

УДК 550.423

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ КИТАЙСКОЙ ПРОВИНЦИИ ГУАНДУН

© 2019 г. А. Н. Злобина^{1,2,*}, Л. П. Рихванов¹, Н. В. Барановская¹, Н. Ванг³, И. М. Фархутдинов²¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, 634030, Томск, пр. Ленина, 30²Башкирский государственный университет, Россия, 450074, Уфа, ул. Заки Валиди, 32³Китайский геологический университет, Китай, Пекин, 100083, Хайдянь пр., 29

*e-mail: anastasiyazl@mail.ru

Поступила в редакцию 28.05.2018 г.

После доработки 17.10.2018 г.

Принята к публикации 28.11.2018 г.

Рассматриваются минералого-геохимические особенности почв с повышенной естественной радиоактивностью, распространенных в южно-китайской провинции Гуандун. Впервые изучено распределение урана (U), тория (Th), лантана (La), церия (Ce), неодима (Nd), самария (Sm), европия (Eu), тербия (Tb), иттербия (Yb) и лютеция (Lu) по профилю ферралитных почв (Ferralsols) с использованием широкого комплекса методов исследования. Методом нейтронно-активационного анализа выявлены повышенные концентрации радиоактивных и некоторых редкоземельных элементов. На основе данных электронной микроскопии, осколочной радиографии, рентгенофазового анализа определены формы нахождения элементов. Установлена связь гранулометрического состава почв и концентрации элементов по фракциям. Исследован минералогический состав почв, определены минералы-концентраторы радиоактивных и редкоземельных элементов: монацит, циркон, ксенотим, торит и редкоземельная цериевая фаза с торием. Отмечена высокая концентрация Th в почве, значительная часть которого мигрирует с разрушенным материалом щелочных ториевых гранитов – тонкодисперсными твердыми частицами с примесью аксессуарных минералов. Показано, что аномальный уровень U, Th, Ce, La в исследуемой почве обусловлен в первую очередь высоким содержанием этих элементов в почвообразующих породах. Выявлена зависимость повышения активностей радона за счет высвобождения урана из структурных решеток минералов и перехода в другие формы (например, сорбированные). Отмечено возможное влияние высокой концентрации радионуклидов в горных породах, почвах, грунтовых водах, повышенных активностей радона на развитие злокачественных новообразований у населения. Всемирной организацией здравоохранения зафиксировано, что в провинции Гуандун наблюдается самый высокий в мире показатель заболеваемости раком носоглотки.

Ключевые слова: ферралитные почвы, Ferralsols, почвенный профиль, уран, торий, канцерогенность

DOI: 10.1134/S0032180X19060133

ВВЕДЕНИЕ

Вопросу изучения распределения и уровней накопления естественных радиоактивных и редкоземельных элементов (ЕРЭ и РЗЭ) в различных компонентах природной среды, в том числе почвах, уделяется большое внимание [2–5, 9, 18, 20].

Актуальность проблемы повышенных концентраций ЕРЭ и РЗЭ в почве обусловлена их участием в обмене веществ компонентов биогеоценоза, включением в трофические цепи и влиянием на состояние здоровья животных и человека [1, 12]. Кроме того, имеют значение повышенные эманиации продукта распада U – радиоактивного газа радона (Rn), негативные эффекты которого доказаны многими исследователями в области радиэкологии [6, 15]. Так, по данным Wang концентрации газа достигают 461 кБк/м³ для ²²⁰Rn и 1199 кБк/м³

для ²²²Rn в почвенном воздухе в пределах г. Чжухай (провинция Гуандун, Китай) [34]. Активность Rn в воздухе помещений варьирует от 18 до 960 кБк/м³, авторы [23] объясняют повышенные концентрации газа внутри помещений: эманиациями Rn из почвы, использованием подземных радиоактивных вод в быту и строительством из местных материалов, обогащенных U и Th.

На основе данных Wang был рассчитан показатель плотности потока радона в районе г. Чжухай, средний уровень которого составил 73 ± 10 мБк/(м² с), однако в некоторых районах плотность потока радона достигает $620 \pm \pm 76$ мБк/(м² с). При этом среднее значение поглощенной дозы составляет 178.2 нГр/ч [33], что превышает рекомендуемое среднее значение 80 нГр/ч по UNSCEAR (1993) [32].

Согласно эпидемиологическим данным, в районах с повышенным уровнем радиоактивности возрастает риск развития рака легких, носоглотки, лейкемии (особенно детской), саркомы костей, рассеянного склероза и др. [22, 25]. Исследования Bolviken показали отчетливую связь распространенности рака носоглотки с повышенным содержанием радионуклидов в почвах южных провинций Китая [22]. По данным Всемирной организации здравоохранения, провинция Гуандун (южный Китай) занимает первое место в мире по смертности от рака носоглотки, заболеваемость которым здесь колеблется от 11 до 25 случаев на 100000 населения, в то время как в мире не превышает 2–4 на 100000 жителей [25, 29].

Цель работы – исследование распределения ЕРЭ и РЗЭ в китайской провинции Гуандун в зависимости от процессов выветривания пород и почвообразования, что представляет как теоретический, так и практический интерес. Впервые детально изучено содержания ЕРЭ и РЗЭ, характер их распределения по профилю ферралитных автотонных почв провинции Гуандун (Китай).

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Анализировали пробы почвы, предоставленные профессором Китайского геологического университета Нанпинг Ванг в 2011 г. Точки опробования определяли ранее проведенными исследованиями ученых из Китайского геологического университета и располагались в 20 км северо-западнее г. Чжухай (провинция Гуандун, Китай). Некоторые данные анализа почв представлены ранее [10, 30].

Для более детального исследования сотрудники Кафедры геоэкологии и геохимии НИ ТПУ (г. Томск) с коллегами из Китайского геологического университета (г. Пекин, China University of Geosciences) в мае 2015 г. изучили профиль почв по генетических горизонтам и произвели отбор проб почв для дальнейших анализов. Отбор проб природных сред осуществляли в соответствии с ГОСТ 17.4.1.03–83 – Почвы. Общие требования к отбору проб.

Опробование почвенного разреза проводили по генетическим горизонтам (A0sm, A1pl, ABpl, B1fl, B2fl, BCsk, C в интервалах 0–3, 3–13, 13–31, 31–61, 61–93, 93–120, 120–150 см соответственно). Образцы почв массой не менее 0.2 кг каждый отбирали с зачищенной описанной стенки разреза из середины или нескольких мест генетических горизонтов и с поверхности разреза. Профиль ферралитных почв с преобладанием каолинита и оксидов Fe и Al (Mollic Plintic Ferralsols) состоит из следующих горизонтов (рис. 1): A0sm – somegimollic, имеющий маломощный горизонт mollic – верхний горизонт, состоящий преимущественно из минерального материала с примесью гумуса, A1pl – plinthic представляет собой подповерх-

ностный горизонт, содержащий много оксидов Fe, мало гумуса. Глинистые минералы представлены каолинитом и другими продуктами интенсивного выветривания. Затем переходная зона ABpl с содержанием оксидов железа, глинистых минералов, далее очень мощный горизонт ferrallic (B1fl, B2fl), являющийся результатом продолжительного и интенсивного выветривания, вследствие чего в составе глинистой фракции преобладает каолинит, а также минералы оксидов Fe, Al, Mn и Ti. В пылеватых и песчаных фракциях отмечается заметное остаточное накопление кварца. Далее наблюдается переходная пестроцветная (пятнистая) зона интенсивного выветривания (BCsk) – skeletal, содержащий $\geq 40\%$ (по объему) крупных обломков, которые еще сохранили свою форму и структуру, но уже совершенно мягкие и преобразованные в минералогическом отношении [14]. Ниже лежит рухляк выветривания горной породы (C).

На данных ферралитных почвах произрастают дождевые тропические леса, для которых характерны вечнозеленые виды древесных пород.

Непосредственно в полевых условиях по всему разрезу и в точках отбора проб проводили гамма-спектрометрический анализ.

Дальнейшее изучение почв проводили на базе кафедры ГЭГХ НИ ТПУ с использованием методов: инструментального нейтронно-активационного, гранулометрического, рентгенофазового анализа, осколочной радиографии, а также анализа фракций почвы с применением оптической (бинокулярный микроскоп) и электронной микроскопии (электронный микроскоп Hitachi S-3400N с энергодисперсионной приставкой).

Инструментальный нейтронно-активационный анализ (ИНАА) выполняли в аккредитованной ядерно-геохимической лаборатории (аналитик А.Ф. Судыко) ТПУ по аттестованным методикам, определяли содержание 27 элементов. Подготовка проб для ИНАА заключалась в просушивании почвы при комнатной температуре, последующем истирании в агатовой ступке до пудры для упаковки по 100 мг в алюминиевую фольгу. Пределы обнаружения элементов методом ИНАА приведены в табл. 1 [17].

Гамма-спектрометрический анализ проводили с помощью прибора Gamma-Rad (гамма-спектрометра) со сцинтилляционным блоком детектирования на основе кристалла йодистого натрия NaI(Tl) размером 76 × 76 мм. Диапазон регистрируемых прибором энергий составляет от 10 до 3000 кэВ, допустимая относительная погрешность измерений активности пробы $\pm 7\%$. При выполнении измерений соблюдали рабочие условия эксплуатации: температура окружающего воздуха от +10 до +35°C; относительная влажность окружающего воздуха 75% при +30°C; атмосферное давление от 84.0 до 106.7 кПа [11]. В

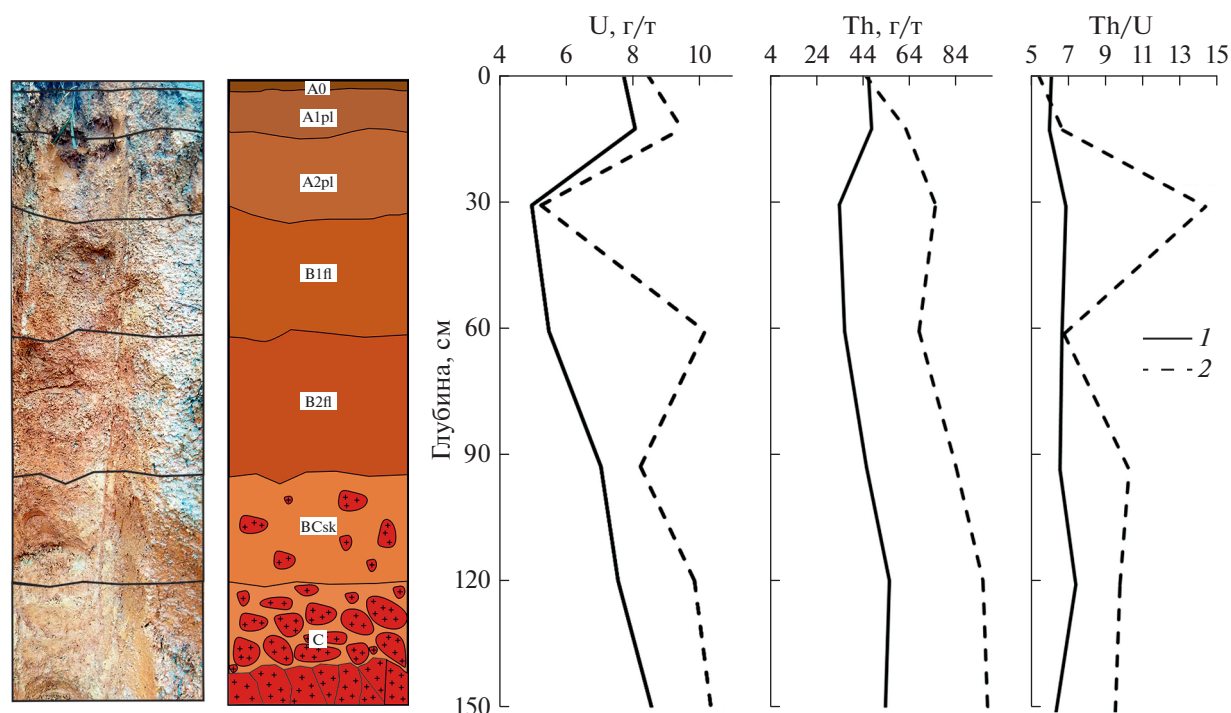


Рис. 1. Почвенный профиль в провинции Гуандун и распределение U, Th, Th/U по данным инструментального нейтронно-активационного анализа (1) и полевой гамма-спектрометрии (2).

случае расхождения значений, метод дает представление о нарушении радиоактивного равновесия между членами рядов распада радионуклидов. Степень неравновесности определяется по соотношению активностей дочернего и материнского радионуклидов (например, радиоактивное равновесие наблюдается при равных активностях всех членов рядов, то есть $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U} = 1$).

Различие в концентрации и профиле распределения для радионуклидов при определении их гамма-спектрометрий и ИНАА связаны с разными метрологическими параметрами методов.

Предел обнаружения Th в гамма-спектрометрическом методе составляет 4×10^{-5} мас. %, U – 2×10^{-5} мас. %, в ИНАА для Th и U значения совпадают – 1×10^{-5} мас. %. Воспроизводимость (степень близости друг к другу результатов) в гамма-спектрометрии для Th и U варьирует в пределах 10–15 отн. %, в ИНАА – 5–10 отн. %. В связи с приведенными метрологическими параметрами ИНАА является более точным методом определения. При анализе гамма-спектрометрическим методом охватывается значительный объем породы (до 1.5 м^3), поэтому значения Th и U могут быть выше, чем при исследовании методом ИНАА, характеризующим точечную пробу.

Осколочная радиография (*f*-радиография) позволяет определить количественное содержание делящихся радионуклидов, их пространственное распределение, а также формы нахождения в ис-

следуемом объекте. В основу метода положена реакция деления ядер атомов некоторых делящихся элементов (^{235}U и др.) под действием тепловых нейтронов и регистрация осколков деления на детекторе. В качестве детектора использовали натуральную слюду – флогопит, фиксирующую следы от осколков деления (треки), которые можно наблюдать при электронной и оптической микро-

Таблица 1. Пределы обнаружения содержаний элементов в различных объектах (горная порода, почва, растительность и др.) методом инструментального нейтронно-активационного анализа

Элемент	Предел обнаружения, г/т	Элемент	Предел обнаружения, г/т
Na	10	Zn	10
Ca	300	Ta	0.01
Fe	100	Sc	0.02
As	0.3	Tb	0.005
Co	0.1	Sm	0.01
Cr	0.2	Eu	0.004
Sb	0.05	La	0.01
Ba	10	Ce	0.06
Br	1	Yb	0.009
Rb	0.5	Lu	0.001
Cs	0.01	Th	0.01
Sr	100	U	0.06
Hf	0.009	Au	0.005
		Ag	0.3

скопии. Количество треков было пропорционально содержанию радионуклидов в данной точке исследуемого образца [16].

Рентгенофазовый анализ проводили для определения минерального состава почв с помощью установки D2 Phaser компании Bruker. Образцом почвы, измельченным до пудры в ступке, заполняли кювету из кварцевого стекла. Согласно рекомендациям применяли следующие параметры съемки: анод – Cu (медь), напряжение рентгеновской трубки – 30 кВ, ток – 10 мА. Углы съемки 2θ при валовом анализе состава пробы составляли от 5° до 100° , вращение – 10 об./мин, выдержка – 1.5 с в точке, шаг – 0.02° . Для расшифровки рентгенограмм применяли программный пакет Eva на основе баз данных рентгеновской порошковой дифрактометрии PDF2 Международного центра дифракционных данных (ICDD, Denver, USA).

Для корреляционного анализа использовали программу StatSoft® Statistica 10.0.1011.0 и методы статистического анализа, на основе которых он разработан. Коэффициент корреляции Пирсона предназначен для описания линейной связи количественных признаков, он может принимать значения от -1 до $+1$. Чем ближе значение коэффициента к $+1$ или -1 , тем сильнее корреляционная связь.

Поток плотности радона рассчитывали с использованием методических указаний МУ 2.6.1.2398-08 “Радиационный контроль и санитарно-эпидемиологическая оценка земельных участков под строительство жилых домов, зданий и сооружений общественного и производственного назначения в части обеспечения радиационной безопасности”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее выполненные исследования образцов почв без привязки к разрезу показали, что по ряду признаков (низкое содержание Ca – 0.22%, Na – 0.04%, оксидов Fe – 3.63%, щелочных элементов – 1.34%, из них 1.3% приходится на K_2O , $C_{орг}$ – 0.14%, преобладание в минеральном составе каолинита, присутствие гиббсита, хлорита, гематита, иллит-хлорита, реликтов (неизмененных остатков первичных минералов): калиево-полевых шпатов и кварца, отношение SiO_2/Al_2O_3 , составившее в глинистой фракции 1.5) данную почву можно отнести к ферралитным дифференцированным почвам (Ferralsols – по мировой реферативной базе почвенных ресурсов IUSS Working Group WRB, 2014), сформированным в условиях гумидного тропического климата [14].

Некоторые из перечисленных особенностей, а также результаты дальнейшего исследования профиля почвы по генетическим горизонтам (постепенные переходы между горизонтами, красно-желтая окраска, высокое содержание EPЭ и PЭЭ,

остаточная аккумуляция в почвенном материале кварца, калиево-полевых шпатов, каолинита, оксидов, гидроксидов Fe и Al, а также аксессуарных минералов) позволили предположить, что исходным субстратом для формирования почв были щелочные ториевые граниты.

Как известно, состав и характер горных пород имеет большое значение в развитии автохтонных почв. Наследование почвой состава материнских пород является одним из основных условий ее обогащения различными элементами, в том числе радиоактивными и редкоземельными.

Результаты исследования образцов гранитов из провинции Гуандун с помощью ИНАА показывают высокое содержание Th, особенно в первичных гранитах – 100 г/т. В выветрелых гранитах концентрация элемента снижается до 50.4 г/т. Аналогичную тенденцию к уменьшению концентраций в продуктах выветривания имеет U (в первичных гранитах его содержание достигает 26.1 г/т, в выветрелых – 12.4 г/т). В породах также наблюдаются высокие концентрации PЭЭ, особенно La, Ce, Nd и Sm (табл. 2). Повышенное содержание EPЭ и PЭЭ в гранитах обуславливает формирование положительных аномалий этих элементов в почвах.

Максимум накопления Th в профиле почв приходится на гор. BCsk: по данным ИНАА – 55.3 г/т, по данным гамма-спектрометрии – 85 г/т (рис. 1). U также имеет сравнительно высокие концентрации – до 8.5 г/т по данным ИНАА, и 10 г/т по данным гамма-спектрометрии.

Результаты исследования выявили повышенное содержание Ce, Yb, Ta, Th, U относительно кларка ноосферы [7], почв мира по Боуэну [21] и почв Китая [24]. Вместе с тем отношение $(La + Ce)/(Yb + Lu)$ не превышает аналогичный показатель кларковых значений.

При естественном содержании, унаследованном от почвообразующих пород, профильная дифференциация EPЭ и PЭЭ зависит от генетических особенностей почв. На рассматриваемой территории автохтонные ферралитные почвы формируются в условиях свободного дренажа и интенсивно промывного водного режима при свободном оттоке растворимых продуктов выветривания в гумидном тропическом климате [14]. По ряду вышеприведенных факторов исследуемые почвы провинции Гуандун можно отнести также к автоморфным почвам, в которых под влиянием атмосферной влаги и ее постоянных нисходящих потоков наблюдается перемещение элементов сверху вниз, увеличение концентраций актиноидов и лантаноидов с глубиной от переходного гор. AVpl до зоны интенсивного выветривания BCsk (рис. 2).

В связи с изменением интенсивности почвообразующих процессов в иллювиальных горизонтах, характеризующихся сменой окислительно-восстановительной обстановки, химические элементы распределяются дифференцированно в зависимо-

Таблица 2. Содержание редкоземельных и радиоактивных элементов в пробах почвы и гранитов провинции Гуандун по результатам инструментального нейтронно-активационного анализа, г/т

Горизонт	Глубина, см	Na, %	Ca, %	Sc	Cr	Fe, %	Co	As	Br	Rb	Sb	Cs	Ba	La
A0sm	0–3	0.01	0.3	5.6	22.9	2.1	1.6	5.6	2.2	21.9	1.3	2.5	48.6	9.4
A1pl	3–13	0.01	0.3	5.8	21.1	2.0	1.5	5.0	5.3	22.5	1.5	2.8	35.4	9.6
AVpl	13–31	0.02	0.2	4.1	17.1	1.5	1.1	4.3	1.4	17.3	0.9	1.7	42.9	6.1
B1fl	31–61	0.01	0.2	4.6	17.2	1.6	1.1	5.8	1.4	13.6	0.9	1.8	71.2	6.2
B2fl	61–93	0.01	0.2	5.3	15.7	1.7	1.2	5.6	0.5	19.9	0.9	1.9	45.1	8.0
BCsk	93–120	0.01	0.3	6.4	15.8	2.0	1.6	4.8	0.5	23.8	0.6	2.1	43.1	10.3
С	120–150	0.01	0.3	6.0	15.3	1.9	1.5	3.3	0.3	24.5	0.8	1.7	45.3	8.4
Выветрелые граниты	250–500	1.3	0.7	6.4	84.9	2.8	2.3	4.90	5.78	284.4	8.3	4.0	1209	42.5
Граниты	500–1000	2.6	0.9	3.4	54.3	1.4	3.4	1	0.5	373.9	1.1	12.1	342	93.8
Среднее 7 проб почв		0.01	0.3	5.4	17.9	1.8	1.4	4.9	1.7	20.5	1.0	2.1	47.4	8.3
Кларк ноосферы*		1.9	1.6	7	50	2.2	22	3	26	96	0.25	5.9	36	12
Почвы мира**		–	–	–	100	3.8	8	–	5	100	–	6	500	40
Почвы Китая***		1	1.5	11.1	61	3	13	11	5.3	111	1.2	8.2	469	40
		Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Lu	Hf	Ta	Th	U	Th / U	(La + Ce) (Yb + Lu)
A0sm	0–3	50.0	6.0	1.0	0.1	0.4	4.4	0.5	7.0	4.2	46.2	7.7	6.0	12.0
A1pl	3–13	51.1	2.1	1.0	0.1	0.4	4.2	0.5	5.5	4.7	47.6	8.1	5.9	13.0
AVpl	13–31	44.6	4.6	0.6	0.1	0.2	2.9	0.3	4.1	2.5	33.7	5.0	6.8	15.5
B1fl	31–61	44.7	4.4	0.6	0.1	0.3	3.0	0.3	4.3	2.8	35.8	5.5	6.6	15.5
B2fl	61–93	56.9	0.5	0.8	0.0	0.4	3.9	0.5	5.9	4.1	45.3	7.0	6.5	15.0
BCsk	93–120	70.6	4.4	1.1	0.1	0.6	5.4	0.7	7.6	5.2	55.3	7.5	7.3	13.2
С	120–150	62.9	4.3	0.9	0.1	0.5	5.3	0.7	6.3	5.3	53.4	8.5	6.2	12.0
Выветрелые граниты	250–500	154.6	33.0	6.2	0.5	1.5	9.8	1.3	25.3	4.7	50.4	12.4	4.1	17.6
Граниты	500–1000	123.7	80.2	14.6	1.6	2.8	16.2	2.5	17.5	7.3	100	26.1	3.8	11.6
Среднее 7 проб почв		54.4	3.8	0.9	0.1	0.4	4.1	0.5	5.8	4.1	45.3	7.0	6.5	13.5
Кларк ноосферы*		32	16	4.5	0.6	0.6	1.9	0.45	2.5	1.9	7.6	1.9	4	18.7
Почвы мира**		50	–	4.5	1	0.7	3	0.4	6	–	5	1	5	26
Почвы Китая***		68	26	5.2	1	0.6	2.4	0.4	7.7	1	14	3	4.7	38.6

* Геохимический кларк ноосферы [7].

** Почвы мира, 1966 г. [21].

*** Почвы Китая, 1991 г. [24].

сти от своих геохимических особенностей. В зоне дезинтеграции (гор. С) наблюдается уменьшение концентрации La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu, происходит вынос подвижных частей элементов.

Большое значение в процессах химического выветривания имеют органические кислоты, активно способствующие разложению минералов. Процессы химического выветривания протекают ниже почвенного слоя, просачиваясь через который воды, обогащаются органическими соединениями. Одним из необходимых условий глубоко химического выветривания является климат, который в данном регионе отличается сочетанием высоких температур и влажности (гумидный тропический). Анализ глинистой (частицы <10 мкм) части почвы показал присутствие оксидов Si и Al – 81.45%, с отношением SiO₂/Al₂O₃, равным 1.5. Тогда как содержание оксидов Fe составило 3.63%. Концентрация щелоч-

ных элементов низкая – 1.34%, из них 1.3% приходится на K₂O (табл. 3).

Распределение U по профилю почвы свидетельствует о высокой подвижности элемента в иллювиальных и элювиальных горизонтах. Наблюдается аккумуляция U в гор. A1pl, затем значительный вынос в гор. AVpl и интенсивное накопление из почвенных растворов в нижележащих гор. B1fl и B2fl, связанное с повышенным увлажнением, свободным дренажем вод и нисходящей миграцией почвенных растворов.

В окислительных условиях U находится преимущественно в форме U(VI) в виде ионов уранила, которые характеризуются относительно высокой миграционной способностью, поэтому в окислительной обстановке U легко вымывается. Органические (гумусовые) лиганды способствуют растворению U(IV) даже в восстановительной обстановке, при этом гуминовые кислоты более

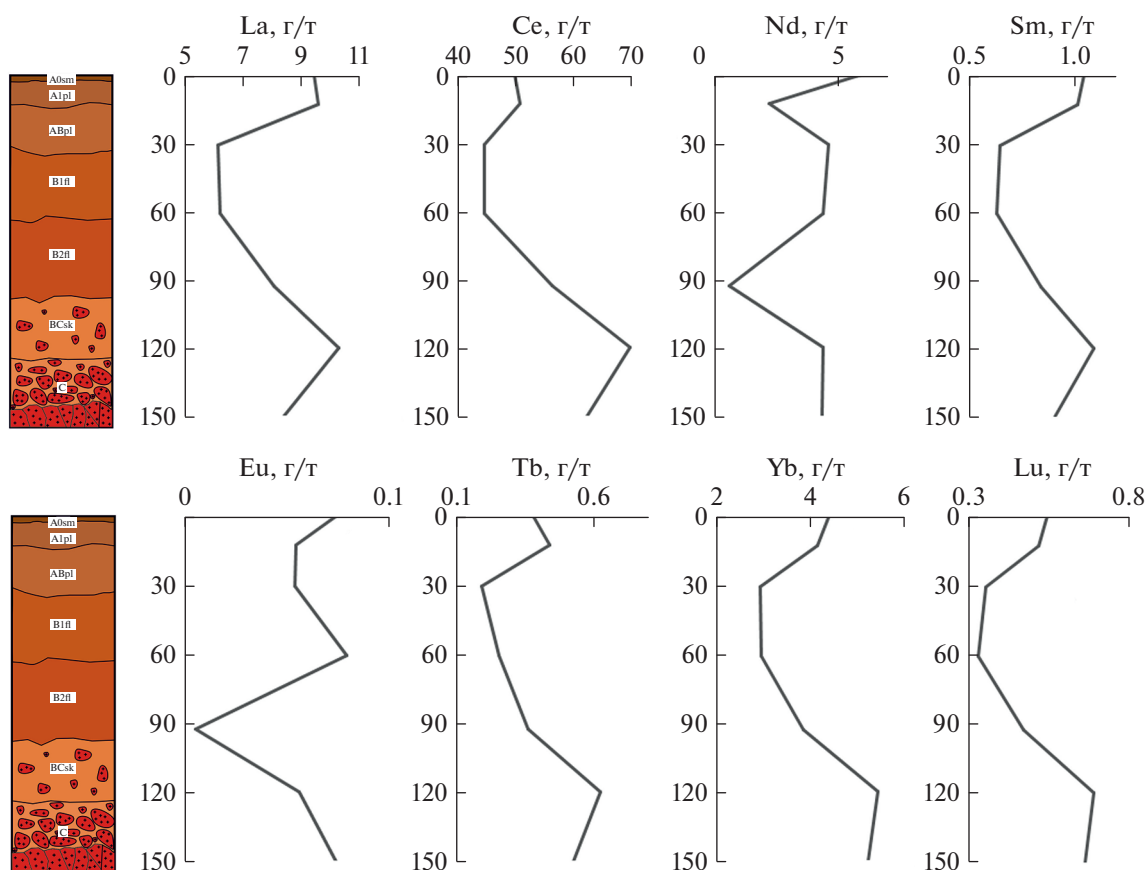


Рис. 2. Распределение редкоземельных элементов в профиле почв провинции Гуандун по данным инструментального нейтронно-активационного анализа.

активны, чем фульвокислоты [28]. Вероятно также, что пониженное содержание U в верхних прикорневых горизонтах (ABpl) связано с его более высоким, чем у Th, биологическим поглощением.

По данным Титаевой [19], геохимическое поведение U в условиях гипергенеза в значительной степени определяется окислительно-восстановительными реакциями, в которых ведущую роль играют органические вещества и Fe.

Следует отметить тенденцию к накоплению U в горизонтах ближе к почвообразующим горным породам (BCsk, C), где его концентрация максимальна – 8.5 г/т. Среднее содержание элемента по профилю почвы – 7 г/т, что превышает среднее содержание U в почвах мира по Боуэну в 7 раз, почв Китая – более чем в 2 раза [21, 24]. Вероятно, U, сконцентрированный в минералах, входящих в состав гранитов, переходит в раствор с последующей сорбцией его тонкодисперсными глинами. Это предположение подтверждается результата-

ми рентгенофазового анализа и данными осколочной радиографии (рис. 4).

Известно, что на территории южного Китая широко распространены месторождения ЕРЭ и РЗЭ ионно-сорбционного типа, генетически связанные с образованием кор выветривания по высокорадиоактивным щелочным гранитам [26, 27]. Этот специфический тип руд в России отсутствует.

Th является менее активным мигрантом, чем U, и по результатам исследования значительная его часть мигрирует с обломочным материалом и взвесьями в процессе выветривания горных пород и почвообразования. Распределение Th по почвенному профилю дифференцировано слабее. Вместе с тем отмечается тенденция к накоплению Th в гор. B1fl, B2fl, BCsk и C, где концентрация его достигает 55.3 г/т, что значительно выше кларка ноосферы, в 10 раз больше, чем в почвах мира и в 3 раза выше средних значений почв Китая [7, 21, 24].

Таблица 3. Результаты химического анализа почвы, %

Соединение	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO	V ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	NiO	LiO
Содержание	0.04	0.2	31.7	49.7	0.02	1.3	0.18	0.38	0.02	3.63	0.01	0.008	0.006	0.005	12.9

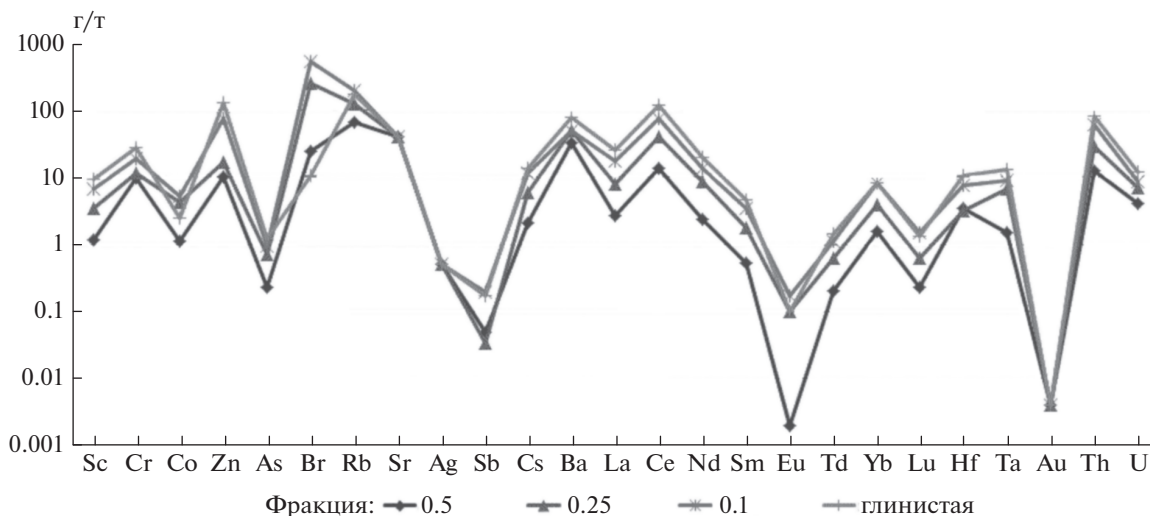


Рис. 3. Содержание химических элементов в различных фракциях почвы провинции Гуандун по данным инструментального нейтронно-активационного анализа.

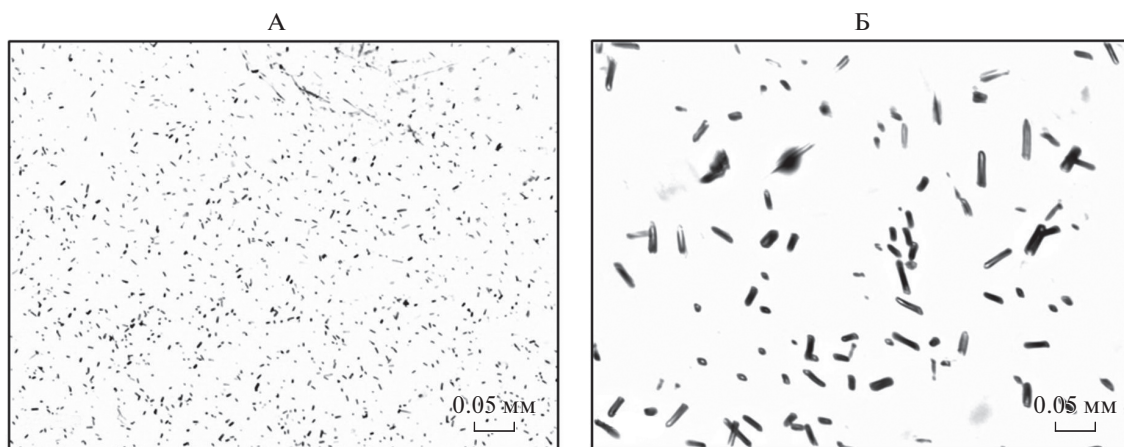


Рис. 4. Характер распределения урана в исследуемом образце почвы провинции Гуандун по данным f -радиографии, детектор – слюда, объектив 20× (А) и 90× (Б).

Более детальный анализ глинистой составляющей почв с применением рентгенофазового анализа и электронной микроскопии выявил акцессорные минеральные фазы-концентраторы Th: монацит, торит, циркон, ксенотим, фосфаты РЗЭ (рис. 5, 6). Выветривание гранитов в условиях влажного тропического климата и последующий переход в почву акцессорных минералов приводят к образованию горизонтов, обогащенных Th (BCsk, C).

По данным ИНАА Th/U отношение варьирует от 5.9 до 7.3, по результатам гамма-спектрометрии – от 5 до 15. Высокие значения (>5) характерны для районов с проявлением ториеносных геологических образований. Известно, что отношение Th/U в процессе формирования кор выветривания и почв увеличивается, что указывает на различное поведение U и Th в этих процессах [2].

Распределение некоторых РЗЭ в профиле почвы представлено на рис. 2. Отмечается схожее поведение лантаноидов (La, Ce, Sm, Tb, Yb, Lu), обусловленное близостью геохимических свойств элементов. Обращают на себя внимание результаты исследования Nd и Eu: с одной стороны, выявляется сходство характера их распределения, с другой – отличительные особенности поведения в профиле относительно других лантаноидов. Свидетельством того, что Eu обладает максимальной способностью к восстановлению среди всех лантаноидов, является значительное изменение его концентрации в условиях смены окислительно-восстановительной обстановки в горизонтах B1fl–B2fl–BCsk.

Повышенные концентрации Ce, превышающие среднемировые по почвам в 1.5 раза, наблюдаются в гор. BCsk.

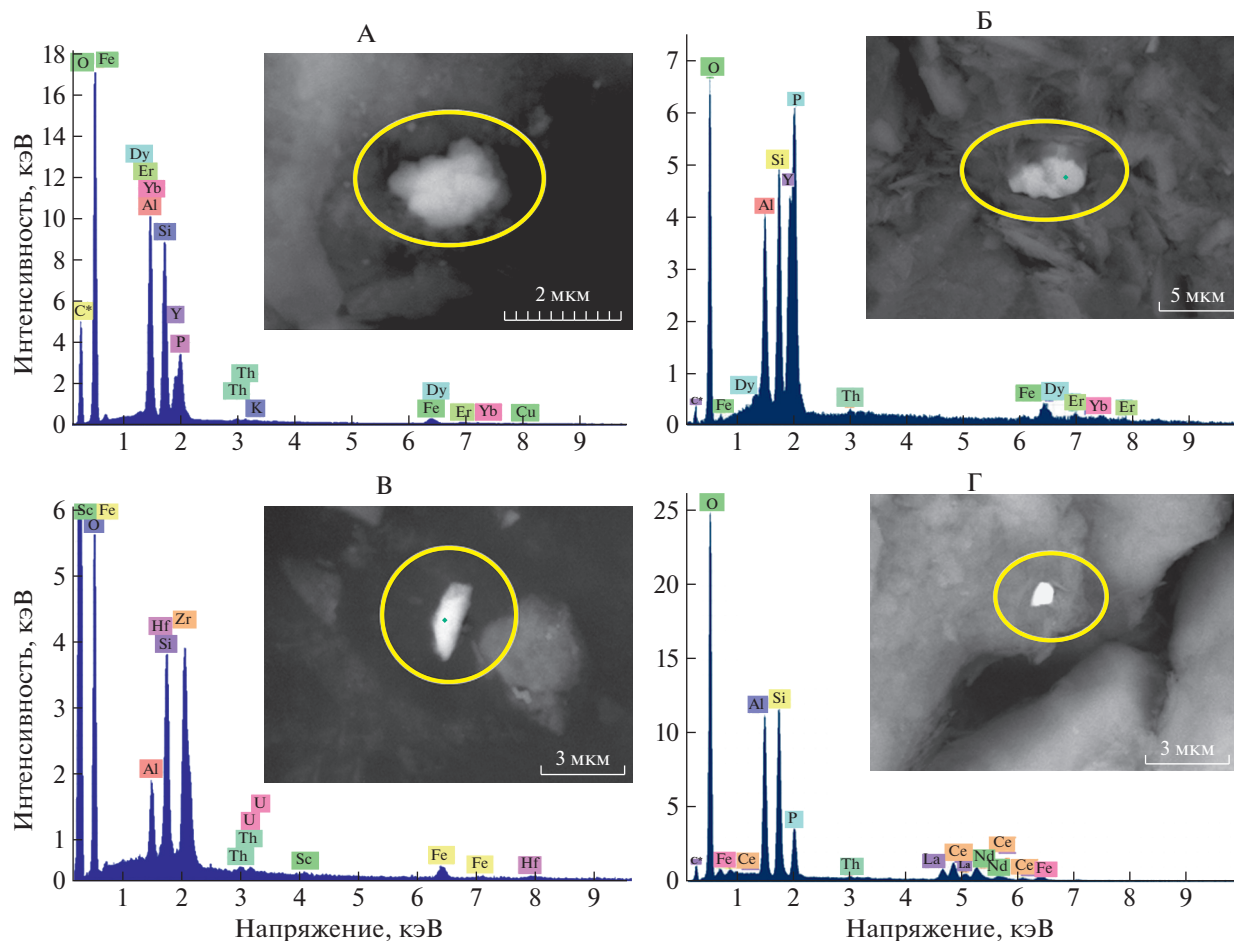


Рис. 5. Энергодисперсионный спектр и минеральные образования (вклейка): ксенотима (А), фосфатов тяжелых редких земель (Б), циркона с примесями тория и урана (В), монацита (Г).

Фракционный анализ показал максимальное накопление ЕРЭ и РЗЭ в глинистой (<10 мкм) и тонкой песчаной (0.1–0.05 мм) фракциях. При этом максимум накопления U отмечается в тонкой песчаной фракции (22.7 г/т), а Th – в глинистой фракции (110.4 г/т), отношение Th/U в них соответственно изменяются от 4.3 до 9.

Имеются многочисленные данные о связи содержания радионуклидов в почве с размером и удельной поверхностью почвенных частиц. Для почв с большим содержанием физической глины и ила установлены высокие значения коэффициентов распределения [28].

По результатам *f*-радиографии (осколочной радиографии), проведенной для глинистой составляющей почв, U в образце распределяется равномерно, что свидетельствует о его прочной сорбции на глинистых минералах. Это согласуется с данными Султанбаева [18], по которым содержание U в глинистой фракции до 3 раз превышает его концентрацию в нефракционированной почве.

Проведенный электронно-микроскопический анализ глинистой составляющей почв выявил

микрофазы фосфатов тяжелых и легких редких земель, в том числе монацит, минерал циркона с примесями радиоактивных элементов, ксенотим, а также торит и редкоземельную цериевую фазу с торием (рис. 5). Многие из этих минеральных фаз были идентифицированы с помощью рентгенофазового анализа (рис. 6). Следует подчеркнуть, что вышеуказанные акцессорные минералы обладают высокой степенью устойчивости, как к физическому, так и к химическому выветриванию, что позволяет корам выветривания и почвам наследовать их из пород, в данном случае из щелочных высокорadioактивных гранитов.

По данным рентгенофазового анализа почвенного материала, обнаружена остаточная аккумуляция кварца (SiO₂), процентное содержание которого варьирует от 28 до 65%. Стоит отметить, что ферралитные почвы провинции Гуандун развиваются по коре выветривания латеритного типа, для которой свойственны процессы обогащения глинистыми минералами и оксидами Fe. С помощью рентгенофазового анализа выявлены высокое содержание каолинита (до 33%) в гор. АВр1, В1f1 В2f1 и ВСsk. Также были определены гематит,

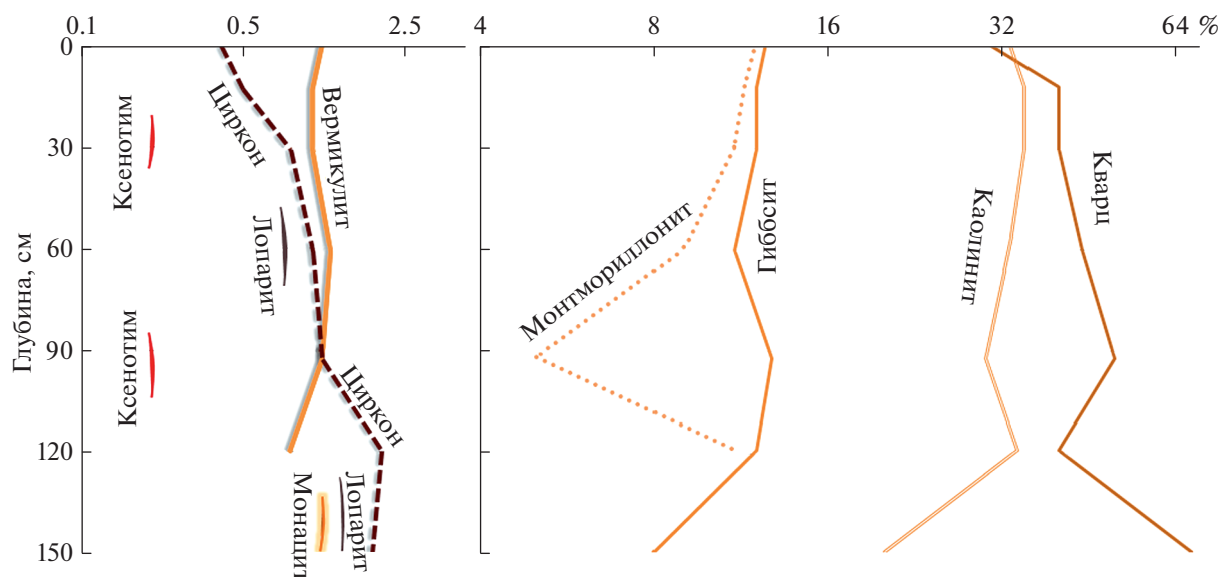


Рис. 6. Распределение минералов в профиле почвы провинции Гуандун по данным рентгенофазового анализа.

гиббсит, хлорит, иллит-хлорит, монтмориллонит, вермикулит и акцессорные минералы: циркон, лопарит, монацит, ксенотим, причем наибольшая их концентрация относительно всего профиля почвы наблюдается в почвообразующем горизонте.

В процессе выветривания подстилающих гранитов наблюдаются разные степени химического разложения первичных минералов в верхних и нижних зонах профиля. В приповерхностной зоне идут наиболее активные химические реакции и преобразования первичных минералов в оксиды Fe и каолинит. Ниже дренаж вод ослабляется, просачиваются менее активные растворы, поэтому процессы изменения первичных минералов становятся медленнее и образуются промежуточные минералы: монтмориллонит, иллит и др.

Гипотеза о сорбции U на агрегате тонкодисперсных глинистых частиц подтверждается расчетом корреляционной зависимости между показателями концентраций U и содержания глинистых минералов (каолинит, монтмориллонит, вермикулит) по генетическим горизонтам (0.98), а также равномерным распределением U по исследуемому образцу почв по данным осколочной радиографии (рис. 4).

Сравнительный анализ распределения Th и акцессорных минералов по почвенному профилю подтверждает его миграцию в почве в основном в виде обломочного материала.

Проведенный комплекс исследований показал, что сорбция в почвах ЕРЭ и РЗЭ зависит от химических свойств, физико-химического состояния и концентрации элементов, гранулометрического и минералогического составов почв, содержания органических веществ и др. Полученные выводы согласуются с данными других исследований [4, 8, 9, 18, 28, 31].

В процессах выветривания гранитов ЕРЭ высвобождаются из структурных решеток минералов. Особенно данный процесс характерен для U, который становится более мобильным и сорбируется на глинистых минералах (каолините, монтмориллоните, иллите, вермикулите и др.). Это способствует повышению активностей Rn – продукта распада U. Эксперименты Микляева [13] показали, что глинистые породы представляют собой мощный генератор свободного Rn в геологической среде.

Одним из вероятных путей накопления Rn в помещениях является выделение газа непосредственно из грунта, на котором построено здание. В почвенном воздухе провинции Гуандун выявлены активности ^{222}Rn , достигающие 1199 кБк/м^3 [33], в воздухе помещений – от 18 до 960 кБк/м^3 [23].

Средний уровень плотности потока радона в некоторых районах достигает $620 \pm 76 \text{ мБк/(м}^2 \text{ с)}$. При превышении его значения в $200 \text{ мБк/(м}^2 \text{ с)}$ требуется усиленная противорадоновая защита. При этом среднее значение поглощенной дозы составляет 178.2 нГр/ч [33].

Следует отметить, что в организме человека одной из основных локализаций для накопления Th является лимфоидная ткань, особенно большое количество которой, сосредоточено в области носоглотки. Возможно, преимущественный избыток Th в изучаемой провинции и особенности его биологического воздействия обуславливают высокую распространенность здесь рака носоглотки – до 25 случаев на 100000 населения [22, 25, 29].

Онкопровоцирующим эффектам Th, по-видимому, способствует комбинация его аномального уровня с повышенным содержанием Ce, Yb, Ta, U, снижающая адаптационные возможности организма.

Дополнительным фактором радиационной нагрузки на местное население в г. Чжухай может служить высокая активность торона (^{220}Rn или Tn) — дочернего продукта ^{232}Th . Период полураспада ^{220}Rn составляет 52 с, поэтому он обычно не представляет радиологической опасности. Однако в южно-китайских провинциях за счет распространения ториеносных пород и почв, а также использования в строительстве глины и щебня, обогащенных Th наблюдается аномальная активность ^{220}Rn до 461 кБк/м³ [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучены распределение и формы нахождения естественных радиоактивных и редкоземельных элементов в автохтонных ферралитных почвах (Ferralsols) провинции Гуандун с использованием широкого комплекса современных высокотехнологичных методов исследования.

По данным анализов почв провинции Гуандун установлены закономерности накопления и распределения ЕРЭ и РЗЭ в вертикальном разрезе, зависящие от геохимической характеристики элементов, генетических особенностей и физико-химических свойств почв, вертикальной миграции и параметров биологического поглощения.

Показано, что аномальный уровень U, Th, Се, La в исследуемой почве обусловлен в первую очередь высоким содержанием этих элементов в подстилающих ториевых гранитах.

Сорбция U на агрегате тонкодисперсных глинистых частиц подтверждена положительной корреляцией (0.98) между распределением U и глинистых минералов (каолинита, монтмориллонита, вермикулита) по генетическим горизонтам, а также данными осколочной радиографии.

Высвобождение U в процессах выветривания и почвообразования из структурных решеток минералов повышает его мобильность, что способствует возрастанию активности и миграции продуктов его распада (газа Rn).

Отмечена аномальная концентрация Th в почве, значительная часть которого мигрирует с разрушенным материалом ториевых гранитов — тонкодисперсными твердыми частицами с примесью акцессорных минералов.

Почва, обогащенная Th (45.3 г/т) и U (7 г/т), высокие активности ^{220}Rn (461 кБк/м³), ^{222}Rn (1199 кБк/м³) в почвенном воздухе и ^{222}Rn (до 960 кБк/м³) в воздухе помещений, значение показателя плотности потока радона, достигающие 620 ± 76 мБк/(м² с), а также использование в строительстве природных радиоактивных материалов могут служить факторами риска развития онкопатологии среди населения, проживающего на данной территории.

Способность Th накапливаться в лимфоидной ткани, особенно много которой сосредоточено в области носоглотки, возможно, обуславливает самый высокий в мире показатель заболеваемости раком носоглотки у жителей провинции Гуандун.

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. 367 с.
2. *Арбузов С.И., Рихванов Л.П.* Геохимия радиоактивных элементов. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. 300 с.
3. *Асылбаев И.Г., Хабиров И.К., Габбасова И.М., Рафиков Б.В., Лукманов Н.А.* Геохимия урана и тория в почвах Южного Урала // Почвоведение. 2017. № 12. С. 1468–1476. doi 10.7868/S0032180X17120048
4. *Балашов Ю.А.* Геохимия редкоземельных элементов. М.: Наука, 1976. 269 с.
5. *Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д., Шуктомова И.И.* Искусственные и естественные радионуклиды в почвах южно- и среднетаежных подзон Республики Коми // Почвоведение. 2017. № 7. С. 824–829. doi 10.7868/S0032180X17050033
6. *Верховская И.Н.* Методы радиологических исследований. М.: Атомиздат, 1971. 260 с.
7. *Глазовский Н.Ф.* Техногенные потоки веществ в биосфере // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. М.: Наука, 1982. С. 7–28.
8. *Дубинин А.В.* Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука, 2006. 360 с.
9. *Жмодик С.М.* Геохимия радиоактивных элементов в процессе выветривания карбонатитов, кислых и щелочных пород. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1984. 145 с.
10. *Злобина А.Н., Рихванов Л.П., Ван Н.* Высокорadioактивные почвы китайской провинции Гуандун как продукт химического преобразования щелочных гранитов // Геологическая эволюция взаимодействия воды с горными породами: материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых. Томск: Изд-во НТЛ, 2012. С. 223–225.
11. *Карелин В.А.* Идентификация радионуклидов методом гамма-спектрометрии. Томск, ТПУ, 2012. 25 с.
12. *Коробова Н.Л.* Экология почв. Магнитогорск: Изд-во Магнитогорского ГТУ, 2000. 168 с.
13. *Микляев П.С., Петрова Т.Б.* Исследования эманации глинистых пород по радону // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2010. № 1. С. 13–22.
14. *Почвоведение / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова.* М.: Высш. шк., 1988. Ч. 1. 400 с.
15. Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека. Мат-лы V Междунар. конф., 13–16 сентября 2016 г. Томск: STT, 2016. 808 с.
16. *Рихванов Л.П., Замятина Ю.Л., Архангельская Г.А.* Радиографические исследования в радиологическом мониторинге // Известия Томского политех. ун-та. Т. 311. № 1. С. 123–127.
17. *Судыко А.Ф.* Определение элементного состава углей и зол углей нейтронно-активационным методом // Проблемы и перспективы развития минерально-сырьевой базы и предприятий ТЭК Сиби-

- ри: Мат-лы Межрегион. науч. практ. конф. Томск: Изд-во ТПУ, 2007. С. 293–297.
18. Султанбаев А.С. Содержание естественного урана в почве и вынос его урожаем растений // Совершенствование и возделывание сельскохозяйственных культур — научная основа интенсификации растениеводства в Киргизии. 1974. Вып. 12. С. 197–207.
 19. Тутаева Н.А. Геохимия природных радиоактивных рядов распада. М.: ГЕОС, 2005. 226 с.
 20. Трапезников А.В., Николкин В.Н., Коржавин А.В., Трапезникова В.Н. Распределение радионуклидов в воде, донных отложениях и пойменных почвах нижней Оби в границах Ямало-Ненецкого автономного округа // Радиационная биология. Радиоэкология. 2018. № 4. С. 406–414. doi 10.1134/S0869803118040161
 21. Bowen H.J.M. Trace elements in biochemistry. London—N.Y.: Academic Press, 1966. 248 p.
 22. Bolviken B. Ecological analysis: nasopharyngeal carcinoma and multiple sclerosis versus radioactive elements // Natural Ionizing Radiation and Health. Proceedings from a symposium held at the Norwegian Academy of Science and Letters. 2001. V. 152. P. 126–134.
 23. Chen D., You X., Hu R. Indoor radon survey in indoor environments in Zhuhai city, China // Radiation Measurements. 2005. V. 39. P. 205–207. doi 10.1016/j.radmeas.2004.04.012
 24. Chen J., Wei F., Zheng C., Wu Y., Adriano C.D. Background concentrations of elements in soils of China // Water Air Soil Pollution. 1991. V. 57/58. P. 699–712. doi 10.1007/BF00282934
 25. Ho C.S. Beating “Guangdong cancer”: a review and update on nasopharyngeal cancer // Hong Kong Medical J. 2017. V. 23. № 5. P. 497–502.
 26. Jin Yang X., Aijun Lin, Xiao-Liang Li, Yiding Wu, Wenbin Zhou, Zhanheng Chen. China’s ion-adsorption rare earth resources, mining consequences and preservation // Environmental Development. 2013. № 8. P. 131–136.
 27. Li Hei Martin, Zhao M.F., Zhao W.W. Nature of parent rocks, mineralization styles and ore genesis of regolith-hosted REE deposits in South China // An integrated genetic model // J. Asian Earth Sciences. 2017. P. 86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jseae.2017.08.004>
 28. Luo W., Gu B. Dissolution and mobilization of uranium in a reduced sediment by natural humic substances under anaerobic condition // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 152–156.
 29. Meng Ruilin, Wei Kuangrong, Xia Liang, Xu Yanjun, Chen Wanqing, Zheng Rongshou, Lin Lifeng. Cancer incidence and mortality in Guangdong province, 2012 // Chinese Journal of Cancer Research. 2016. V. 28. № 3. P. 311–320.
 30. Rikhvanov L.P., Zlobina A.N., Wang N., Matveenko I.A. The Nature of High Soil Radioactivity in Chinese Province Guangdong // Procedia Chemistry. 2014. V. 10. P. 460–466.
 31. Sheppard M.J., Beals D.I., Thibault D.H., O’Connor P. Soil nuclide distribution coefficients and their statistical distribution // Pinawa. Manitoba, USA. 1984. P. 63.
 32. UNSCEAR, 1993. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. N.Y., 1993.
 33. Wang Nanping, Shengqing Xiong, Zhengguo Fan, Xingming Chu, Qifan Wu, Shaoying Pei, Jianhua Wan, Lihui Zeng. Mapping the terrestrial air-absorbed gamma dose rate based on the data of airborne gamma-ray spectrometry in southern cities of China // J. Nuclear Science and Technology. 2012. V. 49. № 1. P. 61–70.
 34. Wang N., Peng A., Xiao L., Chu X., Yin Y., Qin C., Zheng L. The level and distribution of ²²⁰Rn concentration in soil-gas in Guangdong province, China // Radiation Protection Dosimetry. 2012. V. 152. № 1–3. P. 204–209.

Distribution of Radioactive and Rare-Earth Elements in Ferralsols of the Guangdong Province (China)

A. N. Zlobina^{a, b, *}, L. P. Rikhvanov^a, N. V. Baranovskaya^a, N. Wang^c, and I. M. Farhutdinov^b

^aTomsk Polytechnic University, Tomsk, 634030 Russia

^bBashkir State University, Ufa, 450074 Russia

^cChina University of Geosciences, Beijing, 100083 China

*e-mail: anastasiyazl@mail.ru

The mineral and geochemical features of soils with increased natural radioactivity in the southern China province of Guangdong were studied. For the first time, the distributions of uranium (U), thorium (Th), lanthanum (La), cerium (Ce), neodymium (Nd), samarium (Sm), europium (Eu), terbium (Tb), ytterbium (Yb), and lutetium (Lu) in the profile of ferrallitic soils (Ferralsols) were examined using a wide range of research methods. The method of neutron activation analysis revealed increased concentrations of radioactive and some rare earth elements. Electron microscopy, fragmentation radiography, and X-ray phase analysis were applied to study the forms of the elements. The relationship between particle-size distribution data and element concentrations in separate particle-size fractions was found. The mineralogical composition of soils was studied, and minerals-concentrators of radioactive and rare-earth elements—monazite, zircon, xenotime, thorite, etc.—were determined. A high concentration of Th in the soil was noted. A significant part of Th migrates with the destroyed material of alkaline thorium granites—fine solid particles with an admixture of accessory minerals. The anomalous levels of U, Th, Ce, and La in the studied soils were primarily due to the high content of these elements in the parent material. The dependence of the increase in radon activity due to the release of uranium from the structural lattices of minerals and the transition to other forms (sorbed) was revealed. The possible influence of high concentration of radionuclides in rocks, soils, and groundwater and the increased radon activity on the development of malignant tumors in the population was noted. According to the World Health Organization, the Guangdong province has the highest rate of nasopharyngeal cancer in the world.

Keywords: Ferralsols, Soil profile, Uranium, Thorium, Risk Factor for Cancer