

# ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ $^{210}\text{Po}$ И $^{210}\text{Pb}$ В РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВАХ

© 2023 г. Л. М. Шапошникова\*, Н. Г. Рачкова

*Институт биологии Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28*

*\*e-mail: shaposhnikova.l.m@ib.komisc.ru*

Поступила в редакцию 23.12.2020, после доработки 19.10.2021, принята к публикации 15.02.2022

Методом химического фракционирования образцов загрязненных радием подзолистой и аллювиально-дерновой почв установлены различия в миграционной способности  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$ , характер которых не зависел от типа почвы. Во фракциях «водорастворимая», а также в случае  $^{210}\text{Po}$  во фракциях «обменная» (1 М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , pH 7) и «карбонатная» (1 М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , pH 5) количество радионуклидов было незначительно (менее 1% от их общей удельной активности в образцах). Наибольшая доля  $^{210}\text{Po}$  обнаруживалась в экстрактах «оксиды и гидроксиды Fe и Mn» (0.1 М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в 25%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), «органическое вещество» (30%  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HNO}_3$  до pH 2) и «аморфные силикаты» (0.2 М  $\text{NaOH}$ ). Изотоп  $^{210}\text{Pb}$  был выявлен в значимых количествах во всех миграционноспособных формах нахождения, кроме водорастворимой. Больше всего его обнаружено в экстрактах «органическое вещество» (до 19.7% от общего содержания в почвах). Во фракциях «нерастворимый остаток» доля  $^{210}\text{Po}$  составила 72.0 и 82.8%,  $^{210}\text{Pb}$  – 50.0 и 76.4% от их удельной активности в подзолистой и аллювиально-дерновой почвах соответственно.

**Ключевые слова:** полоний-210, свинец-210, последовательное химическое фракционирование, почвы, отношение удельных активностей  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ .

**DOI:** 10.31857/S0033831123010136, **EDN:** OHYQGN

$^{210}\text{Pb}$  (период полураспада  $T_{1/2} = 22.4$  года) и  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 138.4$  сут) являются членами радиоактивного ряда  $^{238}\text{U}$ . Они вносят заметный вклад в облучение человека от естественных источников [1, 2]. В отличие от многих других радионуклидов уранового семейства  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  образуются из радиоактивного газа  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3.823$  сут). Продукты его распада в дальнейшем с атмосферными выпадениями возвращаются в почву, воду и другие объекты, оседают с дисперсными частицами на поверхности растений [3]. Множественность путей миграции радионуклидов и крайне высокая подвижность газообразного  $^{222}\text{Rn}$  осложняют прогнозирование поведения  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  в окружающей среде, что подтверждается скудностью информации об их состоянии и биологической доступности в природных комплексах и агроэкосистемах [4].

В естественных условиях мощным источником вышеуказанных радионуклидов является природный радиогеохимический фон, в частности урано-

вые аномалии и месторождения руд с содержанием минералов фосфора, свинца и редкоземельных металлов, зоны геологических разломов с интенсивным выходом радона и т.д. [5]. Распространенными техногенными источниками  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  являются продукты сжигания ископаемого топлива и радиоактивные отходы предприятий добывающей промышленности, содержащие  $^{238}\text{U}$  и  $^{226}\text{Ra}$  [6]. В объектах внешней среды в зонах с повышенным фоном радиации, связанным с присутствием урана и его дочерних продуктов, содержание радионуклидов существенно повышено [7–9]. В этих условиях биоаккумуляция  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  и их миграция в среды, сопредельные с загрязненной почвой, во многом зависят от происходящих в почвенной среде сорбционно-десорбционных взаимодействий, изучить которые можно посредством последовательных процедур экстракции, моделирующих эти процессы [10].

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики загрязненных почв

Физико-химический показатель	Подзолистая почва	Аллювиально-дерновая почва
pH почвенного раствора	3.53–5.63	5.00–7.10
N, %	0.05–0.47	0.35–0.41
C, %	7.4–31.5	4.35–6.1
ОВ, %	до 8.2	до 9.3
Fe, мг/кг	4950–39500	6850–29000
Mn, мг/кг	243–2874	230–1100
Al, мг/кг	5800–22500	4650–15000
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (по Тамму)	0.34–2.6	0.16–1.40
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % (по Тамму)	0.33–1.14	0.12–0.30

Целью данной работы было определение содержания и форм нахождения <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb в загрязненных отходами производства по добыче радия почвах с применением экстракционных методов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В северотаежной подзоне Республики Коми локальные участки, загрязненные в результате добычи радия из минерализованных пластовых вод, появились в 1930–1950-е гг. [11]. Поскольку <sup>226</sup>Ra характеризуется длительным периодом полураспада (1600 лет), то до настоящего времени его удельная активность в почве этих площадок сохраняется повышенной по сравнению с соответствующими фоновыми величинами [7].

**Ход работы.** Для проведения исследования отбирали образцы верхнего слоя (0–20 см) грунта на двух радиоактивно загрязненных участках. На каждом участке отбирали по 10–15 образцов, по 5 из которых были исследованы на формы нахождения <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb. Пробы почв высушивали в течение нескольких дней на воздухе, измельчали, просеивали через сито 1 мм, герметично упаковывали в пластиковые пакеты, выдерживали не менее 3 недель. За это время короткоживущие изотопы свинца и полония полностью распадались, а количеством вновь образовавшихся, с учетом длительности распада <sup>226</sup>Ra, можно было пренебречь.

В образцах почв определяли удельные активности (УА) <sup>226</sup>Ra, <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb, анализировали формы нахождения <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb. Физико-химический анализ почвенных образцов проводили в Экоаналитической лаборатории Института биологии Коми НЦ УрО РАН.

**Экспериментальные участки.** Первая экспериментальная площадка с подзолистой почвой располагалась в смешанном лесу вдали от водотоков. Она была загрязнена промышленными отходами, которые в технологическом процессе использовались в качестве сорбента радия. Техногенный слой толщиной около 20 см находился под маломощной подстилкой. Образцы грунта представляли собой смесь почвы и техногенного материала. Второй участок с аллювиально-дерновой почвой располагался в речной пойме. В годы деятельности радиевого производства он служил площадкой сброса отработанных пластовых вод. Физико-химические характеристики почв в пределах загрязненных участков (для разных типов почв) сильно варьировали (табл. 1).

**Определение форм нахождения <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb в почвах.** Формы нахождения <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb определяли методом химического фракционирования по модифицированной схеме Tessier [12, 13]. Из образцов последовательно экстрагировали фракции: I – «водорастворимая» (перемешивание с H<sub>2</sub>O<sub>дист</sub> в течение 24 ч при 25°C); II – «обменная» (1 М CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, pH 7, 24 ч при 25°C); III – «карбонаты» (1 М CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, pH 5, 8 ч при 25°C); IV – «полуторные оксиды и гидроксиды» (0.1 М NH<sub>2</sub>OH·HCl в 25% CH<sub>3</sub>COOH, 6 ч при 60°C); V – «органическое вещество» (30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HNO<sub>3</sub> до pH 2, 3 ч при 85°C); VI – «аморфные силикаты» (0.2 М NaOH, 40 мин при 80°C). Твердый остаток после проведения экстракции считали фракцией VII – «нерастворимая». Вклад экстрактов в общую УА радионуклида рассчитывали как долю от суммы его содержаний в каждой из фракций.

**Определение удельной активности <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb.** Удельную активность <sup>210</sup>Po и <sup>210</sup>Pb в образцах почв и экстрактах определяли α-β-радиометрически

после спонтанного электрохимического осаждения из солянокислых растворов на никелевых дисках [14, 15]. УА  $^{210}\text{Pb}$  определяли по содержанию  $^{210}\text{Bi}$  в условиях радиоактивного равновесия, так как  $\beta$ -частицы  $^{210}\text{Bi}$  характеризуются более высокой энергией по сравнению с  $\beta$ -частицами  $^{210}\text{Pb}$ , а висмут эффективнее осаждается на никелевый диск [15].

Основными этапами радиохимической подготовки образцов почв были [14] сплавление воздушно-сухой навески с  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , выщелачивание гидроксидов концентрированной  $\text{HCl}$ , осаждение и отделение осадка кремнекислоты. Далее в фильтрате раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  (без  $\text{CO}_2$ ) при pH 9–10 осаждали гидроксид железа(III). Совместно с ним осаждаются изотопы U, Th, Po, Pb, Bi [16]. Гидроксиды радия остаются в фильтрате и таким образом отделяются от указанных элементов [17]. Отделенный осадок гидроксида железа растворяли в горячей 2 н.  $\text{HCl}$ . Электрохимическому осаждению  $^{210}\text{Po}$  мешает избыток  $\text{Fe}^{3+}$ , для его восстановления до  $\text{Fe}^{2+}$  в раствор добавляли аскорбиновую кислоту. Затем в него опускали фторопластовые ячейки с никелевыми дисками. Диски предварительно обезжировали, освобождали от оксидной пленки обработкой 2 н.  $\text{HNO}_3$ , промывали дистиллированной водой и просушивали.

Осаждение радиоизотопов  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Bi}$  проводили при скорости вращения мешалки 50–60 об/мин из раствора объемом 100 мл (концентрация по  $\text{HCl}$   $\approx 0.75$  н.) при  $80^\circ\text{C}$  и времени осаждения 4 ч. Авторами работы [14] экспериментально установлено, что при этих условиях на никелевые диски в среднем осаждается  $96 \pm 4\%$   $^{210}\text{Po}$  и практически столько же  $^{210}\text{Bi}$ . Изотопы U и Th при этом остаются в растворе [16]. После электрохимического осаждения никелевый диск промывали дистиллированной водой, высушивали и проводили одновременные измерения скорости счета  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц на установке малого фона УМФ-2000 в течение 30 мин. Значения минимальной измеряемой активности образцов за время измерения 1000 с составляли по  $\alpha$ -излучению не более 0.01 Бк, по  $\beta$ -излучению – не более 0.1 Бк. Предел допускаемой относительной погрешности измерений – 15%. В качестве рабочих эталонов использовали источник  $\alpha$ -излучения на основе смеси изотопов  $^{238,239,242}\text{Pu}$  и источник  $\beta$ -излучения с радионуклидами  $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$ .

В экстрактах определение  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  начинали со стадии осаждения и растворения гидроксидов. Предварительно экстракты упаривали с последующим «мокрым» озолением остатка при температуре не более  $80^\circ\text{C}$ . Электрохимическое осаждение  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Bi}$  ( $^{210}\text{Pb}$ ) проводили согласно вышеуказанной схеме.

Расчет удельной активности  $^{210}\text{Pb}$  [ $A_{\text{уд}}(^{210}\text{Pb})$  ( $t_0$ ), Бк/кг] производили на дату отбора образцов  $t_0$  и вычисляли по формуле

$$A_{\text{уд}}(^{210}\text{Pb})(t_0) = (NK\{\exp[-\lambda(^{210}\text{Bi})(t_2 - t_1)]\} \{ \exp[-\lambda(^{210}\text{Pb})(t_1 - t_0)] \}) / m\varepsilon,$$

где  $N$  – число  $\beta$ -импульсов за вычетом фона, имп/мин;  $K$  – коэффициент пересчета имп/мин в Бк;  $\lambda(^{210}\text{Bi})$  – постоянная распада  $^{210}\text{Bi}$  ( $0.138 \text{ сут}^{-1}$ );  $\lambda(^{210}\text{Pb})$  – постоянная распада  $^{210}\text{Pb}$  ( $0.000086 \text{ сут}^{-1}$ );  $m$  – масса навески, г;  $\varepsilon$  – эффективность регистрации  $\beta$ -частиц;  $(t_2 - t_1)$  – промежуток времени между датой измерения на приборе  $t_2$  и датой осаждения  $^{210}\text{Bi}$  на никелевые диски  $t_1$ , сут;  $(t_1 - t_0)$  – промежуток времени между датой осаждения  $^{210}\text{Bi}$  на никелевые диски  $t_1$  и датой отбора образца  $t_0$ , сут.

Так как до момента осаждения  $^{210}\text{Bi}$  на никелевом диске  $^{210}\text{Pb}$  присутствовал в анализируемом образце, то в формуле для расчета  $^{210}\text{Pb}$  по  $^{210}\text{Bi}$  имеется поправка  $\{ \exp[-\lambda(^{210}\text{Pb})(t_1 - t_0)] \}$ , учитывающая распад  $^{210}\text{Pb}$  за время от даты отбора пробы  $t_0$  до момента осаждения  $^{210}\text{Bi}$  на никелевый диск  $t_1$ . Если времени от отбора до осаждения прошло менее 100 сут, то  $\{ \exp[-\lambda(^{210}\text{Pb})(t_1 - t_0)] \} \approx 1$  и влиянием распада  $^{210}\text{Pb}$  можно пренебречь с учетом его длительного  $T_{1/2}$ .

При расчете УА  $^{210}\text{Po}$  необходимо было учесть увеличение его УА в счетном образце за счет распада  $^{210}\text{Pb}$  ( $^{210}\text{Bi}$ ) с момента отбора образца и в то же время снижение УА  $^{210}\text{Po}$  за счет его собственного распада. Поэтому удельную активность  $^{210}\text{Po}$  [ $A_{\text{уд}}(^{210}\text{Po})(t_0)$ , Бк/кг], приведенную к дате отбора  $t_0$ , рассчитывалась как

$$A_{\text{уд}}(^{210}\text{Po})(t_0) = (A_{\text{уд}}(^{210}\text{Po})(t_1) - A_{\text{уд}}(^{210}\text{Pb})(t_0) \{ 1 - \exp[-\lambda(^{210}\text{Po})(t_1 - t_0)] \}) / \exp[-\lambda(^{210}\text{Po})(t_1 - t_0)],$$

$$A_{\text{уд}}(^{210}\text{Po})(t_1) = NK/m\varepsilon,$$

где  $A_{\text{уд}}(^{210}\text{Po})(t_1)$  – УА  $^{210}\text{Po}$  на дату осаждения  $t_1$ ;  $A_{\text{уд}}(^{210}\text{Pb})(t_0)$  – УА  $^{210}\text{Pb}$  на дату отбора образца  $t_0$ ;  $N$  – число  $\alpha$ -импульсов за вычетом фона, имп/мин;  $K$  – коэффициент пересчета имп/мин в Бк;  $\lambda(^{210}\text{Po})$  –

**Таблица 2.** Отношения УА изотопов  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{226}\text{Ra}$  в образцах верхнего слоя загрязненных почва <sup>a</sup>

Отношение УА	Подзолистая почва				Аллювиально-дерновая почва			
	<i>x</i>	med	$S_d$	<i>n</i>	<i>x</i>	med	$S_d$	<i>n</i>
$^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$	2.63	2.17	2.07	11	2.08	1.38	1.95	15
$^{210}\text{Po}/^{226}\text{Ra}$	1.85	1.47	1.35	11	2.33	1.22	1.84	15
$^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$	1.07	1.01	0.90	11	1.09	0.83	0.74	15

<sup>a</sup> *x* – среднеарифметическое значение, med – медианное значение;  $S_d$  – стандартное отклонение, *n* – количество образцов.

постоянная распада  $^{210}\text{Po}$  ( $0.005 \text{ сут}^{-1}$ ); *m* – масса навески, г;  $\epsilon$  – эффективность регистрации  $\alpha$ -частиц;  $(t_1 - t_0)$  – промежуток времени между датой осаждения  $^{210}\text{Po}$  на никелевые диски и датой отбора образца, сут.

Для контроля чистоты осаждения  $^{210}\text{Bi}$  через 5 сут после электрохимического осаждения никелевые диски повторно пересчитывали. Разница между расчетными и экспериментально полученными количествами импульсов не превышала пределов допускаемой относительной погрешности метода измерений.

**Определение удельной активности  $^{226}\text{Ra}$ .** УА  $^{226}\text{Ra}$  в образцах почв измеряли на гамма-спектрометрическом комплексе с программным обеспечением «Прогресс». Время измерения образцов составляло 30 мин. Минимальная детектируемая активность по паспорту – 8 Бк/кг. В качестве контрольного образца использовали источник  $^{137}\text{Cs} + ^{40}\text{K}$ .

**Описательная статистика.** Статистическую обработку результатов проводили в программе Statistica 6.1 (StatSoft Inc.). Все измерения проводили в 3-кратных повторностях. Описательную статистику рассчитывали при доверительном интервале 95%. Статистическую связь между показателями оценивали на основе коэффициентов корреляции Спирмена. Достоверность различий оценивали по *U*-критерию Манна–Уитни. Значения УА всех изотопов приводятся в расчете на воздушно-сухую навеску.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ранних исследованиях были найдены повышенные концентрации  $^{226}\text{Ra}$  в исследуемых почвах и показана значительная вариабельность уровня их загрязнения по площади участков [7]. В отобранных нами образцах УА  $^{226}\text{Ra}$  варьировали в пределах

0.03–116 Бк/г для подзолистой и 0.02–40.0 Бк/г для аллювиально-дерновой почв. Повышенные концентрации  $^{226}\text{Ra}$  обуславливали значительное содержание продуктов его распада в почвах. Так же как и в случае с материнским радионуклидом, содержания  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в грунте существенно варьировали. Так, значения УА  $^{210}\text{Po}$  в образцах подзолистой почвы изменялись от 0.11 до 33.7 Бк/г,  $^{210}\text{Pb}$  – от 0.08 до 83.0 Бк/г. Для аллювиально-дерновой почвы диапазоны вариации этих показателей были меньше и составили 0.11–19.0 и 0.13–15.6 Бк/г соответственно. Удельные активности  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  были функционально связаны с концентрациями  $^{226}\text{Ra}$ . Коэффициенты корреляции (*r*) между УА  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Po}$  составили 0.98 ( $p \leq 0.05$ ) в случае подзолистой и 0.68 ( $p \leq 0.05$ ) в случае аллювиально-дерновой почвы, между УА  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{210}\text{Pb}$  для соответствующих почв – 0.95 и 0.99 ( $p \leq 0.05$ ). Статистическая связь между УА  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  также была значимой ( $p \leq 0.05$ ), коэффициенты корреляции между УА указанной пары радионуклидов составили 0.91 для подзолистой и 0.67 для аллювиально-дерновой почв.

Соотношения между удельными активностями  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{226}\text{Ra}$  свидетельствовали о смещении равновесия между радионуклидами в образцах загрязненных почв (табл. 2). В случае подзолистой почвы средние и медианные значения отношений удельных активностей отличались незначительно. Для аллювиально-дерновой почвы медианы были ниже, но в целом общее представление о соотношении УА радионуклидов в почве не меняли. Значительные отклонения от средних и медианных значений мы наблюдали только в отдельных образцах. Согласно полученным данным, УА  $^{210}\text{Po}$  в подавляющем большинстве образцов превышали соответствующие значения для  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{226}\text{Ra}$ . Отношения УА для пары  $^{210}\text{Pb}/^{226}\text{Ra}$  в случае почв обоих типов были близки к 1. Данные литературы свидетельствуют [5, 18, 19], что дисбаланс в отношениях УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  является характерным для почв, мо-



жет отличаться для разных почвенных слоев и указывает на процессы мобилизации радионуклидов. Максимальные значения УА изотопов часто наблюдаются в органогенном горизонте [3, 5, 18, 20]. С одной стороны, есть данные [5], что для гумусового слоя почв наиболее свойственны отношения УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  меньше единицы. Заметим, что это же характерно и для радионуклидного состава атмосферных выпадений. С другой стороны, имеются сведения [18], что в органическом и минеральном слоях бореальных лесных почв соотношение УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  близко к единице, а в слое подстилки наблюдается явный избыток  $^{210}\text{Po}$ , свидетельствующий о рециркуляции радионуклида из корневой зоны в поверхностные почвенные слои. Так, в работе [21] показано, что в почвенном слое 0–5 см УА  $^{210}\text{Po}$  может в несколько раз превышать его содержание в нижележащих слоях почвы, а в работе [18] приводятся данные отношений УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  в слое лесной подстилки, достигающие значения 2.5, которые ниже по профилю почв между собой выравниваются. Учитывая, что в своей работе мы отбирали только верхний слой почвы и не исследовали нижележащие горизонты, и опираясь на приведенные данные литературы, мы считаем вполне вероятными полученные нами значения отношений УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ .

Подвижность  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в загрязненных природных комплексах характеризует их способность участвовать в процессах распределения в почвенном профиле и определяет интенсивность миграции этих изотопов в сопредельные среды в разных формах нахождения. Так, изотопы свинца сорбируются почвой в катионной ( $\text{Pb}^{2+}$ ) и анионной  $\text{Pb}(\text{OH})^-$  формах.  $^{210}\text{Pb}$  активно связывается с глинистыми минералами, включается в состав оксидов Mn, гидроксидов Fe и Al, устойчивых комплексов с гумусовыми соединениями, прочно сорбируется органическим веществом почвы [22, 23]. Результаты нашего исследования подтвердили эти данные о формах нахождения  $^{210}\text{Pb}$  в радиоактивно загрязненных почвах Республики Коми и показали в целом сходное распределение радионуклида в последовательно выделенные из почв обоих типов экстракты (рис. 1). Менее всего он экстрагировался дистиллированной водой. Доля водорастворимого  $^{210}\text{Pb}$  в исследованных почвах составила менее 1%. Из миграционноспособных форм нахождения боль-

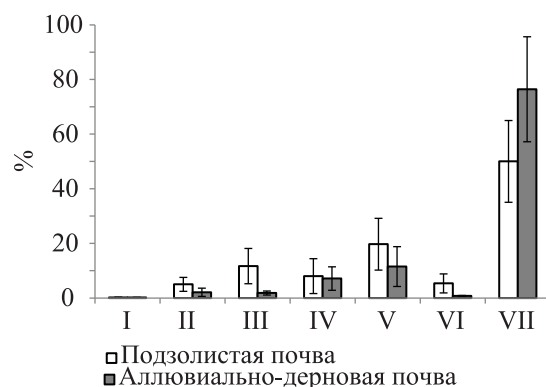
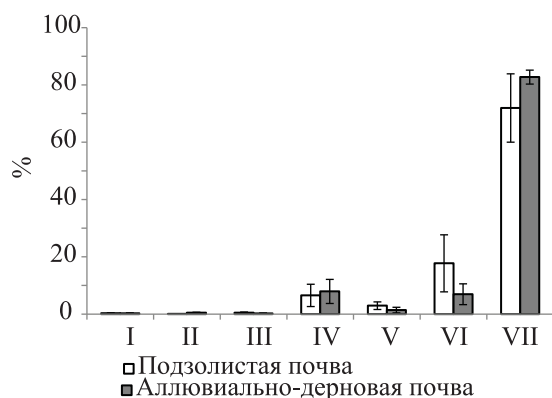


Рис. 1. Относительное содержание (% от общей УА)  $^{210}\text{Pb}$  в экстрактах, последовательно выделенных из радиоактивно загрязненных почв. Фракции: I – «водорастворимая», II – «обменная», III – «карбонатная», IV – «оксиды и гидроксиды Fe и Mn», V – «органическое вещество», VI – «аморфные силикаты», VII – «нерастворимая»; то же на рис. 2 и 3.

ше всего его обнаруживалось во фракциях «органическое вещество» – 19.7 и 11.5% от общего содержания радионуклида в подзолистой и аллювиально-дерновой почвах соответственно. В целом подвижность  $^{210}\text{Pb}$  в почве подзолистого типа была выше. Практически во всех фракциях, выделенных из нее, содержание радионуклида было больше, чем в экстрактах из аллювиально-дерновой почвы, хотя различия не всегда были достоверны. В нерастворимых остатках образцов подзолистой и аллювиально-дерновой почв сохранялось в среднем 50.0 и 76.4% от общего содержания  $^{210}\text{Pb}$  соответственно.

В процессах образования форм нахождения  $^{210}\text{Po}$  в загрязненных почвах, как и для многих других радионуклидов, важную роль играет их кислотность. В кислой среде полоний находится в виде катионов, при pH 2–5 может образовывать псевдоколлоиды. При увеличении pH соединения радионуклида гидролизуются с образованием молекулярной формы гидроксида полония и его отрицательно заряженного коллоида. Еще одной характерной особенностью  $^{210}\text{Po}$  является способность к комплексообразованию, что обуславливает его сорбцию органическим веществом и илстой фракцией почвы, вместе с которыми радионуклид мигрирует в почвах [3, 22].

Согласно полученным нами данным, распределение  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в почвенных экстрактах отличалось (рис. 2). Менее всего  $^{210}\text{Po}$  обнаруживался во фракциях «водорастворимая», «обменная» и «карбонатная». В среднем суммарная доля радио-



**Рис. 2.** Относительное содержание (% от общей УА)  $^{210}\text{Po}$  в экстрактах, последовательно выделенных из радиоактивно загрязненных почв.

нуклида в них составила  $0.84 \pm 0.21\%$  от его общего содержания в подзолистой и  $0.99 \pm 0.45\%$  в аллювиально-дерновой почвах. Дальнейшая обработка образцов десорбирующими растворами показала повышенный выход радионуклида, однако разные типы почв по доле полония во фракциях достоверно не различались. Так, во фракции «оксиды и гидроксиды Fe и Mn» обнаружилось в среднем 6.52 и 7.91% от общего содержания радионуклида в подзолистой и аллювиально-дерновой почвах соответственно. В составе экстракта «органическое вещество» содержание радионуклида составило 2.95 и 1.39%, «аморфные силикаты» – 17.7 и 6.62% его УА в почвах. В нерастворимых остатках почвенных образцов содержалось наибольшее количество полония. От его общего содержания оно составило в среднем 72.0% в подзолистой и 82.8% в аллювиально-дерновой почвах, что выше соответствующих показателей, характерных для  $^{210}\text{Pb}$ .

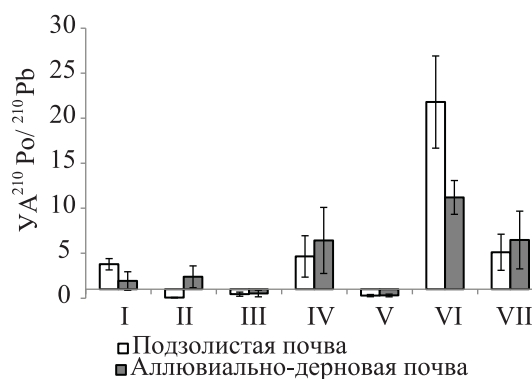
Сравнительный анализ отношений УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  в отдельных почвенных экстрактах свидетельствует о преобладании в них одного из радиоизотопов. Так, несмотря на то, что оба радионуклида в тех или иных количествах обнаруживались во фракциях «оксиды и гидроксиды Fe и Mn», «органическое вещество» и «аморфные силикаты» (рис. 1 и 2), отношения УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  в этих экстрактах свидетельствовали о различиях в химическом поведении радионуклидов. При обработке почвы 30%-ной  $\text{H}_2\text{O}_2$  («органическая фракция») в фазу экстрагента в долевом выражении переходило примерно в 3 раза больше  $^{210}\text{Pb}$ , чем  $^{210}\text{Po}$ . Судя по отношению УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ , десорбирующий эффект от такого окисления был одинаковым для обоих типов почв.

Поскольку содержание радиоактивного свинца в исходных почвенных образцах ниже, чем полония, то можно предположить более активное поглощение  $^{210}\text{Pb}$  органическим веществом почв. Материалы публикаций [18, 23] свидетельствуют о том, что помимо органического вещества удельная активность  $^{210}\text{Pb}$  статистически связана с содержанием в почве Fe, Al и Mn. По данным литературы [24], значительные количества  $^{210}\text{Pb}$  обнаруживаются в кислотнорастворимой (в среднем  $21.2 \pm 1.6\%$ ) и в восстановленной химических фракциях (в среднем  $11.8 \pm 1.7\%$ ), экстрагированных из почв, что позволило авторам предположить связывание  $^{210}\text{Pb}$  в почвах с карбонатами и полуторными оксидами. Эти данные согласуются с результатами наших экспериментов. В восстановительной среде (при действии раствора 0.1 М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  в 25%-ной  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) относительные доли  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  в выделенном экстракте были близки и находились в пределах 6.52–8.03% (рис. 1 и 2), что предполагает связь указанных радионуклидов с оксидами и гидроксидами Fe и Mn, содержащимися в почвах (табл. 1). Значения УА  $^{210}\text{Po}$  в этой фракции были в среднем в 4.7–6.4 раза больше по сравнению с УА  $^{210}\text{Pb}$ , что несколько больше отношения УА  $^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  в исходных загрязненных почвах. В целом это сопоставление указывает в пользу большей склонности  $^{210}\text{Po}$  к связыванию с оксидами и гидроксидами Fe и Mn. В работе [25]  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  показали сходное поведение в почвах: их содержание в оксидах и остатках превышало 80%. Отсутствие значительной адсорбции на таких почвенных сорбентах как  $\text{SiO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  авторы объясняют тем, что оксиды Mn и Fe окисляют  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  сильнее. Возможность адсорбции  $^{210}\text{Po}$  на сорбентах  $\text{MnO}_2$ -СТА показана в работе [26]. В публикации [27] была показана тесная связь  $^{210}\text{Po}$  в почвах с карбонатами. Во фракции «карбонаты» мы обнаруживали более высокую УА  $^{210}\text{Pb}$ , нежели  $^{210}\text{Po}$ .

В раствор 0.2 М NaOH  $^{210}\text{Pb}$  и  $^{210}\text{Po}$  лучше выделялись из образцов загрязненной подзолистой почвы (рис. 1 и 2). В долевом выражении полоний экстрагировался в эту фракцию значительно интенсивнее, чем свинец – в среднем в 11.2 раза сильнее в аллювиально-дерновой и 21.8 раз в подзолистой почвах (рис. 3). Водорастворимая форма  $^{210}\text{Po}$  также характеризовалась большей (в среднем в 1.9–3.8 раза) УА по сравнению с аналогичной у  $^{210}\text{Pb}$ ,

что предполагает превосходящую биологическую доступность полония. Оценка эффективности экстракции радионуклидов раствором  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  с рН 7 дает неоднозначный результат. Он зависел от типа исследуемых почв и может быть обусловлен различиями их физико-химического состава и уровня радионуклидного загрязнения. Так, из образцов подзолистой почвы в обменную фракцию выделялось в абсолютном значении удельной активности больше  $^{210}\text{Pb}$ , а из аллювиально-дерновой –  $^{210}\text{Po}$ . В долевым выражении это количество полония было невелико (<1%), а доля свинца составила заметную величину – в среднем 5.0 и 2.1% от его общего содержания соответственно. Таким образом, извлечение  $^{210}\text{Pb}$  из подзолистой почвы было более существенным. Решающим фактором здесь могло стать различие в кислотности подзолистой и аллювиально-дерновой почв (табл. 1).

Таким образом, исследование форм нахождения  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в образцах подзолистой и аллювиально-дерновой почв, загрязненных в результате деятельности радиодобывающего предприятия, методом последовательного химического фракционирования позволило нам установить различную миграционную способность  $^{210}\text{Po}$  и  $^{210}\text{Pb}$  в почвах вне зависимости от их типа. Так, относительно высокие концентрации  $^{210}\text{Po}$  были выявлены во фракциях «оксиды и гидроксиды Fe и Mn», «органическое вещество» и «аморфные силикаты».  $^{210}\text{Pb}$  в почвах был более подвижен и обнаруживался во всех фракциях, за исключением водорастворимой, в значимых количествах. В нерастворимых остатках подзолистой и аллювиально-дерновой почв сохранялось в среднем 50.0 и 76.4% от его общего содержания в соответствующих образцах. В то же время для  $^{210}\text{Po}$  эти значения составили 72.0 и 82.8%, что указывает на более низкую миграционную способность полония по сравнению с изотопом свинца и позволяет объяснить более высокое его содержание в исследуемых образцах, о чем свидетельствовало сопоставление отношений  $\text{УА } ^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ . В качестве контрольного оценочного показателя миграционной способности радионуклидов может стать изучение их биологического поглощения из этих почв.



**Рис. 3.** Отношение  $\text{УА } ^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$  в экстрактах, последовательно выделенных из загрязненных почв. Ось абсцисс диаграммы проходит через равновесное значение отношения  $\text{УА } ^{210}\text{Po}/^{210}\text{Pb}$ , равное 1.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования выполнены в рамках ГЗ ИБ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН N АААА-А18-118011190102-7.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пучкова Е.В., Богданова О.Г. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 2. С. 183–191.
2. Венунатан Н., Нарайана И. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 5. С. 478–480.
3. Persson B.R.R., Holm E. // J. Environ. Radioact 2011. Vol. 102. P. 420–429. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2011.01.005>
4. Санжарова Н.И., Фесенко С.В., Шубина О.А., Исмаилов Н.Н. (мл.), Санжаров А.И. // Радиационная биология. Радиоэкология. 2009. Т. 49, № 3. С. 268–276.
5. Бахур А.Е., Мануилова Л.И., Овсянникова Т.М. // АНРИ. 2009. N 1. С. 29–40.
6. Jia G. // Appl. Radiat. Isot. 2018. Vol. 137. P. 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.02.019>
7. Носкова Л.М., Шуктомова И.И. // Экология. 2009. № 1. С. 73–76. <https://doi.org/10.1134/S1067413610050073>
8. Рачкова Н.Г., Шапошникова Л.М. // Геохимия. 2020. № 6. С. 599–608. <https://doi.org/10.31857/S0016752520050106>
9. Chao J.H., Chuang C.Y. // Appl. Radiat. Isot. 2011. Vol. 69. P. 261–267.

10. *Heltai G., Gyori Z., Fekete I., Halasz G., Kovacs K., Takacs A., Boros N., Horvath M.* // *Microchem. J.* 2018. Vol. 136. P. 85–93.
11. *Таскаев А.И., Кичигин А.И.* Водный промысел: производство радия в Республике Коми. Сыктывкар, 2002. 30 с.
12. *Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M.* // *Anal. Chem.* 1979. Vol. 51, N 7. P. 844–851.
13. *Klemt E., Spasova Y., Zibold G.* // *Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic: Proc. 15th Conf. St. Petersburg, 2002.* P. 67–70.
14. *Адамова Л.И., Таскаев А.И.* // Миграция и биологическое действие естественных радионуклидов в условиях северных биогеоценозов. Сыктывкар, 1980. С. 64–71.
15. *Blanchard R.L.* // *Anal. Chem.* 1966. Vol. 38. P. 189–192.
16. *Скоробогатов Г.А., Тимофеев С.А., Кузин В.И., Кадука М.В., Швыдко Н.С., Гончарова Ю.Н.* // *Радиохимия.* 2010. Т. 52, № 5. С. 458–463.
17. *Бекман И.Н.* Радиохимия. Т. 2: Радиоактивные элементы: Учеб. пособие. М.: ОнтоПринт, 2014. 400 с.
18. *Vaaramaa K., Aro L., Solatie D., Lehto J.* // *Sci. Total Environ.* 2010. Vol. 408. P. 6165–6171.
19. *Bister S., Birkhan J., Lüllau T., Bunka M., Solle A., Stieghorst C., Riebe B., Michel R., Walther C.* // *J. Environ. Radioact.* 2015. Vol. 144. P. 21–31.
20. *Brown J.E., Gjelsvik R., Roos P., Kalas J.A., Outola I., Holm E.* // *J. Environ. Radioact.* 2011. Vol. 102. P. 430–437.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2010.06.016>
21. *Karunakara N., Avadhani D.N., Mahesh H.M., Somashekarappa H.M., Narayana Y., Siddappa K.* // *J. Environ. Radioact.* 2000. Vol. 51. P. 349–362.
22. *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., Тутаева Н.А., Февралева Л.Т.* Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Под ред. Р.М. Алексахина. М.: Наука, 1990. 368 с.
23. *Торшин С.П., Смолина Г.А.* Биогеохимия радионуклидов. М.: ИНФРА-Москва, 2016. 319 с.
24. *Virtanen S., Vaaramaa K., Lehto J.* // *Appl. Geochem.* 2013. Vol. 38. P. 1–9.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.08.004>
25. *Al-Masri M.S., Amin Y., Khalily H., Al-Masri W., Al-Khateeb Y.* // *J. Environ. Radioact.* 2021. Vols. 229–230. Article 106538.
26. *Semenishchev V.S., Tomashova L.A., Titova S.M.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2021. Vol. 327, N 2. P. 997–1003.
27. *Le T.-H.-H., Michel H., Champion J.* // *J. Environ. Radioact.* 2019. Vols. 199–200. P. 1–6.