При большой доле тонкодисперсных фракций содержание мобильных соединений тория в почвах увеличивается [65].

Минералогический состав почвы. По данным Рубцова [33], основная доля тория связана в почве с ее цеолитной частью. Известно, что уран слабо поглощается известняком, а окристаллизованным кремнеземом не сорбируются ни уран, ни торий [1, 38]. В целом же, прочное закрепление в почвах урана, радия и тория происходит за счет их сорбции органическими веществами и глинистыми минералами [1, 36, 44, 75].

Для сорбции радионуклидов глинистыми минералами значимыми являются сорбционные центры двух типов: на базальных поверхностях минеральных частиц, где осуществляется ионообмен, и на боковых гранях с образованием прочных сорбционных комплексов [79]. Согласно Корниловичу с соавт. [24], уранил, в первую очередь, поглощается на боковых гранях глинистых минералов. По данным рентгеноструктурного анализа [59, 82], связывание происходит по ионообменному механизму. За сорбционные центры уран конкурирует с катионами кальция, бария, магния, но не натрия и калия [82]. По структурным данным, растворенные и поглощенные глинистыми минералами формы уранила идентичны. В слабокислых условиях они соответствуют гексагидратированному иону [59, 82]. В интервале pH от 6 до 12 сорбированные формы уранила представлены UO_2OH^+ и $(UO_2)_2(OH)_5^+$ [56]. Поглощение UO_2OH^+ преобладает при pH 6, с понижением кислотности возрастает доля сорбции $(UO_2)_2(OH)_5^+$. Изотермы сорбции глинистыми минералами урана (VI) имеют максимум при pH 3–6 с резким уменьшением параметров поглощения в стороны от указанного интервала [24]. При этом количественные закономерности могут быть описаны формулами Фрейндлиха и Ленгмюра [59, 82].

Сорбция радия глинистыми минералами, в основном, обусловлена ионообменным взаимодействием и подчиняется уравнению Фрейндлиха [52].

Катионообменные свойства почв. Экспериментально установлено, что характер профильного распределения ^{226}Ra в загрязненной сильноподзолистой почве соответствует аккумулятивно элювиально-иллювиальному типу распределения обменных оснований [12, 14]. Для урана и тория показано отсутствие влияния катионообменных свойств почвы на сорбцию [8]. Так, удаление органического вещества и свободных оксидов железа из глинистой фракции пылеватого суглинка снижает его катионообменную емкость, не изменяя степени поглощения урана и тория. Наряду с этим существует мнение [54], что в поверхностных средах содержание железа контролирует pH-зависимую адсорбцию урана. Окисные формы металлов (гетит, гематит, бемит и др.), с одной стороны, сами служат сорбентами радионуклидов, а с другой – адсорбируясь и образуя пленки на поверхности глинистых минералов, изменяют их ионообменные свойства. Так, после удаления адсорбированной гидроокиси железа поглощение урана смектитом снижается [51]. Коэффициенты распределения урана и радия между растворами их солей и минералами железа достигают 2×10^6 и 2×10^4 мл/г, что в 100 раз больше, чем для вторичных минералов. Сорбция урана аморфными гидроксидами окисных форм железа отвечает уравнению Дубинина–Радушкевича, радия – Фрейндлиха.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Свойства радионуклидов и особенности почвы как сорбента обусловливают многообразие форм и физико-химических механизмов поглощения элементов. Данные литературы свидетельствуют об участии в сорбции радионуклидов многочисленных групп соединений – составляющих поглощающего комплекса почвы. Они различаются

не только химическим составом и структурой, но и кристаллохимическими особенностями структуры, валентными состояниями входящих в них атомов. Обобщение накопленных данных свидетельствует, что интенсивное и прочное поглощение в почвах урана, радия и тория происходит в основном за счет органического вещества и глинистых минералов. За закрепление в почвах урана и тория ответственны процессы ионного обмена, комплексообразования, гидролиза и окисления–восстановления. Для радия наиболее важными считаются ионообмен и соосаждение с ионами щелочноземельных элементов и гидроксидами железа. Особенности сорбции связаны со свойствами радионуклидов как гидролизующихся элементов, комплексообразователей, ультрамикро- и микрокомпонентов, а также с многообразием в почвенном растворе их физико-химических форм. При этом сорбционные взаимодействия сопряжены с миграцией почвенных частиц и движением растворов.

Все перечисленное определяет соотношение форм, время установления сорбционного равновесия, межфазное и профильное распределение урана, радия и тория в почвах. Известно, что для почв гумидной зоны выдерживается ряд миграции элементов Ra > U > Th. Многочисленными исследованиями установлено, что естественные радионуклиды из техногенных источников загрязнения прочно сорбируются в верхних горизонтах почвы. Однако для прогнозирования геохимической подвижности и, прежде всего, биологической доступности элементов эта информация все-таки ограниченно применима. Судя по данным о физико-химическом состоянии радионуклидов в природных водах, их растворимые фракции не всегда биологически доступны. К тому же, близкие концентрации в почвенном растворе и параметры биологического поглощения урана, радия и тория могут обусловливаться, в зависимости от условий среды, разными химическими процессами. В этом направлении сегодня не ведутся ни поиск селективных экстрагентов радионуклидов, ни параметризация их биологической доступности на основе почвенных характеристик. К настоящему времени мало исследованы временные аспекты процессов поглощения урана, радия и тория в различных почвах. Сложившиеся методологии исследования не позволяют в полной мере оценить трансформацию форм и механизмы связывания радионуклидов в почвах. Одним из путей преодоления указанных трудностей может быть проведение комплексных натурных и модельных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексахин Р.М., Архипов Н.П., Бархударов Р.М., Василенко И.Я., Дричко В.Ф., Иванов Ю.А., Маслов В.И., Маслова К.И., Никифоров В.С., Поликарпов Г.Г., Попова О.Н., Сироткин А.Н., Таскаев А.И., Тестов Б.В., Титаева Н.А., Февралева Л.Т.* Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы. М.: Наука, 1990. 368 с.
2. *Алексахин Р.М., Буфатин О.И., Маликов В.Г., Перепелятников Г.П., Паращуков Н.П., Санжарова Н.И., Пристер Б.С., Жуков Б.И., Перепелятникова Л.В., Шуховцев Б.И., Фомкина Н.Д., Сахаров И.Ф., Кузнецов В.К.* Радиоэкология орошаемого земледелия. М.: Энергоиздат, 1985. 224 с.
3. *Архипов Н.П., Медведев В.П., Гришина Л.А., Федорова Т.А.* Изменение подвижности урана в зависимости от pH почв // Радиохимия. 1985. Т. 27. № 6. С. 812–817.
4. *Архипов Н.П., Тюменцева Л.М., Февралева Л.Т., Федоров Е.А., Федорова Т.А.* Поведение естественных радионуклидов техногенного происхождения в почвах // Экология. 1982. № 1. С. 31–38.
5. *Архипов Н.П., Федорова Т.А., Февралева Л.Т.* Соотношение форм соединений тяжелых естественных радионуклидов в почвах // Почвоведение. 1986. № 1. С. 69–72.
6. *Баранов В.И., Морозова Н.Г.* Поведение естественных радионуклидов в почвах // Современные проблемы радиобиологии. М.: Атомиздат, 1971. С. 13–40.
7. *Баранов В.И., Морозова Н.Г., Кунашева К.Г., Григорьев Г.И.* Естественная радиоактивность подзолистых и дерново-подзолистых почв Эстонской ССР // Науч. тр. Эстон. сельскохоз. академии по почвоведению. Тарту, 1966. Вып. 49. С. 182–196.
8. *Бондиетти Э.А., Тамура Т.* Физико-химические связи плутония и других актиноидов в почве // Трансурановые элементы в окружающей среде. М.: Энергоатомиздат, 1985. С. 66–85.
9. *Быкова Э.И.* Уран в почвах и растениях Чуйской впадины // Науч. тр. Киргизского НИИ почвоведения. Фрунзе, 1973. Вып. 4. С. 163–172.
10. *Бэгнал К.* Химия редких радиоактивных элементов. М.: ИЛ, 1960. 257 с.
11. *Вдовенко В.И., Дубасов Ю.В.* Аналитическая химия радия. Л.: Наука, 1973. 190 с.
12. *Гиль Т.В.* Влияние pH среды на поглощение радия типичной сильноподзолистой почвой (в экспериментальных условиях) // Миграция и биологическое действие естественных радионуклидов в условиях северных биогеоценозов. Сыктывкар, 1980. С. 57–64.
13. *Гиль Т.В.* Влияние времени контакта почвы с ^{226}Ra на формы его закрепления // Радиация как экологический фактор при антропогенном загрязнении. Сыктывкар, 1984. С. 43–50.
14. *Гиль Т.В.* Особенности поглощения и закрепления ^{226}Ra типичной сильноподзолистой почвой в зависимости от почвенных факторов и сопутствующих элементов // Радиоэкологические исследования почв, растений и животных в биогеоценозах Севера. Сыктывкар, 1983. С. 84–88.
15. *Гиль Т.В., Таскаев А.И., Алексахин Р.М.* Влияние Ca и Ba на поглощение ^{226}Ra почвами при их совместном поступлении с водами // Почвоведение. 1981. № 11. С. 157–160.
16. *Дементьев В.С., Сыромятников Н.Г.* О форме нахождения тория в грунтовых водах // Геохимия. 1965. № 2. С. 211–216.
17. *Дричко В.Ф.* Поведение в природной среде тяжелых естественных радионуклидов // Итоги науки и

техники. Сер. радиационная биология. 1983. № 4. С. 66–98.

18. *Евсеева Л.С., Перельман А.И., Иванов К.Е.* Геохимия урана в зоне гипергенеза. М.: Атомиздат, 1974. 216 с.
19. *Иванов Ю.А., Юдинцева Е.В.* Влияние исходной химической формы ^{238}U на долговременную динамику перехода радионуклида из дернины в растения суходольного луга // Радиоэкология биогеоценозов с повышенным фоном естественной радиоактивности. Сыктывкар, 1987. С. 113–119.
20. *Искра А.А., Бахуров В.Г.* Естественные радионуклиды в биосфере. М.: Энергоиздат, 1981. 123 с.
21. *Ищенко Г.С.* Закономерности миграции урана-238 и тория-232 в системе почва–растение в условиях Средней Азии. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Обнинск, 1988. 20 с.
22. *Ищенко Г.С., Бутник А.С.* Формы нахождения ^{238}U и ^{232}Th в почвах Средней Азии // Агрохимия. 1990. № 1. С. 92–96.
23. *Кичигин О.В., Носова О.А.* Потенциометрическое исследование устойчивости комплексов U(VI), Ni(II), Sr(II) с почвенными гумусовыми кислотами // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2004. Т. 47. № 1. С. 94–96.
24. *Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Ковальчук И.А.* Влияние фульвокислот на взаимодействие U(VI) с глинистыми компонентами почв // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 5. С. 404–407.
25. *Кочан И.Г., Таскаев А.И.* Формы нахождения ^{238}U в подзолистой почве и накопление его растениями картофеля // Радиоэкология биогеоценозов с повышенным фоном естественной радиоактивности. Сыктывкар, 1987. С. 96–104.
26. *Кузнецов Ю.В., Шебетковский В.Н., Трусов А.Г.* Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
27. *Манская С.М., Дроздова Т.В., Емельянова Т.Т.* Связывание урана гуминовыми кислотами и меланоидами // Геохимия. 1956. № 6. С. 10–23.
28. *Молчанова И.В., Караваева Е.Н., Михайловская Л.Н.* Поведение ^{238}U и ^{232}Th в системе почва–раствор–растение // Естественные и трансурановые радионуклиды в окружающей среде. Свердловск, 1986. С. 42–49.
29. *Несмеянов А.И.* Радиохимия. М.: Химия, 1978. 560 с.
30. *Никифорова Е.М.* Содержание и распределение тория, радия и урана в горных черноземах и горно-степных черноземновидных почвах // Изв. Забайкальского фил. географич. общества СССР. 1967. Т. 3. Вып. 2. С. 67–81.
31. *Овченков В.Я., Титаева Н.А., Павлоцкая Ф.И.* Экспериментальное изучение поглощения радия и урана почвами // Вопросы радиоэкологии наземных биогеоценозов. Сыктывкар, 1974. С. 24–31.
32. *Рачкова Н.Г., Шуктомова И.И.* Роль сорбентов в процессах трансформации соединений урана, радия и тория в подзолистой почве. СПб.: Наука, 2006. 146 с.
33. *Рубцов Д.М.* Гумус и естественные радиоактивные элементы в горных почвах Коми АССР. Л.: Наука, 1974. 75 с.
34. *Рубцов Д.М.* Распределение урана и радия в горных подзолистых почвах редколесья // Радиоэкологические исследования в природных биогеоценозах. М.: Наука, 1972. С. 42–52.
35. *Рубцов Д.М., Правдина Э.И.* Содержание и распределение естественных радиоактивных элементов (урана, радия, тория) в почвах некоторых ландшафтов Северного Урала // Инф. бюл. науч. совета по проблемам радиобиологии АН СССР. 1971. Вып. 13. С. 130–134.
36. *Русанова Г.В.* Прогноз долговременного поведения радионуклидов в почвах таежной зоны // Урал атомный, Урал промышленный. Тез. докл. VI Междунар. симпоз. Екатеринбург, 1998. С. 52–54.
37. *Русанова Г.В.* Содержание и закономерности распределения радия-226 в почвенном покрове района повышенной естественной радиации // Мат. радиоэкологических исследований в природных биогеоценозах. Сыктывкар, 1971. С. 32–65.
38. *Савенко А.В.* Сорбция UO_2^{2+} на карбонате кальция // Радиохимия. 2001. Т. 43. № 2. С. 174–177.
39. *Собакин П.И.* Особенности миграции тяжелых естественных радионуклидов в горно-таежных ландшафтах южной Якутии. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Екатеринбург, 1998. 18 с.
40. *Старик И.Е.* Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. 247 с.
41. *Султанбаев А.С.* Содержание естественного урана в почве и вынос его урожаем растений // Совершенствование и возделывание сельскохозяйственных культур – научная основа интенсификации растениеводства в Киргизии. Фрунзе, 1974. Вып. 12. С. 197–207.
42. *Султанбаев А.С., Григорьев А.Ф.* Содержание урана в почвах и растениях Тянь-Шаня // Совершенствование и возделывание сельскохозяйственных культур – научная основа интенсификации растениеводства в Киргизии. Фрунзе, 1979. Вып. 16. С. 210–232.
43. *Султанбаев А.С., Кинкалова Р.К.* Накопление урана различными видами растений Южной Киргизии // Совершенствование и возделывание сельскохозяйственных культур – научная основа интенсификации растениеводства в Киргизии. Фрунзе, 1979. Вып. 16. С. 232–239.
44. *Таскаев А.И.* Закономерности распределения и миграции изотопов U, Th и Ra в почвенно-растительном покрове района повышенной естественной радиации. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Сыктывкар, 1979. 25 с.
45. *Таскаев А.И., Овченков В.Я., Алексахин Р.М., Шуктомова И.И.* О влиянии pH и катионного состава жидкой фазы на извлечение радия-226 из почв // Почвоведение. 1976. № 12. С. 46–50.
46. *Тетерин Ю.А., Нефедов В.И., Никитин А.С., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Маслаков К.И., Уткин И.О., Бубнер М., Райх Т., Помпе С., Хайзе К.Х., Ниче Х.* Взаимодействие ионов UO_2^{2+} и Fe^{3+} с природной гуминовой кислотой // Ж. неорг. химии. 2001. Т. 46. № 6. С. 990–995.
47. *Тимофеев-Ресовский Н.В., Титлянова А.А., Тимофеева Н.А., Махонина Г.И., Молчанова И.В., Чеботина М.Я.* Поведение радиоактивных изотопов в системе почва–раствор // Радиоактивность и методы ее определения. М.: Наука, 1966. С. 41–81.
48. Химия актиноидов. М.: Мир, 1991. 525 с.
49. *Шуктомова И.И.* Миграция и формы нахождения изотопов тория в почвенно-растительном покрове

северо-востока европейской части СССР. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Обнинск, 1986. 23 с.
50. *Шутов В.Н.* Ионный обмен и миграция щелочноземельных элементов в системе почва–растение. Автореф. дис. ... канд. биол. н. Л., 1982. 24 с.
51. *Ames L.L., McGarrah J.E., Walker B.A.* Sorption of uranium and cesium by hanford basalts and associated secondary smectite // Clays and clay miner. 1983. V. 31. № 5. P. 343–351.
52. *Ames L.L., McGarrah J.E., Walker B.A.* Sorption of uranium and radium by biotite, muscovite and phlogopite // Clays and clay miner. 1983. V. 31. № 5. P. 351–356.
53. *Ames L.L., Rai D.* Radionuclide interactions with soil and rock media: U. S. Environmental Protection Aqency // Report EPA 520/6-78-007A. 1978. V. 1. 306 p.
54. *Barnett M.O., Jardine P.M., Brouks S.C., Selim H.M.* Adsorption and transport of uranium (VI) in subsurface media // Soil Sci. Soc. Amer. J. 2000. V. 64. P. 908–917.
55. *Beall G.M., Allard B.* Chemical factors controlling actinide sorption in environment // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1979. V. 32. P. 164–165.
56. *Bond K.A., Cross J.E., Ewart F.T.* Thermodynamic modelling of the effect of organic complexants on sorption behaviour // Radiochem. Acta. 1991. V. 52/53. P. 433–437.
57. *Borovec Z., Kribek B., Tolar V.* Sorption of uranyl by humic acids // Chem. Geol. 1979. V. 27. № 1–2. P. 39–46.
58. *Choppin G.R.* Interaction of actinides and humic acid // Trans. Amer. Nucl. Soc. 1979. V. 32. P. 166–167.
59. *Dent A.J., Ramsay J.D.F., Swanton S.W.* An EXAFS study of uranyl ion in solution and sorbed onto silica and montmorillonite clay colloids // J. Colloid and Interface Sci. 1992. V. 150. № 1. P. 45–60.
60. *Hansen R.O., Huntington L.* Thorium movements in morainal soils of the High Sierra California // Soil. Sci. 1969. V. 108. № 4. P. 257–265.
61. *Hanson V.S., Miera F.R.* Futher studies of longterm ecological effects of exposure to uranium // Los Alamos Sci. Lab. N. M. (USA) La-7/62, 1 NTIS Atomindex, 1979. V. 1. № 6/7. 437 p.
62. *Ho C.H., Miller N.H.* Effect of humic acid on uranium uptake by hematite particles // J. Colloid and Interface Sci. 1985. V. 106. № 2. P. 281–288.
63. *Kluge E., Lieser K.H., Loc I., Quandt S.* Separation of ^{230}Th (Ionium) from uranium ores in sulfuric acid and nitric acid solutions // Radiochem. Acta. 1977. V. 24. № 1. P. 21–26.
64. *Kochenov A.V., Zinoviyev V.V., Lovaleva S.A.* Some features of the accumulation of uranium in peat bogs // Geochem. Intern. 1965. V. 2. P. 65–70.
65. *Landa E.R.* Geochemical and radiological characterization of soil from former radium processing sites // Health Phys. 1984. V. 46. № 2. P. 385–394.
66. *Landa E.R.* Isolation of uranium mill tailings and component radionuclides from the biosphere – some earth science perspectives. U.S. Government Printing Office, 1980. 35 p.
67. *Landa E.R.* Radium-226 and uranium contents in particle size fractions of soil from radium processing zite in Denver, Colorado // Health Phys. 1982. V. 43. № 1. P. 143.
68. *Masuda K., Yamamoto T.* Studies on environmental contamination by uranium. 2. Effects of carbonate ion adsorption of uranium on soil and its desorption // J. Radiat. Res. 1971. V. 14. № 3–4. P. 94–99.
69. *Megumi K., Lagmay N.R.* Concentration of natural radionuclides in soil particles in relation to their surface area // J. Radiat. Res. 1980. V. 21. № 1. P. 48–53.
70. *Megumi K., Mamuro T.* Content of uranium and thorium series nuclides in relation to the size of soil particles // J. Radiat. Res. 1975. V. 15. № 1. P. 66–71.
71. *Megumi K., Mamuro T.* Content of uranium and thorium series nuclides in soil particles in relation to their size // Annual Rept. Radiat. Center Osaka Prefect. 1974. V. 16. P. 25–27.
72. *Moore W.S., Reid D.F.* Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers // J. Geophys. Res. 1973. V. 78. № 36. P. 8880–8886.
73. *Morse R.H.* The surficial geochemistry of radium, radon and uranium near Bancroft (Ontario) with application to prospecting for uranium // Ph. D. thesis, Queen's University. Kingston (Ontario, Canada), 1970. 154 p.
74. *Morton L.S., Evans C.V., Harbottle G., Estes G.O.* Pedogenic fractionation and bioavailability of uranium and thorium in naturally radioactive spodosols // Soil Sci. Amer. J. 2001. V. 65. P. 1197–1203.
75. *Ranson D.* Comportement dans les milieux souterrains de l'uranium et de thorium rejetes par l'industrie nucleaire (IAEA-SM-172-55) // Environmental behavior of radionuclides released in the nuclear industry. Vienna, 1973. P. 333–346.
76. *Sedlet J.* Radon and radium // Treat. Analyt. Chem. 1966. V. 4. P. 219–366.
77. *Sheppard I.C., Campbell M.J.* Retention of radionuclides by mobile humic components and soil particles // Environ. Sci. Technol. 1980. V. 14. № 11. P. 1349–1353.
78. *Sheppard M.J., Beals D.I., Thibault D.H., O'Connor P.* Soil nuclide distribution coefficients and their statistical distribution. Pinawa (Manitoba, USA), 1984. 63 p.
79. *Sposito G.* The surface chemistry of soils. N.-Y.: Oxford Univ. Press, 1984. 254 p.
80. *Titayeva N.A.* Association of radium and uranium with peat // Geochem. Intern. 1967. V. 4. № 6. P. 1168–1174.
81. *Titayeva N.A., Taskayev A.I., Ovchenkov V.Y., Aleksakhin R.M., Shuktomova I.I.* U, Th and Ra isotope compositions in soils in prolonged contact with radioactive stratal waters // Geochem. Intern. 1977. V. 14. № 5. P. 57–63.
82. *Tsunashima A., Brindley G.W., Bastovanov M.* Adsorption of uranium from solutions by montmorillonite; compositons and properties of uranyl montmorillonites // Clays and Clay Miner. 1981. V. 29. № 1. P. 10–16.
83. *VandenBygaart A.J., Protz R., McCabe D.C.* Distribution of natural radionuclides and ^{137}Cs in soils of southwestern Ontario // Can. J. Soil Sci. 1999. V. 79. № 1. P. 161–171.
84. *Yamamoto T., Yunoki E., Yamakawa M., Shimizu M.* Studies on environmental contamination by uranium. 3. Effects of carbonate ion on uranium adsorption and desorption from soils // J. Radiat. Res. 1973. V. 14. P. 219–224.
85. *Zhang Y.J., Bryan N.D., Livens F.R., Jones M.N.* Selectivity in the complexation of actinides by humic substances // Environm. Polluttion. 1997. V. 96. № 3. P. 361–367.