

УДК 631.41:551.578
© 1998

ВЛИЯНИЕ ФЕРРОЦИАНИДОВ МЕТАЛЛОВ НА ПОСТУПЛЕНИЕ ^{137}Cs В СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫЕ РАСТЕНИЯ

Г.Н. Романов, Д.А. Спирин, В.В. Мартюшов, В.В. Базылев
Россия, г. Озерск, ПО «Маяк»

В.П. Медведев
Россия, г. Озерск, Озерский технологический институт МИФИ

В условиях модельных вегетационных и полевых опытов изучена возможность использования ферроцианидов металлов с целью уменьшения подвижности ^{137}Cs в звене почва-растение.

Установлено, что для практических целей доза ферроцианида калия должна составлять 100 г/м^2 , позволяющая существенно снизить степень десорбции ^{137}Cs из почв, уменьшить в них содержание подвижных форм и накопление радионуклида различными сельскохозяйственными растениями.

Снижение размеров накопления радионуклидов, в частности ^{137}Cs , сельскохозяйственными растениями является в настоящий момент весьма актуальной задачей [1–4]. Известно, что подвижность радионуклидов в звене почва-растение зависит не только от природы радионуклида, агротехнических и агрохимических мероприятий, но и от химико-мелиоративных приемов, заключающихся в использовании различных природных минералов, химических реагентов и веществ [2, 3, 5–7]. Одними из наиболее перспективных химических соединений, являющихся высокоспецифичными сорбентами по отношению к ^{137}Cs , выступают смешанные ферроцианиды железа-калия, никеля-калия и другие [8]. Эти соединения представляют собой довольно обширный класс координационных соединений [9]. Из всего ряда тяжелых щелочных металлов цезий обладает наибольшей способностью к внедрению в ферроцианидную решетку и поэтому легко вытесняет часть тяжелых металлов, а также натрий и калий из ферроциани-

дов и их смешанных солей. В результате образуется соединение, обладающее низкой растворимостью [10].

Накопленный опыт использования ферроцианидов в сельском хозяйстве, например, при борьбе с хлорозом растений, показывает, что благоприятное воздействие оказывают лишь сравнительно невысокие концентрации ферроцианидов. При увеличении используемых концентраций развитие растений затормаживается [10].

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Основной целью наших исследований являлась необходимость оценки влияния ферроцианидов металлов на подвижность ^{137}Cs в звене почва-растения.

В условиях модельных экспериментов проводили сравнительное изучение влияния различных доз ферроцианида калия на десорбцию ^{137}Cs из почв 1 М раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. В серии вегетационных опытов оценивали влия-

Таблица 1

 Зависимость десорбции ^{137}Cs из искусственно загрязненных почв 1 М раствором $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ от состава реагента

Вариант	Доза реагента, г/кг	Время контакта реагента с почвой, сут	Степень десорбции	
			%	% к контролю
Серая лесная почва				
1. Контроль (без внесения)	—	—	40	100
2. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0,014	1	17	42
3. $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	0,118	1	8	21
Дерново-подзолистая почва				
1. Контроль (без внесения)	—	—	42	100
2. $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	0,014	1	20	41
3. $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n \text{H}_2\text{O}$	0,118	1	10	24

$n=5$, $m \leq 30\%$, $P=0,95$

ние ферроцианидов на подвижность ^{137}Cs в системе почва-растения в зависимости от вида ферроцианидов металлов, используемой дозы и времени контакта ферроцианидов с почвой. В условиях двухлетних полевых опытов проводилась оценка влияния ферроцианида калия на свойства почв, поступление ^{137}Cs в различные группы сельскохозяйственных растений в условиях разных типов почв и уровней их загрязнения ^{137}Cs .

Схемы и условия проведения экспериментов приводятся в тексте по мере обсуждения результатов.

Для модельных и вегетационных опытов использовали как искусственно загрязненные ^{137}Cs почвы, так и почвы, наиболее характерные для зоны аварии на ЧАЭС и Восточно-Уральского радиоактивного следа [11]. Полевые опыты проводили на территории ВУРСА на участках, характеризующихся разной плотностью загрязнения ^{137}Cs : на серой лесной тяжелосуглинистой почве (опыт-1) и на выщелоченном черноземе среднесуглинистого механического состава (опыт-2). Плотность загрязнения составила 100 и 4 Ки/км² соответ-

ственно.

В работе применяли метод последовательных вытяжек с использованием для извлечения цезия дистиллированной воды (H_2O дист.), 1 М раствора уксуснокислого аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) при $\text{pH}=6,8$ и 1 М раствора соляной кислоты (HCl) при соотношении твердой и жидкой фазы 1:5. При определении степени десорбции применяли 1 М раствор уксуснокислого аммония [7].

Определение валового содержания ^{137}Cs в почвах, вытяжках и растениях проводили гамма-спектрометрическим методом [12]. Чувствительность определения цезия составила 2 Бк на пробу.

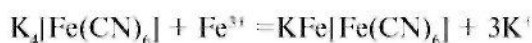
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Ниже приводятся результаты исследований, проведенных в условиях серии модельных и вегетационных опытов, задачами которых являлась оценка возможности снижения подвижности ^{137}Cs путем обработки почв водными растворами разных ферроцианидов. В этой серии исследований использовали фер-

роцианиды металлов марки "ЧДА", дерново-подзолистые почвы, загрязненные в результате аварии на ЧАЭС, и серые лесные почвы, загрязненные в результате аварийных ситуаций на ПО "Маяк", а также искусственно загрязненные почвы раствором азотнокислого ^{137}Cs .

Следует отметить, что высокая степень десорбции цезия из искусственно загрязненных почв, не обработанных ферроцианидом, объясняется малым периодом (5 суток) времени с момента внесения радионуклида в почву до внесения реагентов (табл.1).

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что влияние ферроцианидов на снижение степени десорбции из дерново-подзолистых и серых лесных почв одинаково. Действие растворимого в воде ферроцианида калия объясняется, очевидно, тем, что при более длительном контакте его с почвами, в последних, в результате химической реакции с "почвенным" железом, образуется высокоспецифичный по отношению к цезию ферроцианид железа-калия:



^{137}Cs , находящийся в почвах, вытесняя часть калия из ферроцианида, образует ферроцианид железа-цезия $\text{CsFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, обладающий более низкой растворимостью и, следовательно, обуславливающий меньшую подвижность цезия.

Известно, что со временем подвижность ^{137}Cs в почвах уменьшается [3]. Поэтому определенный интерес представляло оценить влияние ферроцианида на подвижность ^{137}Cs в дерново-подзолистых почвах, загрязненных в отдаленный период. Исследования показали, что действие ферроцианида калия остается эффективным на почвах, загрязненных более 6 лет назад. Так, снижение величины степени десорбции ^{137}Cs из дерново-подзолистой почвы ацетатом аммония под воздействием внесения разных доз ферроцианида калия достигает 12 раз (рис. 1).

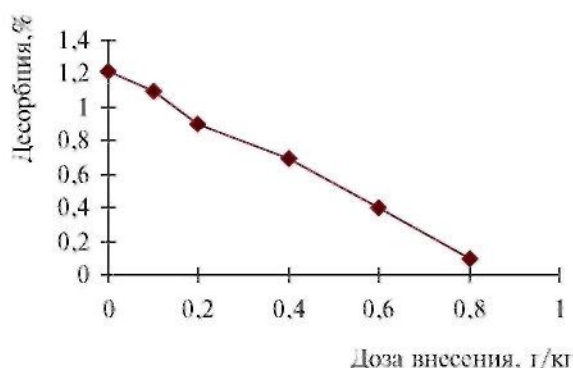


Рис. 1. Зависимость десорбции ^{137}Cs ацетатом аммония из почвы от дозы ферроцианида калия

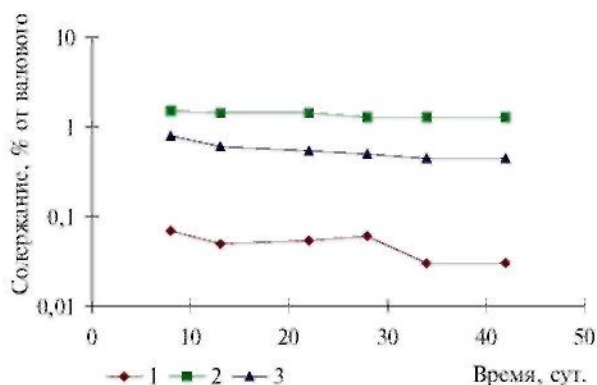


Рис. 2. Зависимость содержания форм ^{137}Cs в почве от времени контакта с ферроцианидом калия

Формы: 1 – водно-растворимые (H_2O дист.);
2 – обменные (1 М р-р $\text{CH}_3\text{COONH}_4$);
3 – кислотно-растворимые (1 М р-р HCl).

Установлено, что наибольшее действие на уменьшение подвижности цезия в почве, загрязненной в результате аварии на ЧАЭС, после внесения ферроцианида в дозе 0,8 г/кг наблюдается после 28 суток (Рис. 2).

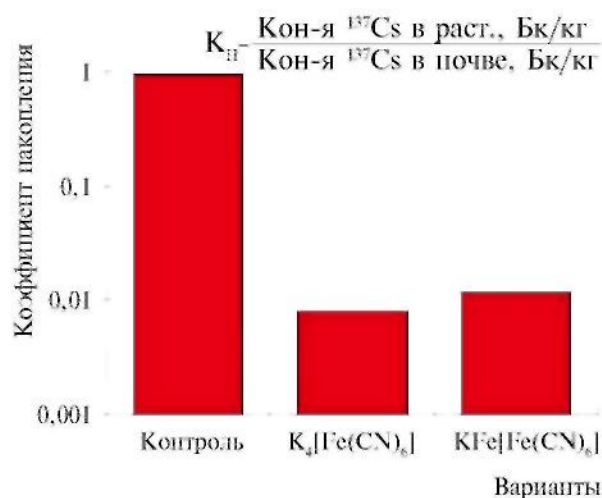


Рис. 3. Влияние ферроцианидов металлов на накопление ¹³⁷Cs из почвы 28-дневными проростками овса

Так, за указанный период содержание в почве воднорастворимых, ацетатно-растворимых (обменных) и кислотно-растворимых форм ¹³⁷Cs уменьшается в зависимости от времени взаимодействия ферроцианида калия с почвой в 1,2–2,5; 1,8–2,6; 6–21 раз соответственно.

Уменьшение подвижности ¹³⁷Cs в дерново-подзолистой почве при использовании ферроцианида калия в дозе 0,8 г/кг сопровождается заметным (в 30–120 раз) снижением размеров накопления радионуклида растениями (рис.3).

Таким образом, использование ферроцианидов в условиях модельных и вегетационных опытов в дозе 0,8 г/кг почвы уменьшает в последней в 1,2–21 раз содержание разных форм ¹³⁷Cs и в 30–120 раз накопление радионуклида в проростках овса. При этом внесение ферроцианида калия является более предпочтительным по сравнению с внесением ферроцианида железа-калия.

На следующем этапе вегетационных исследований испытывался технический (неочищенный) ферроцианид калия, который встречается наиболее часто и характеризуется щелочной реакцией и высоким содержанием соды и солей хлора. Результаты вегетационных опытов показаны в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при использовании технического ферроцианида калия, по сравнению с ферроцианидом марки “ЧДА”, не удается получить столь же значительного снижения поступления цезия в растения. При этом зависимость уменьшения коэффициента накоп-

Таблица 2

Влияние технического ферроцианида калия на урожай и накопление ¹³⁷Cs в растениях овса

Вариант	Доза внесения, г/кг	Высота растений, см		Масса растений, г/сосуд	Коэффициент накопления, $n \cdot 10^{-3}$
		кушение	образов. метелки		
Контроль (без внесения)	–	22	24	158	16
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,17	23,1	24,5	152	6
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,25	20,2	24,0	144	3
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,33	20,1	23,6	132	8
$K_4[Fe(CN)_6]$	0,67	19	23,9	120	6

n=4, m≤30%, P=0,95

Таблица 3

Влияние технического ферроцианида калия на агрохимические показатели почв

Вариант	Доза внесения, ^{*)} г/м ²	Плотный остаток, %	рН водн.	Анионы, мг-экв/100 г		Элементы питания, мг/100 г		
				Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	P ₂ O ₅	N лг	K ₂ O
Вегетационный опыт, выщелоченный чернозем:								
Контроль (без внесения)	—	0,06	6,7	0,56	0,23	16,5	6,6	10
K ₄ [Fe(CN) ₆]	0,17	0,07	6,8	0,56	0,26	16,5	7,3	12
K ₄ [Fe(CN) ₆]	0,25	0,07	6,8	0,6	0,28	18,5	7,4	15
K ₄ [Fe(CN) ₆]	3,3	0,08	6,8	0,6	0,33	20,5	7,4	15
K ₄ [Fe(CN) ₆]	6,7	0,09	6,9	0,66	0,38	21,5	7,4	19
Полевой опыт-1, серая лесная почва:								
Контроль (без внесения)	—	0,08	6,5	0,58	0,16	8,0	4,9	4,4
K ₄ [Fe(CN) ₆]	100	0,11	6,5	0,76	0,23	12	5,5	8,3
K ₄ [Fe(CN) ₆]	200	0,14	6,6	0,8	0,28	15	6,2	19
Полевой опыт-2, выщелоченный чернозем:								
Контроль (без внесения)	—	0,14	6,4	0,56	0,13	14	6,4	19
K ₄ [Fe(CN) ₆]	200	0,17	6,5	0,99	0,23	18	9,1	29
Ферроцианид калия (технический):								
K ₄ [Fe(CN) ₆]	—	76	8,7	4,5	1,8	45	190	25000

n=3, m≤30%, P=0,95

*) — Для вегетационного опыта доза внесения показана в г/кг почвы.

ления с увеличением вносимой дозы ферроцианида отсутствует, хотя его величина на вариантах в 2–5 раз ниже, чем на контроле.

Установлено, что использование технического ферроцианида повлекло за собой снижение массы урожая растений овса (на 10–30%) в зависимости от дозы ферроцианида калия за счет уменьшения толщины стебля и жухлости растений. Это, вероятно, связано с некоторым ухудшением солевого режима почвы за счет содержащихся в ферроцианиде макропримесей (табл. 3). Кроме того, наиболее веро-

ятной причиной снижения урожайности выступает блокирование цианистой группой ферроцианидов окислительно-восстановительных ферментов, катализирующих процессы аэробного дыхания, что ведет к подавлению роста и развития растений, а в соответствующих количествах приводит к гибели последних [13].

Результаты двухлетних полевых опытов, проведенных в условиях почв ВУРСа, загрязненных ¹³⁷Cs более 30 лет назад, полностью подтвердили данные модельных и вегетационных исследований (табл.3, 4).

Таблица 4

Влияние технического ферроцианида калия на урожай различных сельскохозяйственных культур и накопление в них ¹³⁷Cs

Вариант	Доза внесения, г/м ²	Высота растений, % к контролю				Урожай биологической массы, % к контролю				Коэффициент накопления			
		овес	подсол- нечник	куку- руза	ест. травы	овес	подсол- нечник	куку- руза	ест. травы	овес	подсол- нечник	куку- руза	ест. травы
Опыт-1, серая лесная почва:													
Контроль (без внесения)	–	100	–	100	100	100	–	100	100	0,24	–	0,23	0,16
K ₄ [Fe(CN) ₆]	100	118/110	–	111/110	87/121	135/109	–	111/106	86/118	0,06	–	0,15	0,005
K ₄ [Fe(CN) ₆]	200	72/98	–	32/99	130/116	42/96	–	28/98	110/104	0,05	–	0,13	0,09
Опыт-2, выщелоченный чернозем:													
Контроль (без внесения)	–	100	100	–	–	100	100	–	–	0,21	0,19	–	–
K ₄ [Fe(CN) ₆]	200	38/97	77/97	–	–	30/58	65/76	–	–	0,12	0,13	–	–

n=3, m≤30%, P=0,95

Примечание: 1. В числителе – действие (1 год), в знаменателе – последствие (2-й год).
2. Прочерк – растения не высевались.

Так, внесение технического ферроцианида калия под весеннюю вспашку в виде порошка за две недели до посева в дозах 100 и 200 г/м² повлекло за собой, наряду с заметным улучшением питательного режима почв, увеличение величины плотного остатка за счет солей хлора и карбонатов на 20–80% в зависимости от вносимой дозы.

Установлено, что внесение ферроцианида в дозе 100 г/м² в условиях полевого опыта в год внесения на 10–20% увеличивает высоту растений и урожай биологической массы, за исключением варианта на естественных травах, где величина массы урожая была на 13% ниже контрольной. На второй год на вариантах с внесением ферроцианида в дозе 100 г/м² все показатели урожая для всех растений, как правило, на 6–20% выше, чем на контроле.

Использование ферроцианида в дозе 200 г/м² в год внесения снизило показатели урожая сельскохозяйственных культур на 20–

70% в зависимости от почв и вида растений. На второй год после внесения на этом варианте в условиях серых лесных почв отмечено выравнивание показателей урожая опытных культур до контрольного уровня. На выщелоченном черноземе при равной с контрольными высоте растений урожайность по-прежнему оставалась невысокой и составила 58–76% от контрольной.

Вышесказанное не относится к вариантам с посевом естественных трав, на которых в условиях серых лесных почв последствие дозы ферроцианида, равной 200 г/м², оставалось довольно высоким и превышало биометрические показатели растений, полученных на контроле.

Таким образом, внесение технического ферроцианида калия в зависимости от используемой дозы, культуры и типа почвы вызывает неоднозначную реакцию сельскохозяйственных культур. Можно только с уверенностью

утверждать, что в рамках рассматриваемых показателей и используемых доз предпочтительным является внесение ферроцианида в количестве 100 г/м².

Следует отметить, что внесение ферроцианида калия в условиях двухлетних полевых опытов в 1,5–5 раз (как в год внесения, так и во второй год) в зависимости от типа почвы, используемой дозы и культуры уменьшает поступление ¹³⁷Cs в растения. При этом с увеличением дозы коэффициент накопления цезия уменьшается.

Приведенные результаты позволяют заключить, что несмотря на отрицательное влияние полной дозы ферроцианида (200 г/м²) на урожай различных сельскохозяйственных культур, применение его является, по всей вероятности, одним из возможных химических способов снижения размеров поступления ¹³⁷Cs в растения. И если наиболее эффективная доза внесения ферроцианида калия, рассчитанная по наибольшей величине десорбции, составляет 0,8 г/кг почвы, что для почв ВУРСа соответствует величине примерно 200–240 г/м², то наиболее приемлемая доза, учитывающая реакцию большинства сельскохозяйственных растений по показателям урожая и накоплению ¹³⁷Cs, должна быть снижена и составлять 100 г/м².

ВЫВОДЫ

1. В модельных и вегетационных исследованиях установлено, что внесение ферроцианида калия и железа-калия в почвы, загрязненные ¹³⁷Cs, до 12 раз уменьшает степень десорбции ацетатом аммония ¹³⁷Cs из дерново-подзолистых почв, в 1,2–21 раз снижает содержание водно-растворимых, обменных и кислотно-растворимых форм радионуклида в почвах и в 30–120 раз уменьшает накопление его в растениях.

2. Период, после которого в почвах наблюдается наибольшее действие ферроцианида калия по отношению снижения подвижности ¹³⁷Cs в звене почва-растения, равен 28 сут.

3. Внесение технического ферроцианида

калия в зависимости от типа почвы и используемой дозы вызывает неоднозначную реакцию сельскохозяйственных растений. Наиболее приемлемым количеством внесения ферроцианида является доза 100 г/м².

4. Внесение ферроцианида калия в почвы в условиях двухлетних полевых опытов в 2–5 раз в зависимости от типа почвы, используемой дозы и культуры уменьшает накопление ¹³⁷Cs в сельскохозяйственных растениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мартюшов В.В., Базылев В.В., Февралева Л.Т. и др. Поведение ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs в почвах. Третья Всесоюзная конференция по сельскохозяйственной радиологии. Тезисы докладов. Т. 4. — Обнинск, 1990, С.28.
2. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. — М.: Атомиздат. — 1974. — 215 с.
3. Павлоцкая Ф.И. Миграция трансурановых нуклидов в окружающей среде и их биологическое действие. //Итоги науки и техники. М.: Наука. — 1983. — № 2. — С. 93–126.
4. Тепляков И.Г. Способы локализации радиоактивных веществ на сельскохозяйственных угодьях. Третья Всесоюзная конференция по сельскохозяйственной радиологии. Тезисы докладов. Т.4. — Обнинск. — 1990. — С.29–30.
5. Александрова Л.Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. — Л.: Наука. — 1980. — 288 с.
6. Базылев В.В., Медведев В.П., Мартюшов В.В. К вопросу о фиксации ¹³⁷Cs в почвах. Третья Всесоюзная конференция по сельскохозяйственной радиологии. Тезисы докладов. Т.4. — Обнинск. — 1990. — С.28
7. Медведев В.П., Романов Г.Н., Емельянов Н.М. О фиксации ¹³⁷Cs в почвах и минералах. Теория и практика селективного концентрирования при элементном и радиохимическом анализе объектов окружающей среды. Тезисы докладов. — Свердловск. — 1989. — С.5.
8. Бетенков Н.Д., Губанова А.М., Егоров Ю.В. и др. Тонкопленочные неорганические

сорбенты и перспективы их применения в радиохимии. — Радиохимия. — 1976. — Т.18. — №4. — С.622–629.

9. Перельман Ф.М. Ru и Cs. Изд. 2-е, доп. и перераб. — М.: Изд-во АН СССР. — 1960. — 140 с.

10. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др. Химия ферроцианидов. — М.: Наука, — 1971, — 320 с.

11. Серeda Г.Л., Шулепко З.С. Сборник методик по определению радиоактивности окру-

жающей среды. Методики радиохимического анализа. — М.: — 1966, — 51 с.

12. Романов Г.Н., Мартюшов В.В., Смирнов Е.Г., Филатова Е.В. Ландшафтно-геохимические аспекты почвенного покрова Восточно-Уральского радиоактивного следа. //Геохимия, 1993. №7. С.955–962.

13. Плешков Б.П. Биохимия сельскохозяйственных растений. Изд. 2-е, доп. и перераб. Под ред. В.М.Клечковского. — М: Колос. — 1969. — 407 с.