

УДК 539.163:631.4

## МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ

© 2019 г. Д. В. Манахов<sup>1,\*</sup>, А. М. Емельянов<sup>2</sup>, М. М. Карпухин<sup>1</sup>, Д. Н. Липатов<sup>1</sup>,  
Г. И. Агапкина<sup>1</sup>, С. В. Мамихин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет почвоведения, Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия

\* E-mail: dman@soil.msu.ru

Поступила в редакцию 02.04.2018 г.

Проведено сравнение методов последовательной экстракции Павлоцкой [1, 2] и Tessier [3] для фракционирования из почв техногенных ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) и естественных радионуклидов ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ ). Показано, что при извлечении разных форм нахождения техногенных радионуклидов оба метода дают сопоставимые результаты. При этом оба метода предоставляют исследователю информацию о значительно большей доступности растениям  $^{90}\text{Sr}$  и большей его способности к миграции с нисходящими токами почвенных растворов по сравнению с  $^{137}\text{Cs}$ . При изучении форм нахождения естественных радионуклидов с использованием рассмотренных методов получены плохо сопоставимые результаты. Метод Tessier показывает большее содержание доступных растениям соединений и большее содержание подвижных соединений, чем метод Павлоцкой. Причиной этого может быть сложность почвенной химии таких радионуклидов, как  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ , обладающих поливалентностью и высокой склонностью к гидролизу и комплексообразованию, возможностью влияния на их поведение различных носителей. Эти элементы образуют широкий спектр соединений, переходящих одно в другое при изменении химических условий, что затрудняет точное сравнение состава тех или иных их форм, выделяемых используемыми реагентами в рассматриваемых методиках.

**Ключевые слова:** формы нахождения, фракционирование, последовательная экстракция,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ , почва

DOI: 10.1134/S0869803119040088

Наличие в почвах разных форм нахождения радионуклидов, различающихся подвижностью, биологической доступностью, а также механизмами их закрепления в почве, требует их детального изучения. На результаты оценки этих форм нахождения большое влияние будет оказывать применяемая методика их выделения из почв.

В настоящее время существует много методов фракционного разделения радионуклидов в почве, и они требуют сравнительного анализа с целью последующего сопоставления данных, полученных с помощью разных методов.

Суть этих методов состоит в последовательной обработке почвенного образца серией агентов, способных селективно растворять разные по свойствам группы соединений радионуклидов. При этом каждый последующий применяемый агент должен быть либо сильнее (агрессивнее) предыдущего по химическому воздействию, либо иметь другую природу. Данные методы довольно условны, так как сложно подобрать в лабораторных условиях серию реагентов, способных избирательно выделить из почвы соединения радионуклидов в составе разных компонентов почвы или сгруппированных по определенным признакам. В основном последовательно выделяют группы соединений радионуклидов с одинаковой растворимостью, условно принимая их за группу сходных по свойствам форм радионуклидов в почве [2, 4, 5]. Как наиболее важное свойство разных групп часто рассматривают прочность и природу связи радионуклида с почвенным поглощающим комплексом, которые непосредственно влияют на его подвижность в почве.

Несмотря на имеющиеся трудности, методы последовательной экстракции широко применяются в геохимии, почвоведении и радиоэкологии, так как получаемые с их помощью результаты позволяют более обоснованно судить о поведении химических элементов (в том числе и радионуклидов) в окружающей среде.

В литературе встречается много работ, в которых на одних и тех же образцах были применены разные методы последовательной экстракции тя-

**Таблица 1.** Химические, физические свойства и удельные активности радионуклидов в исследованном почвенном образце**Table 1.** Chemical, physical properties and specific activities of radionuclides in the soil sample studied

Показатель	Величина
pH H <sub>2</sub> O	5.0
pH KCl	3.8
Содержание C <sub>орг</sub>	0.25%
H <sub>г</sub> (Гидролитическая кислотность)	5.25 ммоль(+)/100 г
Содержание обменного Ca <sup>2+</sup>	1.37 ммоль(+)/100 г
Содержание обменного Mg <sup>2+</sup>	0.74 ммоль(+)/100 г
V (Степень насыщенности основаниями)	29%
Гранулометрический состав, %	
0.25–1 мм	49.4
0.05–0.25 мм	45.8
0.01–0.05 мм	1.7
0.005–0.01 мм	0.9
0.001–0.005 мм	1.7
<0.001 мм	0.5
Валовое содержание химических элементов, мг/кг	
Fe	2120
Mn	264
Sr	36
Pb	26
Ni	7
Co	0.30
Удельные активности радионуклидов, Бк/кг	
<sup>137</sup> Cs	26 500
<sup>90</sup> Sr	1080
<sup>226</sup> Ra	43.3
<sup>232</sup> Th	10.2
<sup>238</sup> U	28.9

желых металлов [6–11] и др., а также обзоров, посвященных этой проблеме [4, 5] и др. Работ, посвященных сравнению методов последовательной экстракции для изучения радионуклидов, существенно меньше.

Так, Р. Blanco с соавт. [12] провели сравнение методов А. Tessier [3] и М.К. Schultz [13] на примере природного почвенного образца с высокими активностями <sup>226</sup>Ra, <sup>238</sup>U и <sup>230</sup>Th. Было показано, что эти две процедуры дают разные результаты и должны рассматриваться независимо друг от друга для каждого радионуклида.

Т.А. Горяченкова с соавт. [2] провели сравнение нескольких методов выделения форм нахождения плутония (методы Павлоцкой [1], Miller [14], Tessier [3] и Smith [15]) на примере одного образца донных отложений из водоема на территории ПО "Маяк". В этом случае результаты эксперимента показали удовлетворительную сходимость содержания плутония в обменных и легкорастворимых, связанных с органическим веществом и связанных с оксидами железа и марганца формах, полученных сравниваемыми методами.

Целью нашей работы было сравнение двух методов последовательной экстракции форм нахождения радионуклидов (<sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U): ставшего традиционным в российской радиоэкологии метода Павлоцкой [1, 2] и наиболее популярного в зарубежной литературе метода Tessier [3].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Объектом исследования был почвенный образец из подзолистого горизонта дерново-слабоподзолистой песчаной почвы, сформированной под широколиственно-хвойным лесом (Красногорский район, Брянская область), отобранный в 2001 г. Плотность загрязнения по <sup>137</sup>Cs на исследованном участке в 1986 г. составляла 2.26 МБк/м<sup>2</sup>. Основными дозообразующими радионуклидами в составе чернобыльских выпадений на этой территории были <sup>134</sup>Cs и <sup>137</sup>Cs, доля <sup>90</sup>Sr в общем загрязнении не превышала нескольких процентов [16].

Исследованный образец характеризуется очень сильно кислой реакцией среды, низким содержанием органического углерода и низкой степенью насыщенности основаниями почвенного поглощающего комплекса (табл. 1). Гранулометрический состав был определен как рыхлый песок. На долю физической глины (<0.01 мм) и физического ила (<0.001 мм) приходится 3.1 и 0.5% соответственно. Основную часть почвы представляют крупный, средний и тонкий песок.

Исследованный почвенный образец характеризуется высокой удельной активностью <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr (табл. 1). Активности естественных радионуклидов соответствуют уровням, характерным для почв Европейской части России [17].

Для сравнения мы выбрали метод последовательной экстракции форм нахождения радионуклидов, предложенный Ф.И. Павлоцкой и получивший дальнейшее развитие в работах большой группы радиоэкологов [1, 2, 18–20] и др. Метод включает в себя выделение пяти фракций радионуклидов, характеризующихся разной прочностью и природой связи с твердой фазой почвы, а также экстракцию из отдельной навески реакти-

**Таблица 2.** Процедура последовательной экстракции методом Павлоцкой [2]  
**Table 2.** The procedure of sequential extraction by the Pavlotskaya's method [2]

Форма	Реагент	Условия эксперимента
Первая навеска		
Водорастворимая	H <sub>2</sub> O	т:ж = 1:5, t = 5 мин, 20°C
Обменная, легкорастворимая	1 моль/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , pH 4.8	т:ж = 1:10, t = 1 ч, 20°C
Подвижная	1 моль/дм <sup>3</sup> HCl	т:ж = 1:10, t = 1 ч, 20°C
Кислоторастворимая	6 моль/дм <sup>3</sup> HCl	т:ж = 1:10, t = 1 ч, 20°C
Остаток	Спекание с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850°C
Вторая навеска		
В составе аморфных соединений	0.2 моль/дм <sup>3</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> в 0.1 моль/дм <sup>3</sup> H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	т:ж = 1:20, t = 1 ч, 20°C, 2-кратная обработка
Остаток	Спекание с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850°C

вом Тамма радионуклидов в составе аморфных соединений (табл. 2).

Вторым методом мы выбрали метод Tessier [3]. Данный метод также предусматривает выделение пяти фракций радионуклидов в составе разных компонентов почвы (табл. 3).

Для исследования готовили среднюю пробу, для фракционирования использовали навески массой 100 г.

В полученных вытяжках проводили радиохимическое разделение радионуклидов. Прежде всего, в каждой вытяжке разрушали органическое вещество кипячением с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислой среде и измеряли удельную активность <sup>137</sup>Cs на гамма-спектрометре "Мультирад" (Россия) со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) 63 × 63 мм. В этой же вытяжке проводили измерение концентраций <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U, а также тяжелых металлов на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой "Agilent ICP-MS 7500a" (США).

Затем делили вытяжку пополам. В первой половине проводили отделение <sup>90</sup>Sr от остальных радионуклидов оксалатным методом [21]. Измерение удельной активности <sup>90</sup>Sr проводили на бета-спектрометре "Мультирад" (Россия) с пластиковым сцинтилляционным детектором диамет-

**Таблица 3.** Процедура последовательной экстракции методом Tessier [3]  
**Table 3.** The procedure for sequential extraction Tessier's method [3]

Форма	Реагент	Условия эксперимента
Обменная	1 моль/дм <sup>3</sup> MgCl <sub>2</sub> , pH 7	т:ж = 1:8, t = 1 ч, 20°C
Карбонатная (специфически сорбированная) Fe/Mn оксиды	1 моль/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COONa, pH 5 0.4 моль/дм <sup>3</sup> NH <sub>2</sub> OH · HCl в 25% CH <sub>3</sub> COOH, pH 1	т:ж = 1:8, t = 1 ч, 20°C т:ж = 1:20, t = 1 ч, 20°C
Органические вещества	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5 частей) в смеси с 0.02 моль/дм <sup>3</sup> HNO <sub>3</sub> (3 части) 30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , pH 2	т:ж = 1:8, t = 2 ч, 85°C т:ж = 1:3, t = 3 ч, 85°C
Остаток	0.8 моль/дм <sup>3</sup> CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> в 5% HNO <sub>3</sub>	т:ж = 1:20, t = 30 мин, 20°C
Остаток	Спекание с Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	850°C

ром 70 мм после восстановления равновесия между <sup>90</sup>Sr и его дочерним продуктом распада <sup>90</sup>Y.

Из второй половины извлекали изотопы радия соосаждением с BaSO<sub>4</sub> после предварительного концентрирования остальных радионуклидов на FeOH<sub>3</sub> [22]. Активность <sup>226</sup>Ra определяли трехкратным измерением суммарной альфа-активности препаратов радия на альфа-радиометре "Мультирад" (Россия) со сцинтилляционным детектором ZnS(Ag) диаметром 70 мм спустя 1–2, 9–10 и 28–30 сут после осаждения BaSO<sub>4</sub>. Активность <sup>226</sup>Ra рассчитывали с учетом распада и накопления дочерних продуктов распада <sup>226</sup>Ra, <sup>223</sup>Ra и <sup>224</sup>Ra [23].

Содержание каждого радионуклида в почвенных фракциях рассчитывали в процентах от его суммарного содержания в навеске почвы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ

Фракционирование компонентов исследуемой почвы методом Павлоцкой показало, что спустя 15 лет после Чернобыльской аварии <sup>137</sup>Cs сосредоточен преимущественно в остатке, остающемся после серии экстракций (табл. 4). В дан-

**Таблица 4.** Формы нахождения радионуклидов и тяжелых металлов, % от суммы (метод Павлоцкой)  
**Table 4.** Speciation of radionuclides and heavy metals, % of the total content (Pavlotskaya's method)

Форма	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$	Mn	Fe
Первая навеска							
Водорастворимая	0.5	3.9	1.4	2.8	0.6	0.8	0.8
Обменная, легкорастворимая	2.2	63.3	1.9	4.8	3.5	30.0	0.3
Подвижная	1.5	15.4	2.5	5.1	3.2	30.0	14.6
Кислоторастворимая	10.2	15.5	61.3	6.8	12.7	18.0	13.5
Остаток	85.6	1.9	32.9	80.5	80	21.2	70.8
Вторая навеска							
В составе аморфных соединений	3.6	25.2	13.6	16.0	23.4	90.1	23.2
Остаток	96.4	74.8	86.4	84.0	76.6	9.9	76.8

ной фракции содержится 85.6% радионуклида, который находится в межпакетном пространстве кристаллических решеток вторичных глинистых минералов (преимущественно со структурой иллитов) [24]. До 10.2% от суммарной активности  $^{137}\text{Cs}$  в почве приходится на долю кислоторастворимой фракции, в состав которой по [4] входят аморфные (частично) и кристаллические оксиды Fe и Al, а также продукты взаимодействия гумусовых веществ с устойчивыми полуторными оксидами и глинистыми минералами. Сумма подвижных фракций составляет 4.2%. Среди них преобладает обменная, легкорастворимая фракция (2.2%), включающая в себя как собственно обменные, так и специфически сорбированные формы. На втором месте находится подвижная фракция (1.5%), содержащая радионуклид, ассоциированный с оксидами Mn, легко окисляемыми органическими соединениями и частично с аморфными оксидами Fe и Al [18]. На долю наиболее подвижной водорастворимой фракции приходится только 0.5% суммарной активности  $^{137}\text{Cs}$  в почве. С аморфными соединениями, экстрагируемыми реактивом Тамма, извлекается 3.6% от суммарного содержания  $^{137}\text{Cs}$ .

При фракционировании методом Tessier в остаточной фракции, объединяющей связанные с кристаллическими оксидами Fe и Al соединения и  $^{137}\text{Cs}$  вторичных минералов, остается 91.0% суммарной активности. С органическим веществом связано 5.5%  $^{137}\text{Cs}$ . Сумма наиболее подвижных фракций радионуклида составляет 3.5%, причем 2.7% связаны с аморфными оксидами Fe и оксидами Mn, а на долю обменной и карбонатной фракций приходится 0.2 и 0.6% от суммарной активности  $^{137}\text{Cs}$  соответственно.

Распределение активностей  $^{90}\text{Sr}$  по фракциям существенно отличается от распределения  $^{137}\text{Cs}$ . При фракционировании по Павлоцкой максимальная доля активности (63.3%) приходится на обменную фракцию. Значительно меньше, 15.4%,

приходится на долю подвижной фракции, а в составе водорастворимых соединений сосредоточено 3.9% суммарной активности. Сумма подвижных фракций  $^{90}\text{Sr}$  составляет 82.6%. Среди трудноизвлекаемых фракций преобладает кислоторастворимая (15.5%), а на долю остатка приходится 1.9%. Реактив Тамма извлекает 25.2% суммарной активности  $^{90}\text{Sr}$ .

При фракционировании по Tessier максимальная активность  $^{90}\text{Sr}$  приходится на обменную (35.5%) и карбонатную (30.4%) фракции. Следует отметить, что в кислых почвах в состав этой фракции частично переходят радионуклиды, связанные с оксидами Fe и Mn [3, 4]. С оксидами Fe и Mn связано 7.1, с органическим веществом — 19.0, а с кристаллическими оксидами Fe и Al и кристаллическими решетками минералов — 8.0% от суммарной активности  $^{90}\text{Sr}$ .

Распределение  $^{226}\text{Ra}$  по фракциям сильно отличается от распределения  $^{90}\text{Sr}$ , несмотря на сходство их химических свойств. Сумма подвижных фракций по Павлоцкой составляет 5.8%, причем  $^{226}\text{Ra}$  примерно поровну распределен между водорастворимой (1.4%), обменной (1.9%) и собственно подвижной (2.5%) фракциями. Максимальное количество  $^{226}\text{Ra}$  связано с оксидами Fe и Al и устойчивыми органическими соединениями (61.3%). На долю остатка приходится 32.9%. Доля  $^{226}\text{Ra}$ , связанного с аморфными соединениями Fe и Al, извлекаемыми реактивом Тамма, составляет 13.6%.

При фракционировании по Tessier максимальное количество  $^{226}\text{Ra}$  оказалось связано с кристаллическими оксидами Fe и Al и кристаллическими решетками минералов — 73.3%. На долю остальных фракций приходятся примерно равные доли суммарной активности  $^{226}\text{Ra}$ : обменная — 6.5, карбонатная — 5.6, связанная с оксидами Fe и Mn — 7.7 и связанная с органическим веществом — 6.9% от суммарной активности.

**Таблица 5.** Формы нахождения радионуклидов и тяжелых металлов, % от суммы (метод Tessier)  
**Table 5.** Speciation of radionuclides and heavy metals, % of the total content (Tessier's method)

Форма	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr	<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>238</sup> U	Mn	Fe
Обменная	0.2	35.5	6.5	5.8	7.6	25.9	0.4
Карбонатная	0.6	30.4	5.6	7.9	6.2	9.7	0.6
Fe/Mn оксиды	2.7	7.1	7.7	1.2	6.4	40.6	15.0
Органические вещества	5.5	19.0	6.9	8.5	2.5	6.4	5.7
Остаток	91.0	8.0	73.3	76.6	77.3	17.4	78.3

Распределения по фракциям <sup>232</sup>Th и <sup>238</sup>U в целом похожи. При фракционировании по Павлоцкой максимальное количество <sup>232</sup>Th сосредоточено в составе остатка – 80.5%, сумма подвижных фракций составляет 12.7%. Для <sup>238</sup>U остаточная фракция содержит 80.0%, а сумма подвижных фракций несколько ниже, чем для <sup>232</sup>Th – 7.3%. Различия обусловлены большей долей кислоторастворимых соединений <sup>238</sup>U по сравнению с <sup>232</sup>Th. Больше <sup>238</sup>U (23.4%) по сравнению с <sup>232</sup>Th (16.0%) извлекается и реактивом Тамма.

При фракционировании по Tessier на долю остатка приходится 76.6% <sup>232</sup>Th и 77.3% <sup>238</sup>U. Доли обменных и карбонатных фракций различаются незначительно. Максимальные различия наблюдаются в содержании связанной с оксидами Fe и Mn (1.2% <sup>232</sup>Th и 6.4% <sup>238</sup>U) и связанной с органическим веществом (8.5% <sup>232</sup>Th и 2.5% <sup>238</sup>U) фракций.

## ОБСУЖДЕНИЕ

### Цезий-137

Как видно из полученных данных (табл. 4 и 5), доля обменной фракции по Tessier существенно меньше, чем сумма обменной и водорастворимой фракций по Павлоцкой. Эти различия, вероятно, связаны с преимущественным образованием обменных форм радиоцезия на селективных сорбционных местах, которые расположены на расширенных краевых участках межпакетных пространств слоистых глинистых минералов [24–27]. Данные сорбционные места характеризуются высокой селективностью также и по отношению к ионам NH<sup>4+</sup>, что обуславливает их более высокую вытесняющую способность по сравнению с ионами Mg<sup>2+</sup>. Карбонатная фракция по Tessier, кроме специфически сорбированных ионов, извлекает, вероятно, и часть обменных ионов, не перешедших в обменную фракцию, а в кислых почвах еще и часть цезия, связанного с аморфными оксидами железа и марганца [3, 4]. При сравнении суммы подвижных фракций по Павлоцкой (водорастворимая, обменная и собственно подвижная фракции) и по Tessier (обменная, карбонатная и свя-

занная с оксидами Fe и Mn фракции) получаются сопоставимые величины: 4.2 и 3.5% соответственно. Сумма подвижных фракций по Павлоцкой несколько больше, так как собственно подвижная фракция включает в себя часть цезия, связанного с органическим веществом. Доля определяемого из отдельной навески <sup>137</sup>Cs (по Павлоцкой), связанного с аморфными соединениями железа, включающая также водорастворимые соединения и часть обменных ионов, сопоставима с суммой подвижных фракций по Tessier: 3.6 и 3.5% соответственно. Это, вероятно, обусловлено хорошей вытесняющей способностью иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> из реактива Тамма по отношению к одновалентному <sup>137</sup>Cs, который был полностью вытеснен из почвенного поглощающего комплекса. Доля кислоторастворимой фракции по Павлоцкой больше, чем доля фракции, связанной с органическим веществом по Tessier, так как в состав кислоторастворимой фракции входит <sup>137</sup>Cs, связанный с оксидами и гидроксидами железа и алюминия.

### Стронций-90

Доля обменной фракции по Tessier почти вдвое меньше суммы обменной и водорастворимой фракций по Павлоцкой. Это, вероятно, обусловлено тем, что обменная фракция по Павлоцкой, помимо обменных, извлекает и все специфически сорбированные ионы <sup>90</sup>Sr (наименее прочно связанные ионы, входящие в состав внешне- и внутрисферных комплексов, закрепленные на дефектах кристаллических решеток) [5]. Если сравнивать сумму обменных и водорастворимых фракций по Павлоцкой с суммой обменной и карбонатной фракций по Tessier, то получаются вполне сопоставимые величины: 67.2 и 65.9% соответственно. При сравнении суммы подвижных фракций по Павлоцкой и по Tessier получаются также сопоставимые величины: 82.6 и 73.0% соответственно. Сумма подвижных фракций по Павлоцкой несколько больше, так как собственно подвижная фракция включает в себя часть <sup>90</sup>Sr, связанного с органическим веществом. Доля кислоторастворимой фракции по Павлоцкой примерно соответствует доле фракции, свя-

занной с органическим веществом по Tessier. Это может быть обусловлено тем, что  $^{90}\text{Sr}$  более интенсивно поглощается умеренно- и трудноокисляемыми, а не трудновосстанавливаемыми соединениями.

Важно отметить, что обнаружено значительно большее количество  $^{90}\text{Sr}$  в составе суммы подвижных соединений как по Павлоцкой, так и по Tessier, по сравнению с  $^{137}\text{Cs}$ . Это означает, что оба метода предоставляют исследователю информацию о значительно большей доступности растениям  $^{90}\text{Sr}$  и большей его способности к миграции с нисходящими токами почвенных растворов по сравнению с  $^{137}\text{Cs}$ .

Таким образом, при сравнении методов последовательной экстракции Павлоцкой и Tessier для извлечения техногенных радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) получены вполне сопоставимые результаты (при условии хотя бы частичной эквивалентности кислоторастворимых по Павлоцкой и связанных с органическим веществом по Tessier форм нахождения  $^{90}\text{Sr}$  в почве).

#### *Радий-226*

Доля обменной фракции по Tessier существенно больше, чем сумма обменной и водорастворимой фракций по Павлоцкой. В данном случае решающую роль играет большая вытесняющая способность двухвалентного иона  $\text{Mg}^{2+}$  по сравнению с одновалентным ионом  $\text{NH}_4^+$  при извлечении из почвенного поглощающего комплекса двухвалентного  $^{226}\text{Ra}$ . Сумма подвижных фракций по Павлоцкой меньше суммы подвижных фракций по Tessier почти в 3.5 раза. В то же время доля определяемого из отдельной навески  $^{226}\text{Ra}$  (по Павлоцкой), связанного с аморфными соединениями железа, включающая также водорастворимые соединения и часть обменных ионов, более сопоставима с суммой подвижных фракций по Tessier: 13.6 и 19.8% соответственно. Доля кислоторастворимой фракции по Павлоцкой существенно больше, чем доля фракции, связанной с органическим веществом по Tessier, так как в состав кислоторастворимой фракции входит  $^{226}\text{Ra}$ , связанный с оксидами и гидроксидами Fe и Al, которыми, по всей видимости, он поглощается сильнее, чем органическими соединениями [28].

Распределение  $^{226}\text{Ra}$  по фракциям в целом значительно отличается от распределения  $^{90}\text{Sr}$ , что может быть связано с разными источниками их поступления в почву.  $^{90}\text{Sr}$  поступал вместе с аэротехногенными выпадениями и не связан с кристаллическими решетками минералов.  $^{226}\text{Ra}$  освобождался в ходе естественных процессов выветривания из материнской породы и дополни-

тельно накапливался из разрушенных минералов в составе труднорастворимых оксидов железа и алюминия [28]. Кроме того, поведение  $^{90}\text{Sr}$  в почве в основном контролируется его изотопным носителем – стабильным стронцием, в то время как на поведение  $^{226}\text{Ra}$ , не имеющего стабильного изотопного носителя, могут оказывать большое влияние типоморфные элементы почвы (железо, алюминий, кальций).

#### *Торий-232*

Сумма обменной и специфически сорбированной фракций по Tessier значительно больше суммы водорастворимой и обменной фракций по Павлоцкой. Это может быть связано с более полным извлечением иона  $^{232}\text{Th}$  двухвалентным ионом  $\text{Mg}^{2+}$ , по сравнению с одновалентным ионом  $\text{NH}_4^+$ . При сравнении суммы подвижных фракций по Павлоцкой и по Tessier получены в целом сопоставимые величины: 12.7 и 14.9% соответственно. Доля фракции, связанной с органическим веществом по Tessier, несколько больше доли кислоторастворимой фракции по Павлоцкой. Это связано с тем, что в схеме Павлоцкой часть  $^{232}\text{Th}$ , связанного с органическим веществом, была вытеснена в предыдущих фракциях. Кроме того,  $^{232}\text{Th}$  слабо связывается с умеренно и трудно восстанавливаемыми соединениями железа и алюминия [28].

В отличие от  $^{226}\text{Ra}$ , доля определяемого из отдельной навески  $^{232}\text{Th}$  (по Павлоцкой), связанного с аморфными соединениями железа, несколько больше, чем сумма подвижных фракций по Tessier: 16.0 и 14.9% соответственно.

#### *Уран-238*

Сумма обменной и специфически сорбированной фракций по Tessier значительно больше суммы водорастворимой и обменной фракций по Павлоцкой, что может быть обусловлено теми же причинами, что и в случае с  $^{232}\text{Th}$ .

Так же как в случае  $^{226}\text{Ra}$ , сумма подвижных фракций  $^{238}\text{U}$  по Павлоцкой (7.3%) значительно меньше суммы подвижных фракций по Tessier (20.2%). При этом доля  $^{238}\text{U}$ , связанного с аморфными соединениями железа по методу Павлоцкой (23.4%), близка к сумме подвижных фракций по Tessier (20.2%).

Напротив, доля кислоторастворимой фракции  $^{238}\text{U}$  по Павлоцкой намного больше, чем связанная с органическим веществом по Tessier. Это, по-видимому, обусловлено тем, что в кислоторастворимой фракции по Павлоцкой присутствует  $^{238}\text{U}$ , связанный с умеренно и трудно восстанавливаемыми соединениями железа и алюминия.

При сравнении методов последовательной экстракции Павлоцкой и Tessier для извлечения естественных радионуклидов ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ ) получены плохо сопоставимые результаты. Метод Tessier показывает большее содержание доступных растениям соединений (обменная и карбонатная фракции), чем метод Павлоцкой (водорастворимая и обменная фракции): в 1.8, 3.4 и 3.7 раза больше для  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  соответственно. Аналогично метод Tessier показывает большее содержание подвижных соединений, чем метод Павлоцкой: в 1.2, 2.8 и 3.4 раза больше для  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  соответственно. Наибольшие различия в оценке подвижности и доступности растениям отмечены для  $^{226}\text{Ra}$ .

Возможной причиной такой ситуации является лучшая вытесняющая способность двухвалентного иона  $\text{Mg}^{2+}$  ( $\text{MgCl}_2$  в методе Tessier) по отношению к многозарядным ионам по сравнению с одновалентным ионом  $\text{NH}_4^+$  ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  в методе Павлоцкой). Кроме того, растворимые и слабо растворимые формы  $^{238}\text{U}$  и  $^{232}\text{Th}$  могут быть представлены комплексными соединениями [17, 28], устойчивость которых выше в нейтральном растворе хлорида магния по сравнению со слабокислым раствором ацетата аммония. Также в методе Tessier для извлечения фракции, связанной с оксидами Fe и Mn, используется солянокислый гидроксиламин в кислой среде, что приводит к более полному извлечению радионуклидов, связанных с оксидами Mn, по сравнению с обработкой соляной кислотой (подвижная фракция по Павлоцкой). Это подтверждается большей долей Mn во фракции, связанной с оксидами Fe и Mn, по Tessier (табл. 5) по сравнению с подвижной фракцией по Павлоцкой (табл. 4): 40.6 против 30.0% от суммы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сравнении методов последовательной экстракции Павлоцкой и Tessier для извлечения разных форм нахождения техногенных радионуклидов ( $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ ) получены в целом сопоставимые результаты. Для оценки доступности радионуклидов растениям следует использовать сумму водорастворимой и обменной (легкорастворимой) фракций по Павлоцкой и сумму обменной и карбонатной фракций по Tessier. Для оценки геохимической подвижности радионуклидов следует использовать сумму подвижных фракций (водорастворимой, обменной (легкорастворимой) и собственно подвижной) по Павлоцкой и сумму обменной, карбонатной и связанной с оксидами Fe и Mn фракций по Tessier.

При изучении форм нахождения естественных радионуклидов ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ ) с использова-

нием рассмотренных методов получены плохо сопоставимые результаты. Метод Tessier показывает большее содержание доступных растениям соединений и большее содержание подвижных соединений, чем метод Павлоцкой. Существенной причиной этого может быть сложность почвенной химии таких радионуклидов как  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ , обладающих поливалентностью и высокой склонностью к гидролизу и комплексообразованию, возможностью влияния на их поведение различных носителей. Поэтому эти элементы образуют широкий спектр соединений, переходящих одно в другое при изменении химических условий, что затрудняет точное сравнение состава тех или иных их форм, выделяемых используемыми реагентами в рассматриваемых методиках.

Преимуществом метода Tessier является то, что он предусматривает селективное выделение радионуклидов, связанных с органическим веществом, в то время как в методе Павлоцкой связанные с органическим веществом радионуклиды попадают в состав подвижной и кислоторастворимой фракций. В то же время в методе Tessier не предусмотрено выделение водорастворимых соединений, являющихся наиболее доступной и подвижной частью содержащегося в почве запаса радионуклидов. Кроме того, в методе Tessier не предусмотрено выделение соединений, связанных с кристаллическими оксидами железа и алюминия, что не позволяет в полной мере оценить поведение естественных радионуклидов ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{232}\text{Th}$  и  $^{238}\text{U}$ ).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Данная работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-04-00584 А).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Павлоцкая Ф.И. Формы нахождения и миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР, 1981. 43 с. [*Pavlotskaya F.I. Formy nakhozhdeniya i migratsiya radioaktivnykh produktov globalnykh vypadeniy v pochvakh (Forms of occurrence and migration of radioactive products of global fallout in soils): Author's Abstract of a Dissertation in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Chemical Sciences, V.I. Vernadskii Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, 1981. 43 p. (in Russian)*]
2. Goryachenkova T.A., Kazinskaya I.E., Novikov A.P. et al. Comparison of methods for assessing plutonium speciation in environmental objects // *Radiochem.* 2005. V. 47. № 6. P. 599–604.
3. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate

- trace metals // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. № 7. P. 844–851.
4. *Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C.* Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples // *J. Environ. Monit.* 2002. V. 4. № 6. P. 823–857.
  5. *Ladonin D.V.* Heavy metal compounds in soils: problems and methods of study // *Eurasian Soil Sci.* 2002. V. 35. № 6. P. 605–614.
  6. *Clark S.B., Johnson W.H., Malek M.A. et al.* A comparison of sequential extraction techniques to estimate geochemical controls on the mobility of fission product, actinide, and heavy metal contaminants in soils // *Radiochim. Acta.* 1996. V. 74. № s1.
  7. *Gworek B., Mocek A.* Comparison of sequential extraction methods with reference to zinc fractions in contaminated soils // *Pol. J. Environ. Stud.* 2003. V. 12. № 1. P. 41–48.
  8. *Oyeyiola A.O., Olayinka K.O., Alo B.I.* Comparison of three sequential extraction protocols for the fractionation of potentially toxic metals in coastal sediments // *Environ. Monit. Assess.* 2011. V. 172. № 1–4. P. 319–327.
  9. *Plekhanova I.O., Bambusheva V.A.* Extraction methods for studying the fractional composition of heavy metals in soils and their comparative assessment // *Eurasian Soil Sci.* 2010. V. 43. № 9. P. 1004–1010.
  10. *Tasic A., Sredovic-Ignjatovic I., Ignjatovic L. et al.* Comparison of sequential and single extraction in order to estimate environmental impact of metals from fly ash // *J. Serbian Chem. Soc.* 2016. V. 81. № 9. P. 1081–1096.
  11. *Thustoš P., Száková J., Stárková A., Pavlíková D.* A comparison of sequential extraction procedures for fractionation of arsenic, cadmium, lead, and zinc in soil // *Cent. Eur. J. Chem.* 2005. V. 3. № 4. P. 830–851.
  12. *Blanco P., Tomé F.V., Lozano J.C.* Sequential extraction for radionuclide fractionation in soil samples: a comparative study // *Appl. Radiat. Isot.* 2004. V. 61. № 2–3. P. 345–350.
  13. *Schultz M.K., Burnett W., Inn K.G.W., Smith G.* Geochemical partitioning of actinides using sequential chemical extractions: Comparison to stable elements // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. V. 234. № 1–2. P. 251–256.
  14. *Miller W.P., Martens D.C., Zelazny L.W.* Effect of sequence in extraction of trace metals from soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1986. V. 50. № 3. P. 598.
  15. *Smith G.E.* Fractionation of Actinide Elements in Sediments via an Optimized Protocol for Sequential Extractions. Florida State University, 1998. 115 p.
  16. *Щеглов А.И.* Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах: По материалам 10-летних исследований в зоне влияния аварии на ЧАЭС. М.: Наука, 2000. 268 с. [*Shcheglov A.I., Tsvetnaya O.V., Klyashorin A.L.* Biogeochemical Migration of Technogenic Radionuclides in Forest Ecosystems. M.: Nauka, 2001. 235 p.]
  17. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы. М.: Наука, 1990. 232 с. [Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы (Heavy Natural Radionuclides in Biosphere: Migration and Biological Effects on Population and Biogeocenoses). M.: Nauka, 1990. 368 p. (in Russian)]
  18. *Круглов С.В., Куринов А.Д., Архипов Н.П.* Формы нахождения радионуклидов в почвах 30-км зоны ЧАЭС и их изменение со временем // IV Междунар. науч.-техн. конф. “Итоги 8 лет работы по ликвидации последствий аварии на ЧАЭС”. Сб. докл. Чернобыль, 1994. Т. 1. С. 243–250. [*Kruglov S.V., Kurinov A.D., Arkhipov N.P.* Formy nakhozhdeniya radionuklidov v pochvakh 30-km zony CHAES I ikh izmenenie so vremenem (Forms of radionuclides in the soils of the 30-km zone of the Chernobyl NPP and their change with time) // IV Int. Sci. and Techn. Conf. “Results of 8 years of work in the aftermath of the Chernobyl accident”. Collection of reports. Chernobyl. 1994. V. 1. P. 243–250. (in Russian)]
  19. *Arkhipov N.P., Fedorova T.A., Fevraleva L.T.* Relative amounts of compounds of heavy natural radionuclides // *Sov. Soil Sci.* 1986. V. 18. № 3. P. 66–70.
  20. *Kruglov S.V., Aleksakhin R.M., Vasil'yeva N.A., Kurinov A.D., Ratnikov A.N.* Evolution of the radionuclide composition of soils near the Chernobyl Nuclear Power Station // *Sov. Soil Sci.* 1991. V. 23. № 5. P. 58–66.
  21. Методика приготовления счетных образцов проб почвы для измерения активности стронция-90 на бета-спектрометрических комплексах с программным обеспечением “Прогресс”. ООО “НТЦ Амплитуда”, 1997. 37 с. [Metodika prigotovleniya schetnykh obraztsov prob pochv dlya izmereniya aktivnosti strontsiya-90 na beta-spektrometricheskikh kompleksakh s programmnyim obespecheniem “Progress” (The method of preparation of counting samples of soil samples for measuring the activity of strontium-90 on beta-spectrometric complexes with the software “Progress”). Amplituda Ltd. 1997. 37 p. (in Russian)]
  22. Методика приготовления счетных образцов из проб питьевой воды для измерения активности ЕРН с использованием радиологического комплекса с программным обеспечением “Прогресс”. ООО “НТЦ Амплитуда”, 2006. 21 с. [Metodika prigotovleniya schetnykh obraztsov prob piteyevy vody dlya izmereniya aktivnostey ERN s ispolzovaniem radiologicheskogo kompleksa s programmnyim obespecheniem “Progress” (Methods of preparing counting samples from drinking water samples for measuring the activity of the ERN using a radiological complex with the software “Progress”). Amplituda Ltd. 2006. 21 p. (in Russian)]
  23. *Вдовенко В.М., Дубасов Ю.В.* Аналитическая химия радия. Л.: Наука, 1973. 190 с. [*Vdovenko V.M., Dubasov Yu.V.* Analiticheskaya khimiya radiya (Radium analytical chemistry). L.: Nauka, 1973. 190 p. (in Russian)]
  24. *Санжарова Н.И., Сысоева А.А., Исамов Н.Н., Алексахин Р.М., Кузнецов В.К., Жигарева Т.Л.* Роль химии в реабилитации сельскохозяйственных угодий, подвергшихся радиоактивному загрязнению // *Рос. хим. журн.* 2005. Т. XLIX. № 3. С. 26–34. [*Sanzharova N.I., Sysoeva A.A., Isamov N.N. Alexakhin R.M., Kuznetsov V.K., Zhigareva T.L.* Rol khimii v reabilitatsii selskokhozyaysvennykh ugodyi, podvvegshikhся radioaktivnomu zagryazneniyu (The role of chemistry in the



- rehabilitation of agricultural land exposed to radioactive contamination) // *Rus. Chem. J.* 2005. V. XLIX. № 3. P. 26–34. (in Russian)]
25. *Коноплева И.В.* Селективная сорбция радиоцезия сорбентами на основе природных глин // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 4. С. 446–456. [*Konopleva I.V.* Selektivnaya sorbtsiya radiotseziya sorbentami na osnove prirodykh glin (Selective sorption of radiocesium by sorbents based on natural clays) // *Sorption and Chromatographic Processes.* 2016. V. 16. № 4. P. 446–456. (in Russian)]
26. *Bolt G.H., Sumner M.E., Kamphorst A.* A Study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1963. V. 27. № 3. P. 294.
27. *Cremers A., Elsen A., De Preter P., Maes A.* Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils // *Nature.* 1988. V. 335. № 6187. P. 247–249.
28. *Rachkova N.G., Shuktomova I.I., Taskaev A.I.* The state of natural radionuclides of uranium, radium, and thorium in soils // *Eurasian Soil Sci.* 2010. V. 43. № 6. P. 651–658.

## Comparison of Methods for Assessing Radionuclide Speciation in Soils

D. V. Manakhov<sup>a,#</sup>, A. M. Emelyanov<sup>b</sup>, M. M. Karpukhin<sup>a</sup>, D. N. Lipatov<sup>a</sup>,  
G. I. Agapkina<sup>a</sup>, and S. V. Mamikhin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Soil Science Faculty, Moscow, Russia*

<sup>b</sup> *Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of Russian Academy of Science, Moscow, Russia*

<sup>#</sup> *E-mail: dman@soil.msu.ru*

The sequential extraction methods of Pavlotskaya and Tessier for fractionation of technogenic (<sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr) and natural radionuclides (<sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th and <sup>238</sup>U) from soils have been compared. It is shown that to obtain different forms of technogenic radionuclides, both methods give comparable results. Both methods provide a researcher with information on a greater availability of <sup>90</sup>Sr to plants and its greater ability to migrate with downward currents of soil solutions as compared to <sup>137</sup>Cs. When studying the forms of heavy natural radionuclides using these methods, poorly comparable results were obtained. The Tessier method has shown a greater content of compounds available to plants and a greater content of mobile compounds than the Pavlotskaya method. The reason for this may be the complexity of soil chemistry of such radionuclides as <sup>232</sup>Th and <sup>238</sup>U. They are polyvalent and highly prone to hydrolysis and complexation. Their behavior is influenced by various carriers. These elements form a wide range of compounds, changing one to another when chemical conditions change, which makes it difficult to accurately compare the composition of their forms extracted by the reagents used in these methods.

**Key words:** forms, fractionation, sequential extraction, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>226</sup>Ra, <sup>232</sup>Th, <sup>238</sup>U, soil