

Лабораторная работа 2. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЦЕЗИЯ-137 ПО ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИМ ФРАКЦИЯМ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ

Почва – сложная дисперсная система, состоящая из твердой, газовой и жидкой фаз. Твердая фаза почвы состоит из механических элементов, которые различаются размерами, химическим составом и свойствами. Элементы состоят из обломков горных пород и минералов (первичных и вторичных). От элементов следует отличать почвенные комочки или агрегаты, состоящие из склеенных между собой более мелких механических элементов, которые образуют почвенную структуру.

В почве первичные минералы представлены частицами, размер которых более 0,001 мм, а вторичные минералы – частицами менее 0,001 мм. Первичные минералы составляют основную массу магматических пород следующего минералогического состава: полевые шпаты – 59,9 %, кварц – 12,0 %, амфиболы (роговые обманки) и пироксены – 16,8 %, слюды – 3,8 % и прочие породы – 7,9 %. В результате выветривания и почвообразования из первичных минералов образуются вторичные. Химический состав первичных и вторичных минералов приведен в табл. 10. В состав почвы входят вещества органического происхождения, представляющие собой неразложившиеся остатки растений и животных, продукты разложения растительных и животных остатков, и продукты микробного синтеза. Многие из органических веществ, таких как гумусовые кислоты, белки и их производные, жиры, углеводы, лигнин, дубильные вещества, смолы, соли органических и минеральных кислот, входят в состав твердых веществ почвы и образуют самостоятельно (или в соединениях) механические элементы органического происхождения. В результате их взаимодействия с минеральной частью почвы возникают органо-минеральные соединения (алюмо- и железогумусовые, кремнегумусовые и глиногумусовые комплексы), которые также относятся к механическим элементам. Механические элементы состоят из минеральных частиц (90–95 %), органических и органо-минеральных частиц (5–2 %).

Т а б л и ц а 10. **инералогический состав почв**

• Первичные минералы		• Вторичные минералы	
• Наименование	• Химический состав	• Наименование	• Химический состав
• 1. Кварц	• SiO_2	• 1. Кремнезем	• $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
• 2. Полевые шпаты: • ортоклаз • альбит	• $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ • $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$	• 2. Алумосиликаты: • каолинит • монтмориллонит	• $\text{Al}_4(\text{OH})_8 [\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ • $[\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{20}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$
• 3. Слюды: • мусковит • биотит	• $\text{K}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ • $\text{K}_3\text{Al}_2\text{Si}_8(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_6\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	• 3. Гидроксиды алюминия: • гиббсит • бемит	• $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ • $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
• 4. Амфиболы и пироксены: • оливин • роговая обманка	• $(\text{Mg} \cdot \text{Fe})_2 \cdot \text{SiO}_4$ • $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{MgSiO}_3 \cdot \text{FeSiO}_3$	• 4. Гидроксиды железа: • гематит • гетит	• Fe_2O_3 • $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
• 5. Фосфаты: • хлорапатит • фторапатит	• $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCl}_2$ • $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$	• 5. Минералы-соли: • кальцит • сода	• CaCO_3 • $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

Частицы механических элементов имеют разную величину – от десятков сантиметров до долей микрона. Элементарные частицы, близкие по размерам и свойствам, объединяются в фракции, на основании которых производится классификация механических элементов. В

почве выделяют 6 основных фракций. Первая фракция – камни – это обломки материнских горных пород различной величины. Вторая фракция – гравий – это обломки первичных минералов (3 – 1 мм). Третья фракция – песок (крупный, средний и мелкий) – это более мелкие обломки первичных минералов, среди которых преобладают кварц и полевые шпаты (1 – 0,05 мм). Четвертая фракция – пыль (крупная, средняя и мелкая) – это первичные и вторичные минералы, слюды и гумусовые вещества (0,05 – 0,001 мм). Пятая фракция – ил (грубый и тонкий) – это вторичные глинистые минералы, органические и органо-минеральные частицы с высокой поглотительной способностью (0,001 – 0,0001 мм). Шестая фракция – коллоиды – это минеральные, органические и органо-минеральные частицы с высокой поглотительной способностью (менее 0,0001 мм). Коллоиды имеют большую удельную поверхность, при этом часть коллоидов отрицательно заряжена, поэтому они притягивают положительно заряженные ионы из почвенного раствора. Частицы размером менее 0,01 мм называют физической глиной, а частицы размером более 0,01 мм – физическим песком. Различия в свойствах механических элементов обуславливают различия в свойствах физического песка и физической глины (табл. 11).

Т а б л и ц а 11. **Важнейшие различия в свойствах физической глины и физического песка**

• Свойства	• Физическая глина • (частицы < 0,01 мм)	• Физический песок • (частицы > 0,01 мм)
• Пористость	• Высокая (60–70%)	• Умеренная (до 50%)
• Связность	• В сухом состоянии • высокая	• В сухом состоянии • Низкая
• Водопроницаемость	• Очень низкая	• Очень высокая
• Водоподъемная способность	• Медленная, на большую высоту	• Очень быстрая, на малую высоту
• Влагоемкость	• Высокая	• Не высокая
• Содержание SiO ₂	• 40–50%	• 75–95%
• Содержание R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃)	• 30–40%	• 5–20%
• Поглотительная способность	• Высокая	• Не высокая
• Минералы	• Главным образом • вторичные	• Главным образом первичные
• Содержание питательных веществ	• Значительное	• Малое
• Содержание гумуса	• Высокое	• Небольшое
• Содержание микроэлементов	• Высокое	• Небольшое
• Тепловой режим	• Холодный	• Теплый
• Механическая обработка	• Тяжелая	• Легкая
• Уровень естественного плодородия	• Потенциально высокий	• Низкий

Совокупность механических элементов разного размера, находящихся в почве в разных количествах и соотношениях, называется гранулометрическим составом. Гранулометрический состав является одной из важнейших характеристик почвы. Он имеет большое агрономическое значение, так как от него зависят все режимы почвы (тепловой, водный, воздушный) и все физические и физико-механические свойства (агрегатное состояние почвы, тип почвы, поглотительная способность почвы). От свойств почвы и режимов зависят процессы поведения радионуклидов в почве, особенно сорбция и миграция радионуклидов.

Гранулометрический состав определяет поглотительную способность почвы, которая

зависит от дисперсности почвенных частиц. С уменьшением размера частиц почвенных фракций сорбция ими Cs-137 повышается. Почвы с большим содержанием высокодисперсных частиц (размером от 0,2 до 0,001 мкм) имеют высокую емкость поглощения, высокое содержание оксидов железа, алюминия, марганца, гумуса и обменных катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^+ . Сорбционная поверхность частиц увеличивается от грубых фракций к тонким, т.е. у песчаной фракции она минимальная, у илистой фракции – максимальная.

Установлено, что более 90 % цезия-137 поглощается илистой фракцией, т.е. глинами и гидрослюдами по механизму необменной сорбции. Почвы тяжелого гранулометрического состава обладают более высоким содержанием мелкодисперсных фракций по сравнению с почвами легкого гранулометрического состава. Поэтому поглощенные радионуклиды в 2–5 раз сильнее закрепляются на тяжелых почвах. Следует отметить, что цезий-137 сорбируется в 10–20 раз сильнее, чем стронций-90.

Высокая сорбция мелкодисперсных фракций почвы связана не только с большой удельной поверхностью глинистых частиц и с их отрицательным зарядом, но и с особенностями их минералогического состава. Минеральная часть почвы составляет от 50 % до 97 % массы почвы. Первичные минералы представлены крупными песчаными частицами. Вторичные минералы преобладают в илистой и коллоидной фракциях в виде глин и коллоидов. Максимальная сорбция радионуклидов происходит минералами группы монтмориллонита и группы гидрослюд. Минимальная сорбция характерна для минералов группы каолинита и группы слюд. Поглощение цезия-137 из почвенного раствора минералами группы монтмориллонита составляет 92–99 %, группы гидрослюд – 80–88 %, группы слюд – 71–87 %, группы каолинита – 40–68 %, группы кальцита, кварца и полевых шпатов – 10–50 %. Вторичные минералы относятся к алюмосиликатам, различаются по химическому составу и имеют следующие химические формы:

$[\text{Al}_4(\text{OH})_4\text{Si}_4\text{O}_{20}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – монтмориллонит,

$\text{Al}_4(\text{OH})_8[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ – каолинит,

$\text{KAl}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – гидромусковит.

Они находятся в почве в виде кристаллов от нескольких микрометров до десятых и сотых долей микрометра, благодаря чему имеют большую поверхность и высокую поглотительную способность. Монтмориллонитовые глины высоко дисперсны, обладают высокой набухаемостью, липкостью и вязкостью. В дерново-подзолистых почвах, сформированных на суглинках, преобладают минералы монтмориллонитовой группы. Различие в поглощении и закреплении радионуклидов связано с неодинаковым строением кристаллических решеток минералов. Кристаллическая решетка минералов построена из кремнекислородных тетраэдров (атомы кремния и кислорода) и алюмогидроксильных октаэдров (атомы алюминия, кислорода и водорода), которые располагаются слоями и формируют кристаллическую решетку или пакет, состоящий из двух или трех слоев, между которыми имеются свободные межпакетные пространства. У каолинита кристаллическая решетка образована двумя слоями, расстояние между которыми составляет 0,715 нм, у монтмориллонита – трехслойная решетка, с расстоянием между слоями 0,94 и 2,14 нм. Известно, что чем больше слоев и чем больше межпакетное расстояние, тем глубже проникают обменные ионы вглубь решетки и тем сильнее они закрепляются в ней, поэтому сорбционная способность у минералов группы монтмориллонита выше, чем у минералов группы каолинита.

Цезий-137 поглощается кристаллической решеткой глинистых минералов по типу изоморфного замещения калия в кристаллической решетке минералов. Участие Cs-137 в кристаллохимических реакциях с вхождением его в межпакетное пространство кристаллических решеток вторичных глинистых минералов является характерной особенностью поведения цезия-137 в почве.

Почвенные коллоиды бывают минеральные, органические и органо-минеральные. В большинстве почв преобладают минеральные коллоиды, на долю которых приходится 85–

90 % их общей массы. К ним относятся глинистые минералы (монтмориллонит, каолинит, галлуазит, иллит, вермикулит и др.), гидроксиды железа, алюминия, марганца, кремния и их комплексные соли. Основное свойство коллоидов – способность к поглощению веществ из раствора в виде ионов и молекул. Поглощенные коллоидами ионы и молекулы могут обмениваться на другие ионы и молекулы, находящиеся в почвенном растворе, т. е. коллоиды обеспечивают поглотительную обменную и необменную способность почв. Большая удельная поверхность и наличие двойного слоя ионов, способных к эквивалентному обмену, на внешней части коллоидов придают коллоидам высокую реакционную активность. В зависимости от заряда ионов коллоиды разделяются на три группы: 1) отрицательно заряженные (глинистые минералы, гидроксиды кремния и марганца, гумусовые кислоты, органо-минеральные коллоиды); 2) положительно заряженные (гидроксиды железа и алюминия); 3) амфолитоиды, которые в кислой среде имеют положительный заряд, а в щелочной – отрицательный. Отрицательный заряд коллоидов глинистых минералов возникает в результате изоморфных (неэквивалентных) замещений ионов коллоида на ионы почвенного раствора.

Известно, что чем больше в почве органических веществ, тем выше сорбция, при этом лучшим сорбентом являются гуминовые кислоты. Гуминовые кислоты имеют высокую емкость катионного обмена (500–700 мг-экв/100г органического вещества) и образуют хелаты, т.е. соединения с тяжелыми металлами и радионуклидами. Установлено, что 1 г гуминовой кислоты при pH=5–6 сорбирует 34 мг свинца, 350 мг ртути, 29 мг цезия, 17 мг стронция и ряд других элементов. С гуминовыми кислотами двух- и трех-валентные катионы (в том числе и стронций-90) образуют гуматы и гуматные комплексы, которые плохо растворимы. Гуматы одновалентных катионов (в том числе гуматы цезия-137) непрочные, хорошо растворимые в почвенном растворе. Комплексы радионуклидов с гуминовыми кислотами в 1,5–3 раза прочнее, чем с фульвокислотами. Фульвокислоты образуют анионные комплексы с тяжелыми металлами и радионуклидами (цезием-137 и стронцием-90), которые хорошо растворимы.

Важнейшими компонентами почвы, способными необменно фиксировать ионы цезия-137, являются почвенные слоистые (глинистые и слюдистые) минералы (асканит, гумбрин, бентонит, вермикулит, гидромусковит, гидрофлогопит и др.). В дерново-подзолистой почве содержание в пахотном горизонте (0–29 см) вермикулита может составлять до 70 %, иллита – 20 % и каолинита – 15 %.

Цезий-137 наиболее активно сорбируется самыми тонкодисперсными (0,01– 0,002 мм) фракциями почвы, которые имеют наибольшую удельную поверхность (m^2/g) по сравнению с более крупными фракциями. Установлено, что до 50 % цезия-137 в пахотном горизонте почвы может фиксироваться на частицах размером 0,01 – 0,002 мм.

Существуют дополнительные факторы, способствующие повышенному поглощению цезия-137 мелкодисперсными минеральными фракциями. Одним из таких факторов можно считать увеличение общей концентрации различных обменных ионов в почвенном растворе при внесении в почву минеральных удобрений. С катионами элементов минеральных удобрений (особенно с K^+ и NH_4^+) цезий-137 конкурирует за сорбционные позиции в структурах слоистых минералов. К настоящему времени также установлено, что на поверхности мелких зерен кварца фракции (0,01–0,1 мм), приближающиеся по размерам к пределу устойчивости кварца как мономинеральной кристаллической фазы, активно оседают гелеобразные частицы аморфного кремнезема, обладающего высокими сорбционными способностями, особенно в момент выделения из раствора (гелефикации). В это время ионы цезия-137 могут фиксироваться на частицах аморфного кремнезема.

Целинные и пахотные почвы при близком составе и содержании слоистых глинистых и слюдистых минералов существенно различаются по степени накопления ими цезия-137. Переход цезия-137 из подвижного состояния в фиксированное зависит не только от состава и содержания глинистых и слюдистых минералов, но и от степени агрогенного воздействия на почву. Например, на пахотных землях дерново-подзолистой почвы до 50 % цезия-137

поглощается частицами размером 0,01 – 0,002 мм, при этом 23 % цезия-137 поглощается частицами размером 0,1 – 0,01мм. На целинных землях максимальная сорбция у частиц, размер которых 0,1 – 0,01 мм, которые поглощают 74 % цезия-137, а на частицах размером 0,01 – 0,002 мм фиксируется только 25 % цезия-137. Это связано с тем, что при агротехнической обработке почвы улучшается ее структура, агрегатное состояние, дисперсность и другие свойства.

Прочность сорбции радионуклидов возрастает в ряду почв: дерново-подзолистые супесчаные > дерново-подзолистые суглинистые и черноземные. В этом ряду почв возрастает дисперсность частиц, содержание глинистых и слюдяных минералов, органического вещества и катионов кальция и калия. Таким образом, чем выше плодородие почвы, тем прочнее сорбция радионуклидов.

Существуют полевые и лабораторные методы определения гранулометрического состава почв, которые основаны на способах разделения почвы на фракции при помощи сит с различными диаметрами отверстий. В настоящее время для разделения почвы на фракции и определения состава глинистых и слюдяных минералов используют рентгеноспектральный метод.

Цель работы: определить содержание цезия-137 в различных фракциях дерново-подзолистой почвы.

Материалы и оборудование: Образцы фракций дерново-подзолистой почвы (песчаной, супесчаной и суглинистой), радиометр РКГ-01, весы лабораторные.

1. Разделить почву на фракции. Для этого воздушно-сухую почву просеять через набор сит, имеющих разные диаметры отверстий. Пробы почвенных фракций формировать весом до 1 кг.

2. Подготовить радиометр к работе, выполнив соответствующие пункты работы 4.

3. Определить содержание цезия-137 и калия-40 в образцах почвенных фракций и вычислить процентное нахождение цезия-137 в каждой фракции расчетным путем. Результаты измерений и расчетов занести в отчет по работе (табл. 12).

Т а б л и ц а 12. Содержание цезия-137 и калия-40 в фракциях дерново-подзолистой почвы

№ п.п	Фракция, мм	Содержание Cs-137		Содержание K-40	
		Бк/кг	%	Бк/кг	%
1	3				
2	2				
3	1				
4	0,5				
5	0,25				
6	менее 0,25				
	Сумма		100		100

4. По полученным в работе результатам сделать выводы.