

УДК 631.416.8

Б. С. ПРИСТЕР, Т. А. ГРИГОРЬЕВА, В. М. ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ,
Ф. А. ТИХОМИРОВ, В. Г. САЛЬНИКОВ, И. М. ТЕРНОВСКАЯ,
Т. Т. КАРАБАНЬ

ПОВЕДЕНИЕ ИОДА В ПОЧВЕ

В полевых и лабораторных опытах с внесением иода-131 в луговую и пахотную почвы выявлена быстрая вертикальная миграция иода по профилю при значении кажущихся коэффициентов диффузии до 10^{-3} $см^2/сек$ в начальный период и снижении их до постоянного уровня $2 \cdot 10^{-6}$ $см^2/сек$ к исходу 3 недель. С течением времени прочность связи иода с почвой увеличивается. В начальный период наблюдается интенсивный переход иода из почвы в атмосферу.

Прогрессирующее развитие ядерной энергетики привело к опасности загрязнения внешней среды долгоживущими продуктами деления, в том числе иодом-129, который благодаря большому периоду полураспада будет накапливаться в окружающей среде. Для нормирования выбросов иода-129 необходимо знать закономерности поведения его в системе воздух — почва — растения — животное — человек. В связи с проблемой безопасности другого радионуклида иода — короткоживущего иода-131 — достаточно хорошо изучена цепочка воздух — растения — человек. При загрязнении территории иодом-129 важно знать закономерности поведения его в почве и поступления в растения не только воздушным, но и почвенным путем. Поэтому при прогнозировании поведения иода-129 в природе и нормировании содержания его в объектах внешней среды первоочередной задачей мы считали изучение закономерностей взаимодействия иода с почвой, скорости его миграции и поведения в системе почва — атмосфера.

В 1973—1974 гг. нами была проведена серия полевых и лабораторных экспериментов. В работе использовали раствор иода-131 в виде NaI без носителя, так как радионуклид иод-129 в количествах, необходимых для постановки такого рода экспериментов, пока недоступен. В полевом опыте 1973 г. иод-131 наносили на поверхность двух участков (лугового и пахотного) размером 10×15 м каждый, почва на которых представлена черноземом выщелоченным среднесуглинистым по механическому составу. Расход раствора при внесении нуклида составлял $1,5$ л/м². На первом (пахотном) участке иод-131 распределяли в верхнем (0—10 см) слое почвы путем 2-кратной обработки дисками. Второй участок представлен злаково-разнотравным лугом. Плотность загрязнения пахотного участка составляла $1,6$ мКи/м², лугового — $4,0$ мКи/м².

В опытах 1974 г. иод-131 вносили на поверхность луговой и пахотной почвы на участки размером 25×25 см (по 16 участков), расход раствора — 4 л/м². При этом происходило смачивание только поверхностного сантиметрового слоя почвы. Плотность загрязнения — 10 мКи/м². Половину участков (8 на пашне и 8 на лугу) регулярно увлажняли водой, норма каждого полива соответствовала выпадению 4 мм атмосферных осадков. Через различные интервалы времени после внесения иода-131 отбирали пробы по слоям (5 см в 1973 г., 2 см в 1974 г.) в 2-кратной повторности.

В 1974 г. было заложено также 16 участков 25×25 см на аллювиально-слоистой супесчаной почве. Для исключения влияния горизонтальной

Краткая агрохимическая характеристика почв

Почва	Гумус по Тюрину, %	рН		Иод стабильный, мг/кг	Поглощенные катионы, мг-эка/100 г			Емкость поглощения, мг-эка/100 г
		водный	солевой		Са	Mg	K	
Чернозем выщелоченный	5,9	6,3	5,4	2,0	26,2	10	1,0	37,6
Аллювиально-слоистая	1,0	6,6	4,7	Не опр.	3,9	0	0	4,7
Дерново-подзолистая	3,9	Не опр.	5,2	2,4	6,0	Не опр.	0,1	7,3
Серая лесная	4,8	»	5,6	3,7	17,5	»	0,1	30,0

миграции иода-131 на характер его вертикального распределения 8 участков было ограничено с четырех сторон металлическим кожухом без дна. Плотность загрязнения участков составляла 15 мКи/м². Периодически проводили отбор проб почвы по слоям 3 см. В пробах определяли влажность почвы, концентрацию и содержание иода-131.

Эти же пробы были использованы для изучения прочности сорбции иода-131 методом вытеснения растворами цитратного буфера (рН от 3 до 9), 0,1 н раствором NaOH и дистиллированной водой. Вытеснение иода проводили в статических условиях при соотношении фаз Т:Ж = 1:5, время контакта от 1 до 6 суток. В лабораторных экспериментах также изучены закономерности взаимодействия иода с серой лесной и дерново-подзолистой почвами. Краткая агрохимическая характеристика гор. А, исследованных почв приведена в табл. 1.

С целью изучения возможности перехода радиоиода из почвы в атмосферу в опытах 1973 г. измеряли концентрацию иода-131 в воздухе над загрязненными участками. Для этого воздух прокачивали через фильтры из ткани ФП и активированного угля.

Концентрацию иода-131 в почве и фильтрах определяли гамма-спектрометрическим методом, причем ошибка определения иода-131 в почве составляла $\pm 10\%$, в фильтрах до $\pm 40\%$. Все результаты приведены на день внесения радионуклида в почву с учетом радиоактивного распада. Содержание стабильного иода в почве определено по Проскураковой [3].

Распределение иода-131 по профилю почвы во времени показано на рис. 1, из которого видно, что происходит интенсивная миграция радионуклида в глубь почвы. Так, уже через час после нанесения радионуклида на поверхность почвы в слое 3—6 см обнаруживается 5—10% от внесенного количества иода-131 и до 1% на глубине 7—10 см. К десятому дню опыта в слое 3—6 см содержалось 15—30% внесенного количества радионуклида. В последующие дни опыта (до двух месяцев) наблюдается дальнейшее, хотя и менее значительное, перемещение иода-131 по профилю почвы.

В вариантах опыта с увлажнением почвы норма полива соответствовала величине атмосферных осадков 140 мм за 60 дней. За это же время атмосферных осадков выпало 80 мм, а искусственное увлажнение почвы привело к постепенному повышению ее влажности в слое 0—25 см в 1,5—2 раза по сравнению с неполиваемыми участками. Повышение влажности за счет полива повлекло за собой более интенсивное перемещение иода по вертикальному профилю пахотного участка (рис. 1, а). На луговом участке повышение влажности не вызвало существенных изменений в распределении иода (рис. 1, б). Из полученных данных следует, что скорость вертикальной миграции иода зависит не только от влажности почвы, но и от ее плотности и структуры.

На рис. 1, в приведены кривые распределения иода-131 по вертикальному профилю аллювиально-слоистой почвы, полученные в обычных вариантах и в вариантах, исключающих миграцию нуклида в гори-

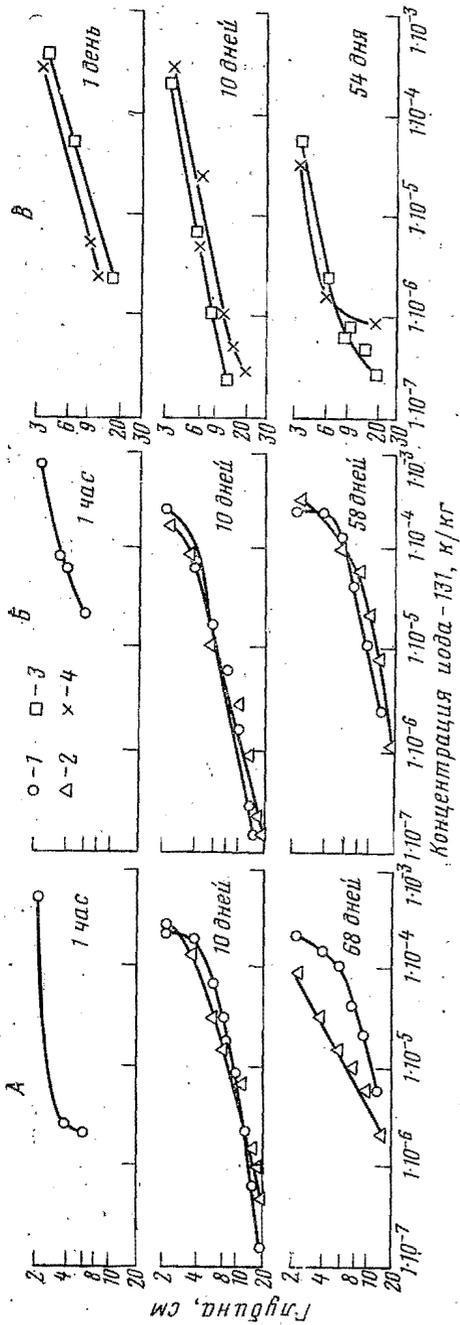


Рис. 1. Распределение иода-131 по профилю почвы в зависимости от времени

Чернозем выщелоченный: А — пашня; В — луг; 1 — аллювиально-слоистая почва. 2 — с увлажнением, 3 — без увлажнения, 4 — без ограничения горизонтальной миграции, 4 — с ограничением

горизонтальном направлении. Как видно, горизонтальная миграция не оказывает существенного влияния на характер вертикального распределения радионуклида в почве.

В настоящее время разработаны математические модели миграции в почве долгоживущих радионуклидов Sr, Cs и др. [2, 5]. Исследования показали, что миграция катионов щелочных и щелочноземельных металлов определяется в значительной мере диффузионными процессами. Для определения скорости миграции иода в почве были вычислены так называемые кажущиеся коэффициенты диффузии (Д) по данным о кинетике распределения его по вертикальному профилю (табл. 2).

В качестве общей закономерности для всех почв можно отметить уменьшение кажущегося коэффициента диффузии иода во времени, особенно резкое (до двух порядков величин) в первые 10 суток. В последующие 50 дней величина этого коэффициента изменяется незначительно. Максимальное значение Д иода наблюдается в аллювиально-слоистой супесчаной почве, что, по-видимому, объясняется низким содержанием органического вещества в ней и легким механическим составом.

В первые 7 дней величина Д иода в черноземе выщелоченном в 2 раза больше на лугу, чем на пашне. Эти различия, вероятно, можно объяснить различием в плотности почв (1,0 и 0,7 г/см³ соответственно). В последующий период значения Д иода для исследованных почв практически не изменяются. Значения Д иода-131, полученные в экспериментах двух разных лет, различаются незначительно, что свидетельствует о достоверности полученных результатов. Из сопоставления полученных значений Д иода-131 с Д стронция-90 [2, 5] и хлора [1, 4] видно, что кажущиеся коэффициенты диффузии иода на 1—2 порядка выше, чем для стронция-90, и на порядок выше, чем для хлора.

Известно, что Д ионов зависит от многих факторов. Наши экспериментальные данные показали, что Д иода зависит от типа почв, их меха-

Значения коэффициента диффузии иода-131 в почвах разных типов в зависимости от сроков отбора проб, см²/сек

Срок отбора проб	Чернозем выщелоченный				Аллювиально-слоистая, 1974 г.
	пашня		луг		
	1973 г.	1974 г.	1973 г.	1974 г.	
1 час	—	$35,4 \cdot 10^{-5}$	—	$81 \cdot 10^{-5}$	$110 \cdot 10^{-5}$
1 сут.	—	$3,54 \cdot 10^{-5}$	—	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-5}$
3 сут.	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$
10 сут.	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$0,78 \cdot 10^{-5}$	$0,67 \cdot 10^{-5}$
20 сут.	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$0,40 \cdot 10^{-5}$	—	$0,26 \cdot 10^{-5}$	—
38 сут.	—	$0,20 \cdot 10^{-5}$	—	$0,15 \cdot 10^{-5}$	—
58 сут.	$0,58 \cdot 10^{-5}$	$0,20 \cdot 10^{-5}$	$0,47 \cdot 10^{-5}$	$0,23 \cdot 10^{-5}$	$0,22 \cdot 10^{-5}$

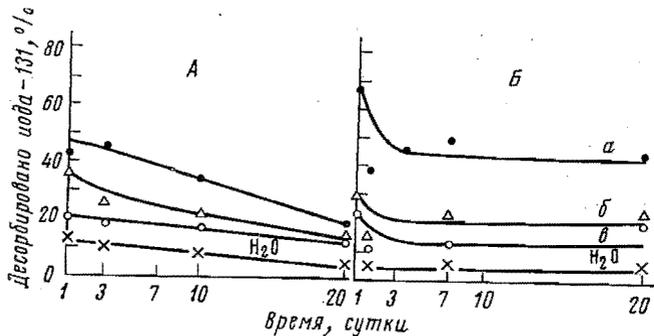
Примечание. Расчет D проводили тангенциальным методом [2].

нического состава, степени гумусированности, плотности и других факторов, количественная оценка влияния которых на кажущийся коэффициент диффузии требует дальнейших исследований.

Необходимо отметить, что кажущиеся коэффициенты диффузии, вычисленные по данным вертикального распределения иода в полевых условиях, не могут рассматриваться в качестве истинных значений коэффициента диффузии иода, так как миграция ионов определяется не

Рис. 2. Десорбция иода-131 из фракции $\leq 0,1$ мм цитратными буферными растворами

А — чернозем выщелоченный, Б — аллювиально-слоистая почва. Величина рН: а — 12, б — 7, в — 3



только процессом диффузии, но также и конвективным переносом, перераспределением с почвенным воздухом и другими процессами. Отмеченное в экспериментах уменьшение D иода во времени позволяет предположить значительную роль последних двух факторов в миграции иода в почве наряду с образованием малоподвижных соединений его с почвой.

На повышение прочности фиксации иода в почве указывает уменьшение во времени величины десорбции иода-131 растворами цитратного буфера с рН от 3 до 12 и дистиллированной водой (рис. 2). Наиболее значительное уменьшение десорбции наблюдается в первые 3 суток. Анализ данных по десорбции иода-131 (рис. 2) показывает, что иод-131 фиксирован черноземом выщелоченным прочнее, чем аллювиально-слоистой почвой.

Методом десорбции буферными цитратными растворами с рН от 3 до 12 была исследована прочность связи иода фракциями размером $\leq 0,1$ и $0,25-0,5$ мм. Установлено, что в более тонких фракциях иод фиксирован прочнее, причем различие в величине десорбции между

изученными фракциями составляет 20—30% для чернозема выщелоченного и более 2 раз для аллювиально-слоистой. Извлечение иода из почв увеличивается с повышением рН растворов пропорционально извлечению органического вещества почвы.

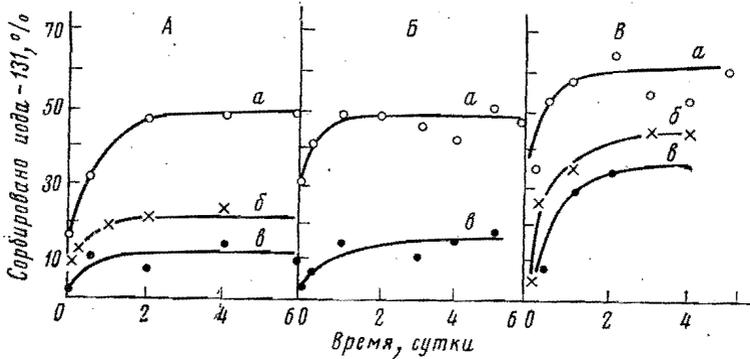


Рис. 3. Сорбция иода-131 почвами из цитратных буферных растворов с разными значениями рН (а—3, б—4, в—7)

В первые дни после внесения иода в почву концентрация его в пылеватых и менее крупных фракциях ($\leq 0,1$ мм) чернозема выщелоченного в 6 раз, а аллювиально-слоистой почвы в 11 раз выше, чем в более крупных фракциях (табл. 3). К двадцатому дню опыта иод-131 рас-

Таблица 3

Концентрация иода-131 во фракциях механического состава почв, кюри/кг

Размер частиц, мм	Чернозем выщелоченный				Аллювиально-слоистая			
	время, сут.							
	0,04	3	10	19	0,04	1	21	44
	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-5}$	$n \cdot 10^{-6}$	$n \cdot 10^{-7}$
<0,1	13	3,9	10	3,4	8,8	18	25	22
0,1—0,25	—	—	7,5	2,3	9,5	1,4	2,4	2,7
0,25—0,5	4,2	1,7	5,8	1,8	6,2	0,5	2,0	1,8
0,5—1	4,0	1,6	4,1	1,8	5,7	0,3	2,0	2,6
1—2	3,6	1,3	3,5	1,8	8,1	0,4	3,6	3,7
2—3	2,2	—	2,7	1,5	7,3	1,1	0,05	2,3

пределяется между фракциями механического состава более равномерно, так же как и стабильный иод.

Для изучения скорости установления равновесия иода с почвой исследовали кинетику сорбции иода-131 из растворов цитратного буфера с различными рН черноземом выщелоченным, дерново-подзолистой и серой лесной почвами. Как видно из полученных данных (рис. 3), равновесные концентрации иода-131 в почве устанавливаются через двое суток в изученном интервале рН. Известно, что установление равновесия катионов Sr и Cs происходит за несколько часов [4]. Это различие в скорости установления равновесия можно объяснить специфической сорбцией иода органическим веществом почвы [6]. Максимальная сорбция иода-131 почвами происходит из растворов с рН 3; с увеличением рН от 3 до 7 степень сорбции иода почвами уменьшается от 2 до 5 раз в зависимости от типа почв. По сорбционной способности почв по отношению к иоду можно расположить в убывающий ряд: серая лесная > дерново-подзолистая \geq чернозем выщелоченный.

Исследование кинетики содержания иода-131 в слое почвы 0—20 см показывает, что со временем оно уменьшается, причем в аллювиально-слоистой супесчаной почве значительнее, чем в выщелоченном черноземе (рис. 4).

На луговом участке особенно существенные потери иода-131 наблюдаются в вариантах без полива в первую неделю опыта и составляют к

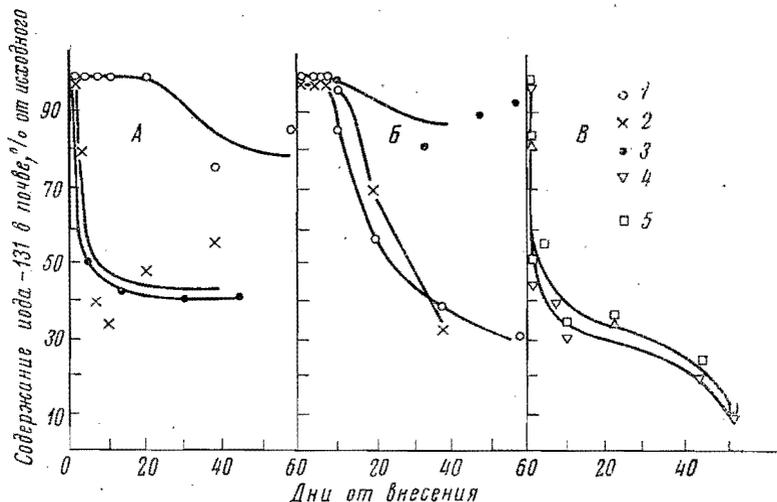


Рис. 4. Кинетика содержания иода-131 в слое почвы 0—20 см Чернозем выщелоченный: А — луг, Б — пашня; В — аллювиально-слоистая почва. 1 — с поливом; 2 — без полива, 1974 г.; 3 — то же, 1973 г., пашня с равномерным распределением в слое 0—10 см; 4 — с ограничением горизонтальной миграции; 5 — без ограничения

десятому дню 55—60%; в последующие дни содержание радионуклида остается практически постоянным. В вариантах с дополнительным увлажнением почвы потери иода наблюдаются лишь через 20 дней после нанесения радиоиода и к исходу 60 дней достигают 20%.

При нанесении радиоиода на поверхность пашни иод закрепляется более прочно и ощутимые потери его отмечены лишь спустя 10 дней; через 40—60 дней в почве остается в среднем 40% исходного количества иода. По-видимому, потери иода происходят в основном в поверхностном слое на границе раздела сред почва — воздух, что подтверждается данными опыта с равномерным распределением иода-131 в пахотном слое почвы (рис. 4, б), потери иода из которого за время опыта не превысили 20%.

На аллювиально-слоистой почве легкого механического состава с низким содержанием гумуса и малой емкостью поглощения наблюдаются наиболее интенсивные потери иода. Содержание его в почве к десятому дню опыта составляет 30—35%, а к исходу 50 дней — только 10% от исходного (рис. 4, в).

Обеднение верхних слоев почвы иодом-131, по нашему мнению, может быть объяснено образованием молекулярной формы или других летучих соединений иода и переходом их в приземный слой атмосферы. Это предположение подтверждается результатами измерения концентрации иода-131 в опытах 1973 г. в приземном слое воздуха на высоте 0,5—6,0 м над пахотным и луговым участками (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что концентрация иода-131 в воздухе на высоте 0,5—6,0 м практически остается постоянной в интервале от 3 до 18 дней после нанесения радионуклида на почву. В этом же интервале времени не наблюдается изменения содержания радионуклидов в почве (рис. 4, а), что, по-видимому, свидетельствует о достижении квазиравновесного со-

стояния в системе почва — атмосфера, при котором потери радиоиода в атмосферу из почвы невелики по сравнению с общим содержанием в почве и постоянны во времени.

Данные табл. 4 указывают также на то, что иод в атмосфере распределен равномерно между аэрозольной и газовой-паровой фракциями.

Таблица 4

Кинетика концентрации иода-131 в воздухе над луговым участком (почва—чернозем выщелоченный, плотность загрязнения 4,0 мкюри/м², $\sigma \leq \pm 20\%$)

Время после нанесения иода-131 на почву, сут.	Средняя концентрация иода-131 в воздухе на высотах 0,5—6,0 м, мкюри/м ³	Распределение иода по фракциям, %	
		аэрозольная	газово-паровая
3	310	49	51
7	430	45	55
18	300	65	35

Высокое содержание иода в аэрозольной фракции может быть объяснено, с одной стороны, подъемом тонкодисперсных частиц почвы турбулентными потоками, а с другой — вторичным осаждением молекулярного иода в результате конденсации, сорбции и других процессов на частицах аэрозоля.

Для оценки перехода иода из почвы в воздух был проведен эксперимент с прокачиванием фиксированного объема воздуха над загрязненной почвой, результаты которого представлены в табл. 5.

Таблица 5

Кинетика концентрации иода-131 в воздухе, прокачиваемом через установленный над почве купол, мкюри/м³, $\sigma \leq \pm 20\%$

Время после нанесения иода-131 на почву, сут.	Над луговым участком	Над пахотным участком	Время после нанесения иода-131 на почву, сут.	Над луговым участком	Над пахотным участком
7	560	5600	42	690	2000
18	540	1700	Плотность загрязнения почвы, мкюри/м ²		4,0
					5,4

На поверхность луговой и пахотной черноземной почвы устанавливали купол с площадью основания 0,24 м², свободным объемом 36 л, через который прокачивали 4—6 м³ чистого воздуха. Конструкция купола и устройств для пробоотбора воздуха позволяли изменять линейную скорость прокачиваемого воздуха в пределах 0,1—0,2 м/сек. Иод улавливали пропусканием воздуха через колонки с активированным углем.

Следует отметить, что при прочих равных условиях концентрация иода-131 в воздухе над пахотным участком существенно (в 3—8 раз) выше, чем над луговым. Это, вероятно, можно объяснить повышенной порозностью почвы на пахотном участке по сравнению с более плотной почвой лугового участка. О летучести иода-131 из почвы свидетельствуют также данные лабораторных экспериментов, которые проводили с черноземом выщелоченным в чашках Петри при толщине слоя 1—1,5 см и влажности 20% в вариантах с поверхностным загрязнением и перемешиванием иода в слое почвы. Эти опыты проведены в 5-кратной повторности. После внесения радионуклида почву выдерживали в течение

2 часов на открытом воздухе. Измерение содержания иода-131 в чашках показало, что 2-часовая экспозиция на воздухе приводит к снижению концентрации радиоиода в почве на 30—40% как в вариантах с поверхностным нанесением нуклида, так и в вариантах с перемешиванием. При экспозиции тех же проб почвы на воздухе через сутки после внесения радионуклида и в последующие дни (до 15 суток) дальнейшего снижения содержания иода-131 в почве не обнаружено.

В литературе имеются весьма ограниченные данные о летучести иода из почв. Так, имеются сведения о том, что переход иода из почвы в атмосферу не происходит в значительных количествах из-за интенсивного связывания молекулярной формы иода компонентами почв, в первую очередь гуминовыми кислотами [6].

Полученные нами данные находятся в противоречии с этим выводом. Указанные противоречия могут быть обусловлены различными условиями эксперимента. Так, и в наших опытах в вариантах с увлажнением почв после загрязнения радиоидом и равномерным перемешиванием в пахотном слое потери были незначительны. Для более детального разрешения этих вопросов необходимы дальнейшие исследования.

Выводы

1. Показано, что иод интенсивно мигрирует по вертикальному профилю почв. Так, через 10 дней опыта 15—30% исходного количества иода обнаружено в слое 3—6 см.

2. Содержание иода в почве уменьшается во времени: через 60 дней в слое 0—20 см выщелоченного чернозема остается 50% исходного количества и 10% — в аллювиально-слоистой почве. С увеличением времени контакта возрастает прочность связи иода с почвой.

3. Десорбция иода из почвы увеличивается с повышением pH растворов пропорционально извлечению органического вещества из почвы. Сорбционная способность почв к иоду уменьшается с повышением pH цитратного буферного раствора. Равновесная концентрация иода в почве устанавливается через двое суток.

4. Определены кажущиеся коэффициенты диффузии иода-131 в почве. Максимальные их значения наблюдаются в первые дни опыта и за 20 дней уменьшаются примерно на два порядка. В последующем величина кажущегося коэффициента диффузии остается практически постоянной независимо от типа почв, их влажности и плотности и составляет $\sim 2 \cdot 10^{-6}$ см²/сек.

5. Установлено, что иод интенсивно переходит из почвы в атмосферу. Концентрация нуклида в воздухе на высоте 0,5—6,0 м в условиях опыта оставалась постоянной в интервале от 3 до 18 дней после загрязнения.

Литература

1. Буркат С. Е. Гигиеническое значение адсорбции иода гуминовыми кислотами. Гигиена и санитария, 1965, № 1.
2. Поляков Ю. А. Радиозкология и дезактивация почв. М., Атомиздат, 1970.
3. Проскуракова Г. Ф. Кинетический роданидно-нитратный метод определения микроколичеств иода в почве. Агрохимия, 1966, № III.
4. Прохоров В. М., Чай Дянь-Ин. Зависимость скорости диффузии иона хлора в почве от влажности для двух фракций различного размера. В сб.: Радиоактивные изотопы в почвах и растениях, вып. 18. Л., 1969.
5. Прохоров В. М. и др. Математическое моделирование вертикальной миграции радионуклидов в почвах. Почвоведение, 1973, № 5.
6. Селезнев Ю. М. Некоторые аспекты поведения иода в почвах. Автореф. дис., Изд. МГУ, 1971.

BEHAVIOUR OF IODINE IN SOILS

In field and laboratory experiments with the application of iodine-131 into a meadow and a ploughed soils a rapid vertical migration of iodine in the profile has been found at the same time the apparent diffusion coefficients decreased from 10^{-3} cm^2/sec in the initial period up to a constant level of $2,20^{-6}$ cm^2/sec at the end of three weeks. In course of time the bonding strength of iodine increased. At the initial period an intensive transition of iodine from soil into atmosphere was observed.
