

ХИМИЯ И АГРОХИМИЯ ПОЧВ

УДК 546.432 : 58 : 631.4

А. И. ТАСКАЕВ, В. Я. ОВЧЕНКОВ, Р. М. АЛЕКСАХИН,
И. И. ШУКТОМОВАПОСТУПЛЕНИЕ ^{226}Ra В РАСТЕНИЯ И ИЗМЕНЕНИЕ
ЕГО СОСТОЯНИЙ В ЗВЕНЕ ПОЧВА — НАДЗЕМНАЯ
МАССА — ОПАД

Приведены результаты изучения особенностей поступления ^{226}Ra в дикорастущие растения и его состояний в почвах, надземной массе и опаде на участке повышенной естественной радиоактивности. Одновременно было определено влияние Са и Ва на поведение ^{226}Ra в почвах и звене почва — растения. Показано, что биохимические особенности растений определяют количественные соотношения между воднорастворимым, обменным и кислотнорастворимым состояниями в надземной массе и опаде.

Изучение биогеохимических особенностей поведения естественных радиоактивных изотопов (ЕРИ) становится все более актуальным вследствие возрастания потоков миграции ЕРИ в биосфере [2, 3, 7—9, 14—17, 21], в частности в звене почва — растения (например, в результате увеличивающегося применения удобрений с повышенными концентрациями ЕРИ [5, 20]).

^{226}Ra принадлежит к наиболее активным мигрантам — коэффициент его биологического поглощения растениями в большинстве случаев превышает 1 [9, 15], причем в надземные органы растений радиоизотоп поступает преимущественно в свободной ионной форме, и для него четко проявляется акропетальный градиент концентрации [10, 11]. В растительных тканях нет тенденции к образованию малоподвижных химических соединений ^{226}Ra ; сведения о прочности связи радиоизотопа в опаде отсутствуют, однако показано [2], что в отмерших, но оставшихся на корню растениях радий сохраняется до следующей весны. В почвах ^{226}Ra находится в воднорастворимом, обменном, кислотнорастворимом и прочно-связанном состояниях, причем основное количество радиоизотопа фиксировано прочно, а среди мобильных фракций доминирует кислотнорастворимая [8, 15, 16]. Воднорастворимый ^{226}Ra может быть представлен как Ra^{2+} , так и комплексными органическими соединениями [8]. Повышенные концентрации Са в почвах подавляют интенсивность включения ^{226}Ra в миграцию по цепочке почва — растения [1, 9]. Но имеющиеся данные не описывают с необходимой полнотой биогеохимических особенностей поведения ^{226}Ra , а иногда даже и спорны.

В настоящей работе излагаются данные о поступлении ^{226}Ra в некоторые виды дикорастущих растений и результаты сравнительного изучения его состояний в почвах, надземной массе и перезимовавшем опаде на участке с повышенным уровнем радиации, возникшим в процессе выхода на поверхность радиоактивных пластовых вод [7]. Поступление вы-

сокоминерализованной жидкой фазы привело к нейтрализации верхней части профиля дерново-луговой почвы, увеличению содержания гумуса (до 9,8%), обменных оснований и подвижного К [15, 16].

Состояние ^{226}Ra в почвах, надземной части растений и опаде устанавливали экспериментально, исходя из общих представлений о связях химических элементов в названных объектах, при этом в качестве воздействующих реагентов использовали дистиллированную воду, 0,1 *n* растворы KCl, KNO₃, HCl и трилона Б. Опыты ставили в статических условиях при отношении фаз 1 : 10 и экспозиции 48 час. ^{226}Ra определяли эманионным методом, Ba — спектральным, а Ca — трилонометрическим.

Определение содержания ^{226}Ra в дерново-луговой почве в различных точках участка показало, что оно варьирует от $1 \cdot 10^{-10}$ ‰ до $8 \cdot 10^{-7}$ ‰, а его распределение в горизонтальном и вертикальном направлениях сильно дифференцировано, что вызвано неравномерным разливом пластовых вод и неидентичными условиями их инфильтрации. Отмечаются и аномально высокие концентрации стабильных аналогов ^{226}Ra —Ca (до 6,6%) и Ba (до 2,1%). В почвенных профилях между ^{226}Ra и Ba отмечена достоверная прямая положительная корреляционная связь ($r=0,5-0,9$), что не найдено для пар ^{226}Ra —Ca и Ba—Ca. В то же время считается [14], что при совместном привнесении ^{226}Ra и Ca поведение их в почве практически идентично.

Большая часть привнесенного радиоизотопа в дерново-луговой почве находится в прочносвязанной форме, а его мобильные состояния могут быть расположены в следующей последовательности: кислотнорастворимое > обменное > воднорастворимое (табл. 1). Как видно из данных табл. 1, между содержанием ^{226}Ra и его состояниями в горизонтах какая-либо прямая корреляция отсутствует, а сумма мобильных фракций изменяется в незначительных пределах от 28,6% до 33,1%.

Таблица 1

Извлечение ^{226}Ra из различных горизонтов почв, %

Горизонт и глубина, см	Содержание ^{226}Ra , $n \cdot 10^{-10}$ %	H ₂ O	0,1 <i>n</i> KCl	0,1 <i>n</i> HCl
A _{дерн.} 0—5	90,0	0,3	6,7	22,2
A ₁ 5—28	45,0	0,3	6,2	26,6
B ₁ 28—42	6,4	0,6	2,0	26,0

Несмотря на небольшое количество подвижного ^{226}Ra в почвах, концентрация его в золе отдельных видов растений может достигать $n \cdot 10^{-8}$ ‰ (табл. 2). Высокой способностью к накоплению характеризуется и Ba, содержание которого может достигать 0, *n*‰. Примечательно, что максимальные концентрации ^{226}Ra и Ba принадлежат одним и тем же видам — осоке водной и тысячелистнику обыкновенному. Для отдельных видов растений при одинаковой концентрации ^{226}Ra концентрация Ba может изменяться в 2 раза и более. Величины атомных отношений Ba/Ra изменяются в узких пределах от $2,1 \cdot 10^8$ до $8,7 \cdot 10^8$; значения «наблюдаемых отношений» (отношение концентраций элементов-аналогов в растениях к аналогичному отношению в почвах) показывают (табл. 3), что в одни виды растений ^{226}Ra инкорпорируется интенсивнее Ba, а для других видов проявляется противоположная закономерность. Но, как и для дерново-луговой почвы, для большинства изученных видов растений обнаружена прямая положительная связь в накоплении ^{226}Ra и Ba. Содержание Ca в растениях также увеличено, но в отличие от ^{226}Ra и Ba варьирует в значительно меньших пределах, а его максимальные концентрации отмечены у других видов — элимуса изменчивого, клевера лугового и горошка мышиного. В отличие от пары ^{226}Ra —Ba связь между

Содержание ^{226}Ra , Ва и Са в золе растений, %

Вид растений	Зольность растений, %	^{226}Ra , п.10 ⁻³		Ва, п.10 ⁻³		Са, п		Атомные отношения			
		пределы	среднее	пределы	среднее	пределы	среднее	Ва/Ra, п.10 ⁶	Са/Ra	Ca/Ba, п.10 ³	
										Ca/Ra	Ca/Ba
Мяшник-горошек — <i>Vicia cracca</i>	7,94	1,5—99,5	24,5	1,4—95,0	14,1	5,0—24,0	15,2	6,5	7,1	1,10	
Клевер луговой — <i>Trifolium pratense</i>	7,91	1,9—73,7	19,3	0,2—39,8	8,1	8,0—25,0	17,4	4,2	9,0	2,15	
Элимус изменчивый — <i>Elymus mutabilis</i>	7,90	2,9—77,9	35,5	1,1—38,1	13,1	8,5—29,5	19,0	3,7	5,3	1,46	
Тимофевка луговая — <i>Phleum pratense</i>	7,54	9,9—24,8	15,3	3,8—14,1	9,0	10,1	10,1	5,9	6,6	1,40	
Щучка дернистая — <i>Deschampsia caespitosa</i>	6,55	3,5—27,0	15,0	1,3—17,8	5,4	2,8—15,2	6,8	3,6	4,5	1,26	
Костер безостый — <i>Zerna inermis</i>	6,67	2,5—23,5	10,5	2,3—15,9	9,1	7,2—15,6	10,1	8,7	9,9	1,11	
Вейник наземный — <i>Calamagrostis epigeios</i>	7,02	3,1—19,8	10,0	1,4—4,8	2,8	3,2—8,5	5,3	2,8	5,3	1,90	
Овсяница луговая — <i>Festuca pratensis</i>	6,83	3,1—9,6	7,3	1,6—4,0	2,8	7,5—12,5	9,5	3,8	13,0	3,40	
Тысячелистник обыкновенный — <i>Achillea millefolium</i>	9,97	1,7—86,8	34,5	1,5—63,0	15,0	6,5—24,5	13,9	4,3	4,0	0,93	
Иван-чай узколистный — <i>Chamaenerium angustifolium</i>	5,22	1,7—51,4	26,6	1,3—31,6	16,5	6,5—14,5	10,5	6,2	4,0	0,64	
Погренок большой — <i>Rhynanthus major</i>	9,03	9,0—77,3	28,3	2,2—12,6	6,0	6,0—18,0	14,0	2,1	4,0	1,83	
Осока водная — <i>Sagex aquatilis</i>	8,02	28,7—73,2	56,4	4,8—33,9	26,5	4,0—33,9	10,6	4,8	1,8	0,40	

накоплением ^{226}Ra и Са в растениях всегда отрицательная, что свидетельствует о подавлении интенсивности поступления ^{226}Ra в растения при наблюдаемых концентрациях Са в дерново-луговой почве, что отмечалось и другими авторами [1, 9], а для пары ^{90}Sr —Са является общепризнанным [13].

Для надземной массы растений и их опада получена более сложная взаимосвязь между состояниями ^{226}Ra (табл. 4). При воздействии воды из зеленой массы в жидкую фазу переходит от 2 до 34% радиоизотопа, причем четко выраженной зависимости между его валовым содержанием и извлечением нет. Отмирание растений на подвижность ^{226}Ra в водной среде оказывает неодинаковое влияние — для 4 видов из 6 исследованных она возрастает в 1,4—2,6 раза, для остальных уменьшается в 2,6—4,4 раза. Более агрессивное воздействие на зеленую массу оказывает 0,1 n раствор KNO_3 , в среде которого ^{226}Ra подвижнее в 1,4—5 раз, чем в водной; для опада данное явление значительно сложнее — вновь наблюдается для одних видов увеличение, а для других уменьшение извлечения радиоизотопа. При сравнении обменного состояния в зеленой массе и опаде обнаруживается, что только в опаде клевера лугового и хвоща полевого обменного ^{226}Ra больше, а в остальных видах растений меньше.

Если исходить из предположения [12], что ^{226}Ra в растениях не входит в состав малоподвижных химических соединений, то сумма воднорастворимого и обменного радиоизотопа должна быть близкой к 100%. В действительности она равна 6,2—80%. Даже учитывая несо-

Таблица 3

Корреляционная связь между концентрациями ^{226}Ra , Ba и Ca в доминирующих семействах и видах растений (r — коэффициент корреляции, t_r — критерий надежности коэффициента корреляции)

Семейство и вид растений	Количество проб, n	^{226}Ra —Ba		^{226}Ra —Ca		Ba—Ca	
		r	t_r	r	t_r	r	t_r
Бобовые	20	0,59	3,2***	-0,19	0,8*	0,09	0,4*
Мышиный горошек	12	0,39	1,4*	-0,17	0,5*	0,22	0,7*
Клевер луговой	7	0,95	7,7***	-0,12	0,3*	-0,03	0,1*
Злаковые	29	0,51	3,2***	-0,27	1,4*	-0,04	0,2*
Щучка дернистая	11	0,62	2,6**	-0,36	1,2*	0,24	0,8*
Вейник наземный	6	0,26	0,6*	-0,32	0,8	0,12	0,2*
Сложноцветные	15	0,92	9,0***	-0,20	0,7*	-0,16	0,6*
Тысячелистник обыкновенный	12	0,91	7,8***	-0,20	0,7*	-0,04	0,1*
Кипрейные							
Иван-чай узколистный	8	0,63	2,3**	-0,44	1,4*	-0,76	3,2**
Осоковые							
Осока водная	5	-0,27	0,6*	-0,93	5,5**	0,60	1,6**

* — корреляционная связь недостоверна; ** — достоверна при P=95%; *** — достоверна при P=99%.

Таблица 4

Извлечение ^{226}Ra из некоторых видов растений и их опада, %

Вид растений	Ra , n·10 ⁻¹¹ %		H_2O			0,1 n KNO_3			0,1 n HCl			0,1 n трилон B		
	зеленая масса*	опад**	зеленая масса	опад	K***	зеленая масса	опад	K	зеленая масса	опад	K	зеленая масса	опад	K
Клевер луговой — <i>Trifolium pratense</i>	22,9	109,3	3,2	6,9	0,5	4,6	13,4	0,3	5,9	52,0	0,1	5,2	17,7	0,3
Тысячелистник обыкновенный — <i>Achillea millefolium</i>	5,3	19,7	22,0	30,1	0,7	30,0	13,2	2,3	44,1	37,1	11,2	8,7	18,3	0,5
Осока водная — <i>Carex aquatilis</i>	13,4	17,8	34,3	17,1	2,0	46,3	27,5	1,7	31,0	55,0	0,6	47,0	5,4	8,7
Хвощ полевой — <i>Equisetum arvense</i>	34,7	126,9	2,5	6,6	0,4	3,7	6,4	0,6	3,9	40,3	0,1	1,8	2,8	0,7
Мать-мачеха — <i>Tussilago farfara</i>	13,8	1282,0	12,0	2,7	4,4	54,6	2,5	21,9	14,8	24,4	0,7	35,1	4,6	7,6
Триостренник болотный — <i>Triglochin palustris</i>	45,0	391,6	2,0	5,0	0,4	10,2	4,6	2,2	18,0	13,2	1,4	17,8	19,7	0,9

* — В расчете на сырой вес; ** — в расчете на воздушно-сухой вес; *** — K представляет отношение содержания ^{226}Ra в вытяжке из зеленой массы растений, %, к содержанию его в вытяжке из опада, %

вершенство подобных экспериментов, приходится признать наличие в растениях более прочных связей ^{226}Ra , чем вхождение в воднорастворимые соединения и нахождение на поверхности коллоидных мицелл (в равной степени это относится и к опаду растений). Предполагалось, что основную часть данной фракции удаётся извлечь из зеленой массы растений 0,1 n раствором HCl , но она составляла всего 6—41% от валового содержания, что в целом больше воднорастворимого состояния радиоизотопа, но меньше суммы водной и солевой вытяжек. У опада количество кислотнорастворимого ^{226}Ra в большинстве случаев, по сравнению с живыми растениями, возрастает и превосходит воднорастворимое и обменное состояния вместе взятые. И вновь не удается количе-

ственно выделить радиоизотоп. Вероятно, ^{226}Ra , находящийся в жидкой фазе кислотной вытяжки, не представляет всю его кислотнорастворимую часть, а является результатом процессов растворения и поглощения: радиоизотоп, первоначально перешедший в раствор, поглощается вновь твердой фазой вследствие процессов гидролиза органического вещества. Сравнение данных для зеленой массы и опада показывает, что гидролизу подвержена наиболее легкоминерализуемая часть органического вещества. Подобное явление установлено и для дерново-луговой почвы при длительном контакте с растворами HCl [8].

Результаты проведенных экспериментов позволяют, по нашему мнению, высказать ряд соображений о возможных связях ^{226}Ra с составляющими почв, надземных органов растений и их опада. При этом мы считаем, что ^{226}Ra , находящийся в ультрамикроразбавлениях, не способен образовывать самостоятельную твердую фазу в процессе химических реакций, а следует за своими стабильными носителями.

Наиболее подвижный ^{226}Ra в почвах, зеленой массе и опаде может находиться как в свободной ионной форме, так и в составе растворимых минеральных солей и органических комплексов, возможность нахождения которых в почвах нами была показана ранее [18]. Для зеленой массы и опада реальность таких соединений подтверждается экспериментами по извлечению ^{226}Ra раствором трилона Б. Кроме того, обнаружено, что аналог $^{226}\text{Ra}-^{90}\text{Sr}$ может инкорпорироваться в растения в составе сложных комплексов [19].

Помимо нахождения ^{226}Ra на поверхности коллоидных мицелл он связан с карбонатами, оксалатами и даже с более труднорастворимыми соединениями, что противоречит вышеприведенному мнению [12], базирующемуся на полной аналогии между ^{226}Ra и Ca . Но, с одной стороны, в системе почва — растения поведение радиоизотопа ближе к Ba , чем к Ca , с другой — в одной из последних работ указывается на существование в растениях химически малоподвижных соединений Ca [22], что ранее не отмечалось [4, 6].

Анализ экспериментального материала позволяет также говорить об изменении прочности связей ^{226}Ra в звене почва — зеленая масса растений — опад. В растительных организмах и опаде ^{226}Ra фиксирован менее прочно, чем в почве. Увеличение мобильности ^{226}Ra в опаде по сравнению с живыми растениями может происходить в результате разложения органического вещества, частичного растворения карбонатов и оксалатов, перехода карбонатов в гидрокарбонаты. Процессам сорбции радиоизотопа может препятствовать его вхождение в состав подвижных железоорганических комплексов [18]. И, наоборот, снижение подвижности обусловлено вхождением ^{226}Ra в состав труднорастворимых минеральных соединений, в том числе и гуматов Ca . Количественные соотношения между состояниями ^{226}Ra в растениях и опаде при прочих равных условиях определяются биохимическими свойствами растительных организмов.

Опад является, по-видимому, значительным источником пополнения подвижного ^{226}Ra в корнеобитаемом слое почв. Возможный второй путь пополнения — прижизненное выделение радиоизотопа из надземной массы растений, как показали наши эксперименты и опыты на культурных растениях [12], не существует.

Выводы

1. Поведение ^{226}Ra в дерново-луговой почве контролируется в основном Ba , а не Ca : так, между ^{226}Ra и Ba существует прямая положительная корреляционная связь ($r=0,5-0,9$), что не обнаружено для пар $^{226}\text{Ra}-\text{Ca}$ и $\text{Ba}-\text{Ca}$.

2. Подавляющая часть ^{226}Ra в дерново-луговой почве находится в прочносвязанной форме, а его мобильные состояния могут быть распо-

ложены в следующей последовательности: кислотнорастворимое — обменное — воднорастворимое.

3. Повышенное содержание Са в почвах снижает интенсивность поступления ^{226}Ra в растения, а поведение ^{226}Ra и Ва в звене почва — растения практически идентично.

4. ^{226}Ra в надземных органах растений входит в состав химически малоподвижных соединений. Как и для почв, обменное состояние ^{226}Ra превалирует над воднорастворимым.

5. Отмирание растений может приводить как к возрастанию мобильности, так и к образованию более прочных связей ^{226}Ra . При этом количественные соотношения между состояниями ^{226}Ra в живых растениях и опаде зависят от биохимических особенностей растений.

Литература

1. Ананян В. Л., Аветисян А. Ш. Влияние удобрений на накопление радия и кальция в растениях. Сообщ. Ин-та агрохим. проблем и гидропон. АН АрмССР, 1971, № 11.
2. Верховская И. Н., Вавилов П. П., Маслов В. И. Распределение и перераспределение урана, радия и тория в природных биогеоценозах. В сб.: Радиэкологические исследования в природных биогеоценозах. «Наука», 1972.
3. Волкова М. П., Дричко В. Ф., Лисаченко Э. П., Михайлова О. А., Понищикова Т. М., Шутов В. И. Поступление ^{226}Ra и его дочерних изотопов в растения. Зап. ЛСХИ, т. 245, Л.— Пушкин, 1974.
4. Гунар И. И., Громыко О. И. Динамика магния в растениях при различных условиях вегетации. Изв. ТСХА, 1968, вып. 2.
5. Дричко В. Ф., Крисюк Э. М., Лисаченко Э. П., Понищикова Т. М., Попов Д. К., Шамов В. П. Пути формирования доз облучения современного человека в связи с его хозяйственной деятельностью. В сб.: Радиационная гигиена, вып. 5, Л., 1975.
6. Жуков М. С. Значение состава катионов почвы и удобрений в жизни и продуктивности растений. Автореф. докт. дис. М., 1966.
7. Маслов В. И. О проведении комплексных радиэкологических исследований в биогеоценозах с повышенной радиоактивностью. В сб.: Радиэкологические исследования в природных биогеоценозах. «Наука», 1972.
8. Овченков В. Я., Гитаева Н. А., Павлоцкая Ф. И. Некоторые аспекты миграции радия-226 в почвах. В сб.: Вопросы радиэкологии наземных биогеоценозов. Сыктывкар, 1974.
9. Понищикова Т. М., Лисаченко Э. П., Павлова Т. К., Царенко В. П. Переход естественных радиоактивных изотопов из торфяных почв в растения. Зап. ЛСХИ, т. 245, Л.— Пушкин, 1974.
10. Попова О. Н., Коданева Р. П., Вавилов П. П. К вопросу о распределении в растениях радия, поглощенного из почвы. Физиология растений, 1964, т. 11, вып. 3.
11. Попова О. Н., Кырчанова А. Н. Анализ пасоки как средство изучения миграции ^{226}Ra в системе почва — растения. Экология, 1971, № 6.
12. Попова О. Н., Кырчанова А. Н. Формы депонирования ^{226}Ra в растениях. Агрохимия, 1974, № 2.
13. Радиоактивность и пища человека. Пер. с англ. под ред. В. М. Ключковского. «Атомиздат», 1971.
14. Русанова Г. В. О поведении радия и кальция в системе почва — растения. Почвоведение, 1964, № 3.
15. Русанова Г. В. Содержание и закономерности распределения ^{226}Ra в почвенном покрове района повышенной естественной радиации. В сб.: Материалы радиэкологических исследований в природных биогеоценозах. Сыктывкар, 1971.
16. Русанова Г. В. Содержание радия в некоторых почвах района повышенной радиации и влияние удобрений на его подвижность. В сб.: Радиэкологические исследования в природных биогеоценозах. «Наука», 1972.
17. Султанбаев А. С. Содержание естественного урана в почве и вынос его урожаем растений. Научн. тр. Киргизск. НИИ земледелия, 1974, вып. 12.
18. Таскаев А. И., Овченков В. Я., Алексахин Р. М., Шуктомова И. И. О влиянии рН и катионного состава жидкой фазы на извлечение ^{226}Ra из почв. Почвоведение, 1976, № 12.
19. Тимофеева-Ресовская Е. А. Распределение радиоизотопов по основным компонентам пресноводных водоемов. Тр. Ин-та биологии АН СССР. Свердловск, 1973, вып. 30.
20. Шамов В. П., Попов Д. К., Крисюк Э. М., Дричко В. Ф., Лисаченко Э. П., Понищикова Т. М., Гращенко С. М. Состояние проблемы естественной радиоактивности фосфорных удобрений. Материалы Всесоюз. симпоз. «Теоретические и практические аспекты действия малых доз ионизирующей радиации». Сыктывкар, 1973.

21. *Clajus P.* Zur Ökologie des Radiums-Literaturbericht. Rept. Staatl. Amtes. Atomsi-
cherheit und Strahlenschutz DDR, 1975, No. 183.
22. *Ота Я. и др.* Chemical fractionation of calcium in fresh leaves of five plant species
different in calcium demand. Part 2. Нихон додзэ хирёгаку дзасси, 1970, т. 44, № 4.

Институт биологии
Коми филиала АН СССР

Дата поступления
1.IV.1976 г.

A. I. TASKAEV, V. A. OVCHENKOV, R. M. ALEXAKHIN, I. I. SHUKTOMOVA

**ENTRY OF ^{226}Ra INTO PLANTS AND CHANGES IN ITS STATE IN THE SYSTEM
SOIL — OVERGROUND MASS — LITTERFALL**

Results are presented of studying the entry of ^{226}Ra into wild plants and its states in soils, overground mass and litterfall on a plot with a heightened natural radioactivity. At the same time, the effect of Ca and Ba on the behaviour of ^{226}Ra in soils and in the system soil — plant was determined. A conclusion was drawn that the biochemical nature of plants determines quantitative correlations between the water-soluble, exchangeable and acid soluble states in the overground mass and litterfall.