

УДК 631.416.9+631.482.1(631.487)

АКТИНИДЫ В ПОЧВЕННОЙ ХРОНОПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ ПОЙМЫ РЕКИ АМУР

© 2025 г. А. В. Мартынов

*Институт геологии и природопользования ДВО РАН,
пер. Релочный, 1, Благовещенск, 675000 Россия*

e-mail: lexxm@ascnet.ru

Поступила в редакцию 06.03.2024 г.

После доработки 05.06.2024 г.

Принята к публикации 13.09.2024 г.

Впервые на территории Дальнего Востока России проведено исследование по оценке скорости накопления валовой и подвижной форм актинидов (U и Th) в почвенной хронопоследовательности возрастом 5000 лет, заложенной в пределах поймы среднего течения р. Амур. С помощью регрессионных моделей охарактеризованы взаимосвязи между актинидами и свойствами аллювиальных и остаточных почв. Установлено, что в ходе эволюции почв содержание валовой формы актинидов в почвах автоморфного ряда увеличилось для U с 1 до 2 мг/кг, для Th с 4 до 10 мг/кг. В почвах гидроморфного ряда за меньший промежуток времени (2600 лет) увеличение составило для U с 1 до 3 мг/кг, для Th с 4 до 12 мг/кг. Содержание подвижной формы U в автоморфных и гидроморфных почвах увеличилось в среднем с 0.1 до 0.4 мг/кг, для Th с 0.02 до 0.2 мг/кг. В автоморфных почвах аккумуляция U наблюдается пока действует поемный режим, Th продолжает накапливаться даже после выхода поймы из зоны затопления. В гидроморфных почвах аккумуляция актинидов продолжается на всем хронологическом диапазоне. Полученные результаты показывают, что основными почвенными свойствами, определяющими аккумуляцию актинидами в почвах, являются содержание глинистых минералов и оксидов железа. Поступление актинидов в почвы поймы р. Амур осуществляется преимущественно за счет выветривания меланократовых минералов гранитоидов в составе аллювия. На мобилизацию актинидов влияют pH в автоморфных почвах и Eh в гидроморфных почвах.

Ключевые слова: уран, торий, почвенная хронопоследовательность, аллювиальные почвы, р. Амур, глинистые минералы, эволюция почв

DOI: 10.31857/S0016752525010056, EDN: GPYBOL

ВВЕДЕНИЕ

Уран, торий и продукты их распада являются радионуклидами, которые представляют потенциальный риск для здоровья человека из-за испускания ионизирующего излучения, а также из-за их токсичности, как тяжелых металлов. В большинстве случаев содержание актинидов в горных породах и почвах не представляет опасности для здоровья человека или окружающей среды (Elies, Lee, 2002). Но есть районы с относительно высокими естественными концентрациями U и Th из-за состава слагающих их горных пород. Также за последние несколько лет в окружающей среде существенно возросла доля U и Th антропогенного происхождения, связанная с разработкой месторождений металлов и фосфатов, внесением фосфорных удобрений, работой теплоэлектростанций, развитием атомной промышленности (Smedley et al., 2006; Asylbaev et al., 2017).

Большая часть радиоактивности в земной среде, будь то природная или созданная человеком, связана с компонентами почвы. Почва обладает способностью концентрировать природные радионуклиды, при этом поглощательная емкость зависит от ее физико-химических параметров и особенностей выветривания (Baeza et al., 1995). В свою очередь избыток U и Th в почве может привести к неблагоприятным химическим и радиологическим рискам для экосистем и, в конечном счете, для здоровья человека (Sarhou et al., 2020).

Поскольку фундаментальные качества почв определяются исходным составом материнской породы и биоклиматическими особенностями процессов выветривания исходная концентрация актинидов в почвах может быть чрезвычайно изменчива. Дальнейшее формирование и развитие почв под влиянием зональных и азональных почвообразующих

факторов приводит к изменению подвижности актинидов. В результате даже при схожем валовом содержании в различных почвах уровень опасности от повышенного содержания актинидов может быть несопоставим. Неслучайно в последние годы повышенное внимание уделяется как содержанию и распределению радионуклидов в почвах, так и их взаимодействию с почвенными компонентами (Rachkova et al., 2010; Patel et al., 2023; Cui et al., 2023).

Во множестве исследований изучались взаимоотношения между U и Th с различными почвенными параметрами, такими как реакция среды почвенного раствора, содержание органического вещества, гранулометрический состав, окислительно-восстановительный потенциал, порозность, микробиологическая активность, содержание оксидов железа и фосфора и др. (Manoj et al., 2020; Taboada et al., 2006; Rachkova, et al., 2010). Но фактически отсутствуют сведения о влиянии на концентрацию актинидов в почве такого фактора, как возраст почв. Все факторы почвообразования (климат, рельеф, биота, гидрологический режим) и, как следствие, все почвенные свойства изменяются с течением времени. И для многих макро и микроэлементов уже установлена прямая функциональная зависимость их содержания от возраста почв (Graf et al, 2007; Zhang et al., 2016; Martin-Garcia et al., 2016). Поэтому первичной целью данного исследования было определить изменение содержания и распределения U и Th в ходе эволюции аллювиальных почв.

Чаще всего для оценки возрастных изменений используют метод хронопоследовательностей. При этом методе время заменяется на пространство, а все почвообразующие факторы остаются постоянными в максимально возможной степени (Walker et al., 2010). Не во всех почвах возможно построение хронопоследовательности. Педологическая историческая летопись часто является неполной и неоднозначной, поэтому изменения в почвах трудно реконструировать. А для хронопоследовательности необходимо, чтобы в почвах в идентифицированной последовательности четко проявлялись стадии одного или нескольких педогенетических процессов. Зачастую это возможно только на молодых или контрастных геоморфологических поверхностях, и данному требованию оптимально соответствуют аллювиальные почвы (Huggett, 1998), являющиеся наиболее важными географическими континуумами на Земле (Bailey, 1995).

Проведение любых исследований в аллювиальных почвах значительно осложнено долгосрочной и сезонной динамикой речных процессов, специфическим микроклиматом и гидрологической взаимосвязью между всеми абиотическими и биотическими элементами, формирующими пойменный ландшафт. В результате условия формирования аллювиальных почв с течением времени могут существенно изменяться, обуславливая стратификацию

почв и значительную вариативность их физических и химических параметров (Kawalko et al., 2021), создавая для каждой речной сети неповторимую и индивидуальную совокупность взаимосвязанных переменных, формирующих почвенный покров поймы. Как следствие, невозможно изучать поведение макро и микроэлементов в таких почвах в отрыве от свойств самих почв, без характеристики их внутренних и внешних взаимосвязей. Поэтому вторичной целью данной работы было изучение взаимоотношений между содержанием актинидов и почвенными свойствами.

В качестве объекта были выбраны аллювиальные почвы поймы среднего течения р. Амур, одной из крупнейших рек мира, в бассейне которой сосредоточены большая часть из 5.7 млн га пойменных земель Дальнего Востока России (Бойнов, 1984). Дополнительную актуальность данной работе придает первичность подобных исследований для данного региона. Так как имеющиеся исследования затрагивают только нарушенные и загрязненные почвы, а не естественные, или же не учитывают влияние почвенных свойств и процессов почвообразования (Павлова и др., 2015; Радомская и др., 2017; Сорокина, Зарубина, 2013).

ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили в пределах поймы среднего течения р. Амур, перед устьем р. Буря в южной части Зейско-Буреинской равнины (рис. 1). Пойма сформирована в пределах русла, относящегося к широкопойменному типу. В пределах поймы, шириной до 10 км, выделяются 3 высотных уровня: прирусловая пойма с высотой рельефа 2–4 м относительно условного уреза воды в р. Амур и шириной до 2 км; центральная пойма с высотой рельефа 4–8 м и шириной 4–5 км; притеррасная пойма с высотой пойменного рельефа 6–8 м, плавно переходящая в разрушенную склоновыми процессами первую надпойменную террасу. Почвы диагностировали и классифицировали по “Классификации и диагностике почв России” (2004) и WRB (2014). Были выделены аллювиальные серогумусовые почвы “Umbric Fluvisols”, аллювиальные перегнойно-глеевые почвы “Gleyic Mollic Fluvisols” и аллювиальные слоистые почвы “Protic Fluvisols”. На возвышенных участках поймы интразональные процессы практически не участвуют в почвообразующих процессах, поэтому получили распространение остаточно-аллювиальные почвы — брунеземы остаточно-аллювиальные “Fluvisols Cambisols”. Брунеземы или бурые-луговые почвы отсутствуют в “Классификации и диагностике почв России” и выделяются преимущественно в классификациях дальневосточных почв (Ознобихин и др., 1994). Отдельно рассматривались автоморфная почвенная хронопоследовательность (АПХ) и гидроморфная почвенная хронопоследовательность (ГПХ). Для это-

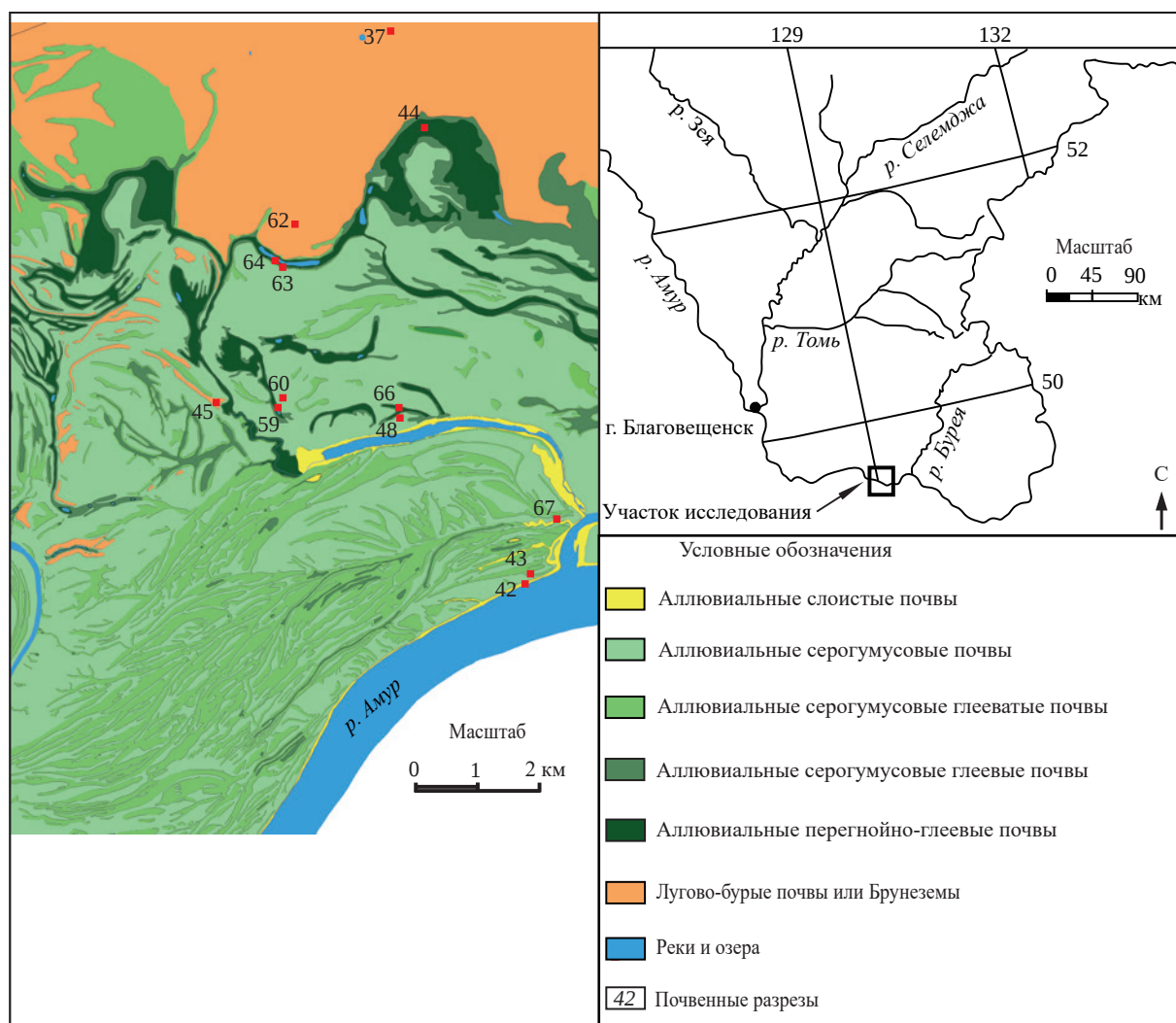


Рис. 1. Схема расположения и почвенная карта участка исследований.

го из заложенных в ходе изучения почвенного покрова данной территории 32 почвенных разреза, были выбраны те, где четко прослеживались эволюционные морфологические изменения. В качестве исходного состояния выбрана аллювиальная слоистая почва, сформированная в пределах бечевника и минимально затронутая педогенетическими процессами. Автоморфный ряд представлен восемью почвенными разрезами, заложенными на пойменных возвышенностях по всей длине поймы с учетом морфологических особенностей, показывающих усиление зональных признаков почвообразования. Аналогично были заложены четыре почвенных разреза в пойменных понижениях, но акцент сделан на морфологических признаках, указывающих на усиление признаков глеевых процессов. Отбор проб на геохимические исследования и анализ физических и химических свойств почв осуществлялся по генетическим горизонтам. Образцы на возраст и минералогию отбирали из верхней части почвообразующего горизонта. Выбор горизонта обусловлен строением аллювиальных почв, где в соответствии с “Классификацией и диагности-

кой почв России” (2004), почвообразующий горизонт расположен под гумусово-аккумулятивным горизонтом. В органических горизонтах постоянно синтезируется новый углерод, что не дает возможности определить возраст горизонта. Отбор проб из подстилающего горизонта ведет к завышению возраста почв.

Свойства аллювиальных почв определяли в Аналитическом центре минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН. Были определены: гранулометрический состав пипеточным методом; органическое вещество — методом мокрого озонирования по Тюрину в модификации ЦИНАО; pH_{KCl} — потенциометрическим методом; обменные катионы Ca^{+2} и Mg^{+2} — полным вытеснением по К. К. Гедройцу; катионы H^{+} и Al^{+3} — по А. В. Соколову; подвижные формы фосфора и обменные формы калия в $0.2HCl$ — по Н. А. Качинскому, обменный марганец в формальдоксиде и обменное железо с о-фенантролином; аморфные формы железа и алюминия в вытяжке Тамма (Новицкий и др., 2009). Для представления о физико-химических и химических свойствах почв поймы р. Амур, во-

влеченных в исследование, в табл. 1 приведены примеры.

Актиниды определяли методом масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой в Приморском центре локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН. Для определения валовых содержаний элементов для разложения исследуемых образцов и перевода их в раствор применяли метод открытого кислотного разложения в смеси кислот HF , HNO_3 , HClO_4 в отношении 2.5:1:0.5. Для извлечения подвижных форм элементов использован ацетатно-аммонийный буфер с pH 4.8. Анализ на широкий спектр элементов выполнен на квадрупольном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7700x (Agilent Technologies, Япония). Использование данного метода позволяет определять актиниды с точностью до 10^{-12} г/г, а требуемый динамический диапазон измерений может составлять 10^{-6} – 10^{-8} (Каменев и др., 1996). Подвижные формы определялись не во всех почвенных разрезах, поэтому их динамика во времени занимает более узкий хронологический период.

Возраст почв определяли радиоуглеродным методом в ЦКП “Лаборатория радиоуглеродного датирования и электронной микроскопии” при Институте географии РАН. Из десяти отправленных образцов, датирующую фракцию углерода в необходимом количестве извлекли только в шести. Возраст остальных почв был определен условно за счет соотношения морфологических особенностей и топографии с почвами, чей возраст был установлен.

Минералогический состав фракции <25 мкм определяли в лаборатории минералогии и микроморфологии почв Почвенного института им. В.В. Докучаева. Выделение фракций ила (<1 мкм), тонкой пыли (1–5 мкм) и средней пыли (5–10 мкм) проводили по методике Н. И. Горбунова (1971). Ориентированные препараты фракций ила, тонкой и средней пыли исследованы рентгендифрактометрическим методом на аппаратуре фирмы Карл Цейсе Йенна (Германия). Управление съемкой велось программой Дифрактометр-Авто v. 2016. Расшифровка дифрактограмм произведена с помощью программы WinScaler. Рентгендифрактограммы получены для воздушно-сухих образцов, насыщенных этиленгликолем и прокаленных при температуре 550 °С в течение 2 часов. Диагностика минералов проведена по общепринятым руководствам (Градусов, 1976). Полуколичественное содержание основных минеральных фаз во фракции менее 1 мкм определено по методике Biscay (1965). Полуколичественное содержание основных минеральных фаз во фракции 1–5 мкм и 5–10 мкм определено по методике Cook et al. (1975).

Статистическая обработка данных осуществлялась в программе Statistica v. 10. Программа Statistica при использовании непараметрической линейной

регрессии позволяет использовать только четыре переменных. Поэтому для выявления свойств почв, оказывающих наибольший вклад в содержание и распределение актинидов в почвах, предварительно были определены коэффициенты корреляции методом Спирмена. Использование непараметрической корреляции обусловлено ненормальным распределением многих переменных, вызванных значительным варьированием свойств по генетическим горизонтам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Возраст почв

Самая молодая из исследованных почв — аллювиальная слоистая (разрез № 42) расположена в пределах бечевника и представляет собой морфологически однородную толщу, слабо измененную процессами почвообразования. Однородность толщи указывает на то, что почвообразующий субстрат для этой почвы был отложен единовременно мощным паводком. Последний крупный паводок на р. Амур, прошедший перед исследованиями, был в 1984 г. Поэтому возраст данной почвы на момент отбора пробы был 37 лет. Возраст аллювиальной серогумусовой почвы, сформированной на вершине самой высокой пойменной гряды в центре прирусловой поймы (разрез № 67), по результатам радиоуглеродного анализа составил 750 ± 80 лет, т. е. возраст почв прирусловой поймы не превышает 800 лет. Возраст почвы в пределах берегового вала (разрез № 43) датирован условно в 300 лет. Почва характеризуется хорошо выраженными генетическими горизонтами с мощным органо-аккумулятивным горизонтом, но в отличие от разреза № 67, она характеризуется песчаным гранулометрическим составом и отсутствием структурных отдельностей, указывающими на более молодой возраст.

В центральной пойме был определен возраст аллювиальной перегнойной почвы (разрез № 59), расположенной в болотистом понижении и аллювиальной серогумусовой почвы (разрез № 63), сформированной на высоком уступе возле пойменного озера. Возраст аллювиальной перегнойной почвы составил 1100 ± 100 лет. Поэтому рядом расположенная аллювиальная серогумусовая почва (разрез № 60), вследствие ее более высокого гипсометрического положения и потому более старшего возраста, условно датирована в 1200–1300 лет. Аналогично датирована возрастом 800–900 лет аллювиальная перегнойная почва (разрез № 64), сформированная возле уреза пойменного озера и, следовательно, моложе почвы из разреза № 63 возрастом 950 ± 90 лет.

Аллювиальная серогумусовая почва (разрез № 48) и аллювиальная перегнойно-глеевая почва (разрез № 66) расположены в пределах центральной поймы, и потому они старше почв прирусловой пой-

Таблица 1. Примеры физико-химических свойства аллювиальных почв поймы р. Амур

Тип почвы	Горизонт	pH _{KCl}	Ca ⁺² +Mg ⁺²		H ⁺ +Al ⁺³	C _{орг} , %	P ₂ O ₅	K ₂ O	MnO	FeO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Глина, %
			Мг-экв/100 г										
			Мг/кг										
Разрез 42. Тип. Аллювиальная слоистая (условный возраст 37 лет)	W*	6.26	5.33	0.03	1.05	339.7	176.6	0.5	146	0.21	0.045	6	
	W—C	64.05	2.11	0.02	0.30	159.4	105.6	0.5	151	0.20	0.01	4	
	C	5.93	0.58	0.02	0.03	76.9	40.0	0.5	87	0.20	0.01	4	
Разрез 67. Тип. Аллювиальная серогумусовая (абсолютный возраст 750±80 лет)	AY	4.35	11.91	1.83	3.33	138.0	244.7	39.3	764	0.90	0.55	26	
	C	3.92	2.09	3.54	1.15	40.2	34.1	7.9	147	0.65	0.55	17	
	D	3.91	1.35	0.90	0.15	260.3	31.8	0.5	86	0.48	0.08	9	
	H	45.03	41.90	0.11	6.43	12.8	286.6	10.0	565	1.77	0.46	38	
Разрез 44. Тип. Аллювиальная перетной-но-глеевая (абсолютный возраст 2650±80 лет)	G1-1	4.49	16.15	0.11	1.12	65.2	249.0	31.9	2848	3.38	0.31	36	
	G1-2	3.85	9.82	0.48	0.65	22.2	223.1	63.3	3126	3.75	0.30	37	
	CG	3.18	8.12	2.35	0.60	173.1	226.2	78.0	2336	2.40	0.20	36	
Разрез 45. Тип. Брунзем остаточно-аллювиальный (условный возраст 3000 лет)	AY	3.91	11.21	1.02	3.76	21.3	185.2	94.4	552	0.88	0.53	27	
	BM1-1	3.38	4.97	4.98	0.35	8.9	44.7	15.4	345	1.02	0.50	24	
	BM1-2	3.50	8.13	1.90	0.21	67.1	47.6	9.7	388	1.05	0.31	22	
	C	3.88	11.64	0.46	0.24	225.6	53.4	8.9	520	0.94	0.29	25	

* W — гумусово-слаборазвитый горизонт; AY — дерновый горизонт; H — перегнойный горизонт; G — глеевый горизонт; BM — структурно-метаморфический горизонт; C — почвообразующий горизонт; D — подстилающий горизонт.

мы. Но морфологически они развиты слабее остальных почв на центральной пойме, поэтому они отнесены к возрастам 800–900 и 700–800 лет соответственно. Следовательно, возраст почв центральной поймы не превышает 1500 лет. Возраст брунзема остаточно-пойменного (разрез № 62), сформированного на стыке высокой части притеррасной поймы и террасо-увала составил 4050 ± 80 лет (табл. 1). Причину столь значительного разрыва в возрасте между почвами центральной поймы и притеррасной поймы можно объяснить редкими останцами в пределах центральной поймы (разрез № 45). На останцах сформированы почвы, которые по своим морфологическим признакам занимают промежуточное положение между аллювиальными почвами и брунземами. Вероятно, в интервале от 4000 до 1500 лет на данном участке изменился характер аккумуляции, и река размывала часть изначальной поймы. Поэтому разрез № 45 условно датирован возрастом 3000 лет. Разрез № 37 геоморфологически сформирован в пределах поймы, но генетически к аллювиальным почвам не относится. Развитие в долине среднего течения р. Амур процессы солифлюкции привели к размытию уступа 1-й надпойменной тер-

расы, а продукты разрушения перекрыли часть поймы. Поэтому разрез № 37 сформирован из переотложенных аллювиальных отложений надпойменной террасы.

Уран

Для оценки содержания какого-либо элемента в почве необходимы эталонные значения, позволяющие сделать вывод о его рассеивании или аккумуляции. Чаще всего используют среднее содержание в почвах мира или в земной коре. Согласно работе Rudnick and Gao (2014) средняя концентрация U в верхней части земной коры составляет 2.7 мг/кг. По данным Kabata-Pendias (2011) среднее содержание U в незагрязненных почвах мира составляет около 3 мг/кг. Так как эти цифры близки, можно утверждать, что процессы выветривания и почвообразования слабо влияют на перераспределение U в зоне гипергенеза.

Сопоставляя среднее содержание U в почвах мира с его содержанием в аллювиальной слоистой почве (U – 1.1 мг/кг), являющейся точкой отсчета на временной шкале в эволюции аллювиальных почв, видно, что на начальной стадии формирова-

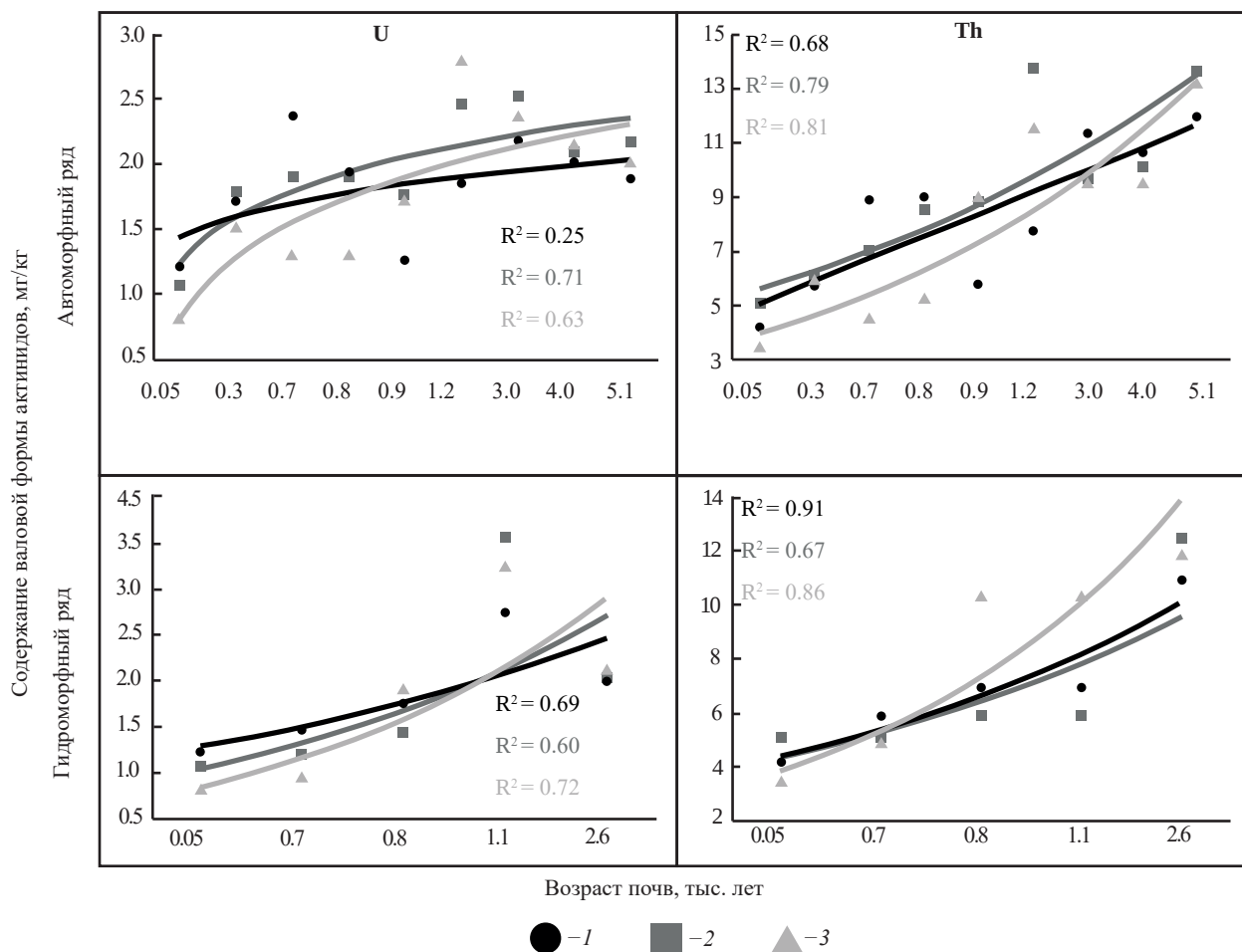


Рис. 2. Динамика содержания и распределения валовой формы актинидов в хронопоследовательности аллювиальных почв поймы среднего течения р. Амур: 1 — гумусово-аккумулятивные горизонты в АПХ и перегнойные горизонты в ГПХ; 2 — почвообразующие горизонты в АПХ и глеевые в ГПХ; 3 — подстилающие горизонты в АПХ и почвообразующие в ГПХ.

ния аллювиальные почвы поймы р. Амур обеднены ураном (рис. 2). И это довольно странно, так как в пресноводных экосистемах в кислородных условиях U преимущественно находится в состоянии $U(VI)$, либо в комплексе с лигандами или же присутствует в виде водного шестивалентного иона уранила (UO_2^{+2}). Катион $U(VI)$ в водном растворе хорошо адсорбируется оксидами железа и глинистыми минералами (Cardenas et al., 2010; Singer et al., 2012). В свою очередь уранил способен активно взаимодействовать с твердыми фазами, содержащимися в речной системе, такими как взвешенные твердые вещества, отложения и различные минералы. В результате аллювиальные и пойменные отложения часто характеризуются повышенным содержанием урана. Хотя в целом данная закономерность зависит от геологического строения территории, которую дренирует река. Уран содержится преимущественно в кислых, ультрокислых и некоторых метаморфических горных породах с высоким содержанием кремнезема (Taboada et al., 2006) и, вероятно, территория, которую дренирует Амур, сложена породами с низким содержанием урана. Вторая причина низкого содержания урана в аллювии — расположения участка исследования. Он находится в пределах среднего течения, на значительном удалении от горных массивов, и, как следствие, пойма частично состоит из переотложенного аллювия, уже не раз подвергшегося гидрогенному выветриванию, обедненного элементами. В качестве фактора, лимитирующего содержание U в слоистых почвах, также может выступать их песчаный гранулометрический состав, обуславливающий низкую поглотительную емкость. По данным Сорокиной (2011) в тяжелой по гранулометрическому составу, коллоидной фракции донных отложений р. Амур содержание U в среднем составляет 2.7 мг/кг.

По мере “взросления” почв содержание U в аллювиальных почвах возрастает. В АПХ, возраст которой составил 5100 лет, содержание урана увеличивается до 2.1 мг/кг, т. е. в два раза. В ГПХ охватывается меньший промежуток времени (2600 лет), но содержание актинидов на конечном временном отрезке при этом сопоставимо — 2.1 мг/кг, при пиковых значениях до 3.5 мг/кг. (рис. 2). График динамики U в АПХ показывает максимальные R при логарифмическом распределении, т. е. U активно накапливается в первые сотни лет почвенной эволюции, пока в пойме интразональные процессы преобладают над зональными. В ГПХ динамика U имеет экспоненциальный характер, показывая постепенное накопление урана во времени, обуславливаемое регулярным подтоплением паводковыми и грунтовыми водами и склоновыми процессами. Функциональная зависимость содержания U от времени в АПХ характеризуется низкой аппроксимацией в органических горизонтах, средней в подстилающих горизонтах и высокой в почвообразующих горизонтах.

В ГПХ все горизонты обладают сопоставимой достоверностью.

Поведение U во временном ряду аллювиальных почв показывает, что основной его источник — это аллохтонное вещество, основным фактором накопления является — сорбционный потенциал почв, а распределение по профилю обусловлено окислительно-восстановительными процессами. В своей работе Noël et al. (2019) показали, что колебания окислительно-восстановительных условий, постоянно наблюдаемые в гидроморфных почвах и периодически развивающиеся в автоморфных почвах прирусловой поймы, способствуют накоплению U в виде уранинита.

Распределение U по почвенному профилю показывает, что в начале хронопоследовательности он тяготеет к гумусово-аккумулятивному горизонту, но чем старше почва, тем сильнее сменяется акцент его аккумуляции в почвообразующие и даже подстилающие горизонты. Данную зависимость можно увязать с поглотительной способностью почв. На начальной стадии эволюции она в большей степени зависит от органического вещества, т. к. первичные минералы еще не выветрились и исследуемые почвы прирусловой поймы характеризуются преимущественно песчаным и супесчаным гранулометрическим составом. Органическое вещество почв, в зависимости от своего состава, может являться непосредственными поглотителями радиоактивных элементов, способно модифицировать поглотительные свойства иных сорбентов, или же образует с U подвижные соединения, способствуя его мобилизации. В присутствии фульвокислот сорбция радионуклида глинистыми компонентами почв полностью подавляется (Корнилович и др., 2001). С гуминовыми кислотами U , в зависимости от pH среды, способен создавать миграционно-активные гуматы уранила. И здесь четко прослеживается, что, если на начальных стадиях эволюции аллювиальных почв, в почвенном профиле преобладают фульвокислоты, генерируемые пионерными растениями, то в почвах высокой поймы состав гумусово-аккумулятивного горизонта уже преимущественно гуминовый.

Процесс выщелачивания U из верхних горизонтов автоморфных почв, явление достаточно распространенное, и связано со способностью уранила образовывать водорастворимые комплексы в кислотно-окислительных условиях (Barnett et al., 2000). В свою очередь, в нижележащих горизонтах перенос U за пределы почвенного профиля может ограничиваться его сильной адсорбцией монтмориллонитовыми и каолинитовыми глинами и оксидами железа (Sachs, Bernhard, 2008; Zhirong, Shaoqi, 2010). Увеличение концентраций в нижележащих горизонтах также может быть связано с развитием восстановительной обстановки, при которой U иммобилизуется, выпадая в осадок (Liao et al., 2020). При

этом следует отметить, что иммобилизация U в восстановительной среде находится в тесной взаимосвязи с pH. В частности, при pH = 4 U восстанавливается за счет стабилизации окислительного состояния U(IV) с образованием U(OH)₄ и U(OH)₅ при Eh < +100 мВ, однако при pH = 8 для восстановления U(VI) требуется отрицательное Eh (Paranicolau et al., 2010).

По литературным данным доля водорасстворимого U варьирует от 1 до 8 %, обменно-сорбированного — от 2 до 41 % (Rachkova, et al., 2010). В исследуемых аллювиальных почвах содержание подвижных форм U варьирует в АПХ от 0.1 до 0.4 мг/кг, что составляет от 3 до 25 % от валовой формы (рис. 3, 4). В ГПХ содержание подвижных форм U также варьирует от 0.1 до 0.4 мг/кг или от 4 до 18 % от валовой формы. В распределении подвижной формы U во времени и по генетическим горизонтам выделяется ряд особенностей. В АПХ первые сотни лет, пока аллювиальные почвы находятся в пределах прирусловой поймы, содержание подвижной формы стабильно растет вслед за утяжелением гранулометрического состава и соотношению по генетическим горизонтам более или менее выровнено, с некоторым сни-

жением в гумусово-аккумулятивных. В почвах центральной поймы наблюдается резкое снижение подвижной формы во всех горизонтах и сильнее всего в гумусово-аккумулятивном. Увеличение подвижной фракции снова происходит только в брунземах, которые из-за развитых в исследуемом регионе процессов солифлюкции получают дополнительный материал для формирования почвенного профиля с вышерасположенных форм рельефа. В ГПХ наблюдается медленный стабильный рост среднего содержания подвижной фракции. Но если в 700-летней почве максимум наблюдается в подстиляющем горизонте, то в дальнейшем наблюдается увеличение и в почвообразующем, и в гумусово-аккумулятивном (рис. 3, 4).

Сведения о динамике подвижных форм урана подтверждают ряд приведенных выше предположений, сделанных на основе литературных данных. Уран в почвах АПХ иммобилизуется, так как увеличение содержания валовой формы с возрастом почв наблюдается и в АПХ, и в ГПХ, а рост подвижной формы происходит только в почвах, испытывающих постоянное поступление аллохтонного материала. Органическое вещество почв плохо закрепляет подвижную форму, особенно

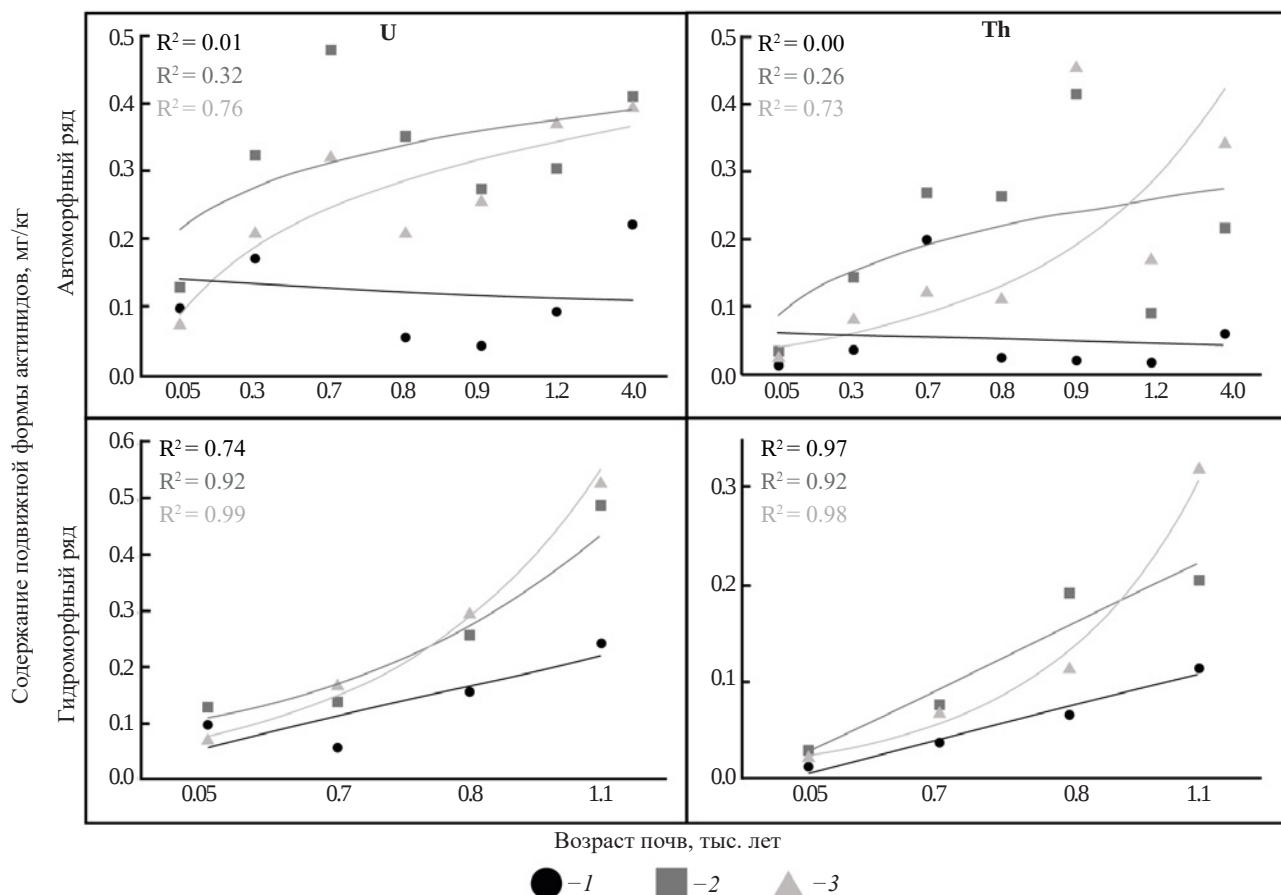


Рис. 3. Динамика содержания и распределения подвижной формы актинидов в хронопоследовательности аллювиальных почв поймы среднего течения р. Амур: 1 — гумусово-аккумулятивные горизонты в АПХ и перегнойные горизонты в ГПХ; 2 — почвообразующие горизонты в АПХ и глеевые в ГПХ; 3 — подстиляющие горизонты в АПХ и почвообразующие в ГПХ.

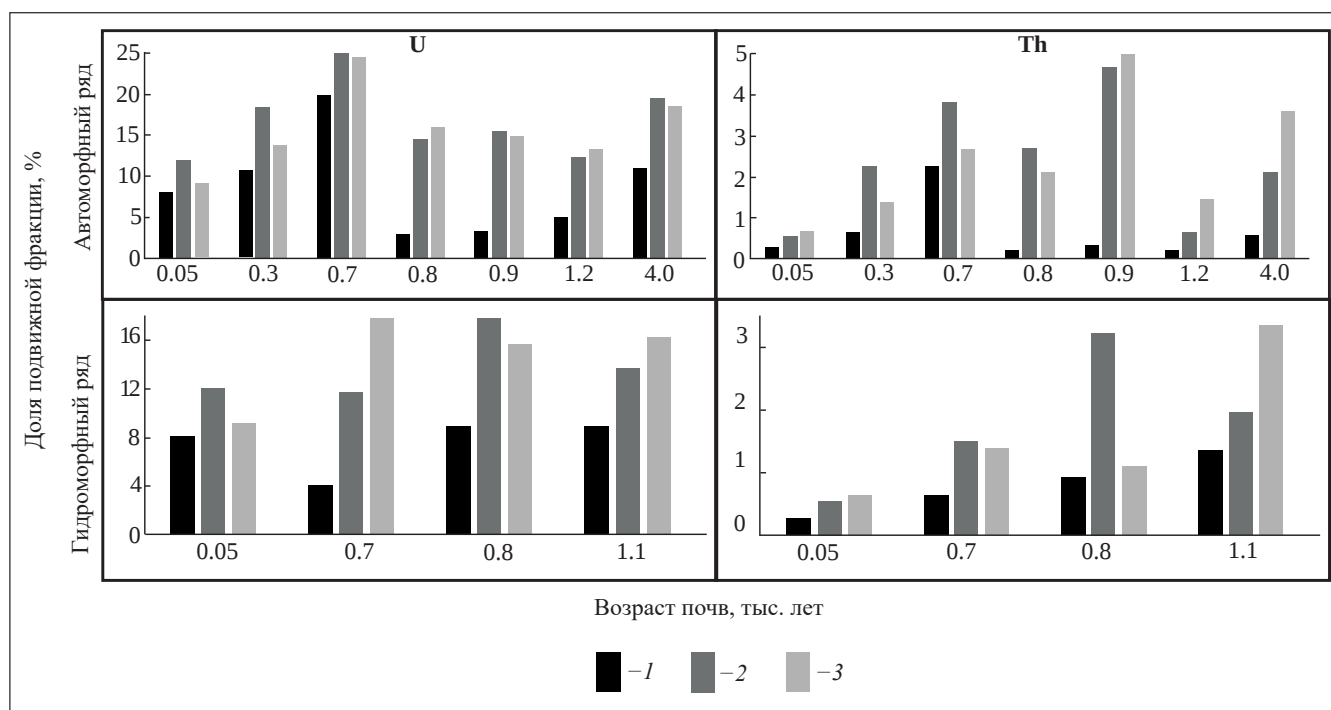


Рис. 4. Процентное содержание подвижной формы актинидов относительно валовой формы: 1 — гумусово-аккумулятивные горизонты в АПХ и перегнойные горизонты в ГПХ; 2 — почвообразующие горизонты в АПХ и глеевые в ГПХ; 3 — подстилающие горизонты в АПХ и почвообразующие в ГПХ.

в почвах среднего возраста, так как наиболее активно подвижная форма U накапливается в более тяжелых по гранулометрическому составу горизонтах. Также учитывая высокую мобильность подвижной формы U, в АПХ может наблюдаться его выщелачивание за пределы почвенного профиля.

Оценка взаимоотношений U с почвенными свойствами посредством регрессионных моделей (табл. 2) показала, что 50 % выборки в АПХ и 65 % в ГПХ описывается гранулометрическим составом, что подтверждает мнение о сильной сорбции U глинистыми минералами (Sachs, Bernhard, 2008; Zhirong, Shaoqi, 2010). Доминирующим значением в гранулометрическом составе обладают фракции >0.01 и 0.01–0.05 мм, что многократно упоминалось в литературе и хорошо отражено обзоре Rachkova et al. (2010). Дополнительным фактором в уравнении в АПХ выступает MnO, подтверждая имеющуюся в литературе информацию, согласно которой оксиды марганца оказывают преимущественное влияние на судьбу U. Оксиды марганца, в зависимости от своей валентности, способны служить сильнейшим сорбентом U (Ren et al., 2020), однако окислительно-восстановительный цикл Mn может привести к ремобилизации U. В бескислородных условиях Mn^{+2} ингибирует растворение UO_2 , а в окислительных Mn^{+3} растворяет его (Wang et al., 2014). Более того, Mn влияет на адсорбционные свойства оксидов железа по отношению к U (Zhang et al., 2021).

Интересные взаимоотношения показали регрессионные уравнения, характеризующие влияние ва-

лового элементного состава на U. Модели описывают более 70 % выборки и в АПХ, и в ГПХ, и первоочередным составляющим в них служит MgO , а также Fe_2O_3 , K_2O и TiO_2 . Магний влияет на видообразование и сорбцию урана, поскольку конкурентное связывание Mg^{+2} с карбонат-ионами уменьшает количество доступных карбонатных соединений для связывания U (Goulet et al., 2015), и выявленная связь с валовой формой магния может быть коллинеарным отражением с обменной формой. Но аналогичными свойствами обладает и кальций, а он в уравнение не включен. Железо, из-за своей несовместимости с U, структурные связи с UO_2^{+2} не образует, но способно активно адсорбировать U на поверхности своих оксидов, оказывая влияние на поведение уранила в почве (Vodyanitskii, 2011; Zhang Y. et al., 2020). Поэтому кристаллизация оксида железа является основным механизмом поглощения U и контролирует его долгосрочное хранение в почве (Lee, Baik, 2009). А процесс растворения и восстановления железа активно влияет на миграцию и высвобождение U(VI), обуславливая процесс выщелачивания U из почвы (Tighe et al., 2005). В отношении титана есть данные, что рутил, который является наиболее распространенной формой титана в почве, проявляет высокую адсорбционную активность по отношению к водорастворимой форме урана (UO_2^{+2}) (Разворотнева, Маркович, 2012; Cornu et al., 1999).

Большой вопрос вызывает включение в уравнение K_2O . Здесь, вероятно, мы видим наследственные отношения, обусловленные минералогическим составом первичных минералов, из которых состоит

Таблица 2. Регрессионные уравнения, описывающие взаимоотношения между актиноидами и свойствами почв*

Тип взаимосвязи в модели	Автоморфный ряд	Гидроморфный ряд
Уран		
Валовая форма		
Физические и химические свойства	$0.82 + 0.53\text{LnClay} + 0.32\text{MnO}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.53$)	$0.81 + 0.78\text{Clay}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.65$)
Гранулометрический состав	$1.16 + 0.52\text{LnF}^{**}_{0.01+0.005} + 0.18\text{LnF}_{<0.001}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.55$)	$0.79 + 0.57F_{<0.001} + 0.28F_{0.01-0.005}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.62$)
Валовый элементный состав	$0.85 + 0.51\text{MgO} + 0.44\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0.27\text{K}_2\text{O}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.79$)	$-1.42 + 0.65\text{MgO} + 0.39\text{TiO}_2$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.71$)
Минералогический состав	$4.1 + 0.48\text{Amphiboles } F_{1-5} + 0.18\text{Kaolinite } F_{1-5} + 0.19\text{Hydromica } F_{<1} +$ $+ 0.19\text{Amphiboles } F_{5-10} - 0.18\text{Chlorite } F_{>10}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.86$)	
Подвижная форма		
Физические и химические свойства	$0.44 - 0.45\text{pH}^2 - 0.38\text{P}_2\text{O}_5 + 0.17\text{Clay}^2$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.57$)	$1.14 + 0.7\text{Clay} - 0.24\text{P}_2\text{O}_5$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.69$)
Валовый элементный состав	$-0.04 + 0.17\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.39\text{Fe}_2\text{O}_3 -$ $- 0.42\text{LnCaO}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.68$)	$-0.53 + 0.79\text{Al}_2\text{O}_3$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.67$)
Торий		
Валовая форма		
Физические и химические свойства	$4.01 + 0.59\text{Clay} + 0.19\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.17\text{MnO}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.55$)	$5.23 + 0.7 \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.51$)
Гранулометрический состав	$4.65 + 0.54F_{0.01-0.005} + 0.24F_{0.005-0.001}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.58$)	$3.98 + 0.67F_{0.01-0.005}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.46$)
Валовый элементный состав	$2.33 + 0.7\text{MgO}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.52$)	$31.77 + 0.17\text{Al}_2\text{O}_3 - 0.4\text{CaO} - 0.4\text{Si}_2\text{O}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.80$)
Подвижная форма		
Физические и химические свойства	$0.37 - 0.56\text{Ln pH} + 0.44\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.22\text{Clay}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.70$)	$8.82 + 0.47\text{LnAl}_2\text{O}_3 - 0.31\text{P}_2\text{O}_5 + 0.23\text{MnO}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.62$)
Валовый элементный состав	$0.34 - 0.72\text{LnCaO}$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.55$)	$-0.33 + 0.76\text{Al}_2\text{O}_3$ ($R^2_{\text{adj}} = 0.60$)

* Все приведенные в таблице уравнения регрессии имеют $p < 0.05$; ** Фракция.

аллювий. Содержание урана в горных породах часто коррелирует с содержанием кремнезема (Külahs, Cisek, 2019). Калий и титан являются минералами полевых шпатов, относящихся к минералам силикатной группы. Магний — это элемент основных и ультраосновных пород, содержащих мало актиноидов. Вместе с тем в меланократовых минералах гранитоидов (биотит, роговая обманка и пироксены), в составе которых содержится довольно много магния, часто наблюдаются резко аномальные содержания урана (Смыслов, 1974). Учитывая данные о высоком содержании роговой обманки в исследуемых почвах, до 50 % во фракции 0.25–0.01 мм (Никольская, 1958), можно сделать предположение, что в основном U в аллювиальных почвах р. Амур попадает в ходе внутриспочвенного выветривания меланократовых минералов гранитоидов.

Регрессионное уравнение, характеризующее связи между ураном и минералогическим составом, свидетельствует в пользу предположения о наследственности взаимоотношений между U и валовым элементным составом и раскрывает некоторые нюансы этих отношений. Приоритетное значение в уравнении имеют амфиболы, к которым и относится роговая обманка. Каолинит и гидрослюды, также входящие в уравнение, в данном случае указывают на поглотительную способность почв, которая в аллювиальных почвах в значительной мере обусловлена глинистыми минералами. Следовательно, основным поставщиком U в аллювиальные почвы среднего течения р. Амур служат меланократовые минералы гранитоидов.

Для подвижных форм урана в регрессионных моделях сохраняется высокая значимость грануломет-

рического состава, как показателя сорбционной емкости почв, но дополнительными факторами являются реакция среды и подвижный фосфор. Сорбция U находится в значительной зависимости от диапазона pH и отличается от сорбции многих других катионных металлов. Максимальная адсорбция наблюдается при значениях pH от 6.2 до 7.4, что, вероятно, является результатом большего числа отрицательно заряженных участков связывания, имеющих на минеральных поверхностях из-за высвобождения протонов (ССМЕ, 2011). При pH = 8 и более начинает активно образовываться уранил-карбонат, что снижает сорбцию U (Crawford et al., 2017). При pH < 6 возникает сильная конкуренция между ионами H^+ и свободным ионом UO_2^{2+} , который преобладает в кислых почвах, что также снижает сорбцию (ССМЕ, 2011). Влияние фосфора на подвижность U в почве варьирует от степени содержания минерального фосфора в почве. В почвах с низким содержанием доступного фосфора усиливается синтез хелатообразующих соединений в зоне ризосферы, что опосредовано приводит к растворению уранилфосфатов и мобилизации U (Edayilam et al., 2020). В почвах с высокой концентрацией фосфора растворимость уранилфосфатов значительно снижается, в сравнении с сульфатными, карбонатными и гидроксидными соединениями, содержащими U (Mehta et al., 2016). Также наличие подвижного фосфора в уравнениях может опосредовано указывать на развитие восстановительных процессов, так как развитие глеевых процессов, для которых нужна восстановительная среда, приводит к накоплению подвижных форм фосфора в почвах (Мартинов, 2021). Развитие восстановительных условий приводит к преобразованию урана за счет изменения валентности с VI до IV, вследствие чего уран иммобилизуется (Cumberland et al., 2016).

Хорошая описательная способность уравнения, характеризующего зависимость между подвижной формой U и элементным составом, по своей сути коллинеарная. Основным сорбентом U в почве являются глинистые минералы, содержащие много алюминия, и оксиды железа. Наличие отрицательной связи с CaO, вероятно отражает связь U с pH, так как максимальное содержание кальция в исследуемых почвах отмечается в почвах с слабокислой или близкой к нейтральной реакцией среды почвенного раствора, при которой сорбция U почвенными компонентами максимальна.

Торий

По Rudnick and Gao (2014) средняя концентрация Th в верхней части земной коры составляет 10.5 мг/кг, среднее содержание Th в почвах мира по Kabata-Pendias (2011) составляет около 9.2 мг/кг, тогда как средне-профильное содержание в аллювиальной слоистой почве составляет 4 мг/кг, т. е. в два раза меньше. И если в отношении урана ожи-

далось содержание в слоистой почве больше, чем в среднем по миру, то в данной ситуации заниженное содержание оправдано. Торий, при континентальном выветривании, слабо подвижный элемент, что даже позволяет его использовать в качестве эталонного элемента для расчетов баланса массы (Taboada et al., 2006). Он характеризуется низкой растворимостью в природных водах и, в отсутствии комплексообразователей, при pH 3.5–5 находится в виде водных $(Th(OH)_2^{2+})$ и $Th(OH)_4$ соединений гидролиза (Niedert et al., 2018). В кислой среде, pH > 5, Th начинает образовывать прочные водные комплексы как с неорганическими лигандами (карбонатами, фторидами, фосфатами), так и активно поглощается коллоидными фракциями глинистых минералов и гуминовых кислот (Rachkova et al., 2010). Следовательно, при паводках торий способен осаждаться только при слабом течении, собственном медленно текущим протокам и притеррасным понижениям, и при pH воды выше 5. Данное предположение доказывает более высокое содержание Th в донных отложениях, в среднем 6.4 мг/кг по данным Сорокиной (2011), более тонких по своему гранулометрическому составу в сравнении со слоистой почвой.

В ходе дальнейшей эволюции аллювиальных почв содержание Th за 5000 лет увеличивается до 10 мг/кг в АПХ и до 12 мг/кг за 2600 лет в ГПХ. Графики динамики Th в АПХ и ГПХ показывают максимальные R во всех генетических горизонтах при экспоненциальном распределении (рис. 2). В ГПХ это ожидаемо, так как почвы испытывают постоянное поступление аллохтонного вещества, причем преимущественно в коллоидной форме, с паводковыми и грунтовыми водами. В АПХ же идет активное накопление Th даже после выхода поймы из зоны затопления. В своих работах Makarov (2023) и Asylbaev et al. (2017) указывают, что торий активно попадает в почвы в результате атмосферного переноса. При этом содержание тория в верхних горизонтах почвы обычно выше, чем в материнских породах. Возможно, в случае накопления тория в почвах высокой поймы, мы также наблюдаем поступление Th атмосферного происхождения за счет переноса, в соответствии с господствующей розой ветров, с территории Якутии зимой и Китая летом. Но накопления его в верхних горизонтах при этом не происходит. Аллювиальные почвы р. Амур кислые по своей природе, а в таких почвах Th образует низкомолекулярные комплексы с фульво- и гуминовыми кислотами, которые легко перемещаются в почвенном профиле (Mortvedt et al., 1994). В дальнейшем эти комплексы иммобилизуются в минеральных горизонтах путем адсорбции оксидами и гидроксидами железа, глинистыми минералами и фосфатами (Taboada et al., 2006). Степень поглощения Th почвенными компонентами при этом может достигать 99 % (Rachkova et al., 2010).

Относительное содержание водорастворимых форм Th в почвах изменяется от 0.3 до 1.3 %, обменно-сорбированных — от 0.4 до 3.4 %, кислотно-растворимых — от 3.6 до 7.2 % (Rachkova, 2010). Эти литературные данные согласуются и с нашими исследованиями, по которым содержание обменно-сорбированных форм, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором, не превышает 5 % в АПХ и 3 % в ГПХ. Следует отметить, что в органических горизонтах подвижная фракция задерживается слабо и мигрирует вниз по профилю, и в большинстве случаев ее отношение к валовой фракции не превышает 1 % (рис. 4). Хорошо видно, что на начальных стадиях эволюции почв подвижные формы Th локализуются преимущественно в почвообразующем горизонте, но с течением времени акцент смещается на подстилающие. На основе данных из работы Taboada et al. (2006) можно сделать предположение, что увеличение концентрации Th в подстилающих горизонтах является результатом гипергенного обогащения за счет вторичного растворения органических и минеральных комплексов Th в почвообразующих горизонтах атмосферными осадками и грунтовыми водами, с последующей миграцией и сорбцией в более глубоких горизонтах. В целом, за анализируемый период эволюции аллювиальных почв и в АПХ, и в ГПХ содержание подвижной фракции увеличилось с 0.02 до 0.2 мг/кг.

Регрессионные уравнения показывают, что геохимия Th в исследуемых почвах во многом похожа на поведение U. Данный факт не раз отражался в научной литературе, хоть и считается что U более подвижен (Taboada et al., 2006; Чевычелов, Собакин, 2020). В АПХ 55 % выборки описывается совокупным вкладом глинистых частиц, оксидов железа и марганца, а в ГПХ 51 % — оксидами железа. Профильное распределение тория и глинистых частиц часто согласуются, так как он эффективно поглощается тонкодисперсными фракциями глинистых минералов и гуминовой кислоты (Rachkova et al., 2010). Эти данные подтверждаются регрессионными уравнениями, характеризующими вклад фракций гранулометрического состава в распределение актинидов (табл. 2). В АПХ 58 % выборки описывается совокупным вкладом фракций тонкой и средней пыли, а в ГПХ — 46 % приходится на среднюю пыль. Заниженное значение фракций ила обусловлено ее слабым присутствием в исследуемых почвах.

Присутствие оксидов железа в уравнениях связано с их обогащением радионуклидами. Есть много сведений, что снижение содержания тория в почвах связано именно с переносом коллоидных частиц и солиubilизацией железистых соединений (Yeager et al., 2002). Глеевые процессы сопровождаются активным растворением гидрооксидов железа с параллельным формированием солей двухвалентного железа (преимущественно карбонатов и бикарбонатов)

и органоминеральных комплексов двух- и трехвалентного железа (Зайдельман, 2009). Торий при низких значениях pH, характерных для исследуемых почв, способен растворяться и связываться с органическими веществами за счет комплексообразования и адсорбции растворимыми органическими кислотами или коллоидными гуминовыми и фульвокислотами, а также может образовывать прочные водные комплексы с неорганическими лигандами, такими как растворенный карбонат, фторид, фосфат, хлорид, нитрат (Nieder et al., 2018; Taboada, 2006). Данных по сорбции Th оксидами марганца мало, но они тоже относятся к перспективным адсорбентам (Nieder et al., 2018).

Модели, учитывающие влияние валового микроэлементного состава на содержание Th в АПХ, как и в случае с ураном, не характеризуют влияние почвообразующих процессов, а являются наследием исходного минералогического состава аллювия. В модели, описывающей 50 % выборки, участвует одна переменная — оксид магния, показывающий что торий в исследуемых почвах также преимущественно находится в составе темноцветных минералов. В ГПХ участие оксида Al_2O_3 подчеркивает, что Th как сильно сорбирующийся актинид обладает высокой реакционной способностью с минеральными поверхностями глинистых минералов (Degueldre, Kline, 2007). Отрицательное влияние CaO и Si_2O , чье содержание уменьшается при развитии глеевого процесса, при одновременном увеличении содержания алюмосиликатов, доказывает этот факт. Ведущую роль в сорбции Th глинистыми минералами подчеркивает и минералогическая формула. Она описывает 90 % выборки, а в ее состав входят обладающие высокой поглотительной способностью глинистый минерал — каолинит и слюдоподобный минерал — хлорит.

Зависимость содержания подвижных форм от почвенных свойств достаточно хорошо описывается регрессионными уравнениями — 70 % в АПХ (реакция среды, аморфные формы железа, а также глинистые и илестые частицы) и 62 % в ГПХ (оксиды алюминия, подвижные фосфор и марганец). Данный набор почвенных свойств показывает, что в АПХ основным фактором мобилизации Th выступает реакция среды, а сорбентом выступают оксиды железа. В ГПХ на мобильность Th большое влияние оказывает окислительно-восстановительный потенциал, о чем говорит взаимосвязь с подвижными формами фосфора и марганца, а сорбируется он преимущественно на алюмосиликатных глинистых минералах. Эти предположения подтверждаются литературными данными о сильной сорбции Th оксидами железа и глинистыми минералами, его мобилизации при повышении кислотности и иммобилизации при развитии восстановительных условий (Rachkova et al., 2010; Yeager et al., 2002; Taboada et al., 2006).

Регрессионные модели, учитывающие взаимосвязь между подвижными формами актинидов и валовыми формами микроэлементов, включают отрицательное влияние СаО в АПХ и положительное влияние Al_2O_3 в ГПХ. Следовательно, снижение содержания кальция в почвенном покрове повышает кислотность почв и способствует мобилизации Th, а повышение количества оксида алюминия, в значительной мере связанного с глинистыми минералами, увеличивает сорбционную емкость почв, способствуя увеличению доли подвижных форм Th.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе эволюции аллювиальных почв поймы среднего течения р. Амур от примитивных слоистых почв до остаточных-пойменных буроземов содержание актинидов увеличивается. В автоморфном почвенном ряду за исследуемый промежуток времени содержание валовой формы урана увеличилось на 100 %, тория — на 150 %. В гидроморфном почвенном ряду — на 150 % и 200 % соответственно. Содержание подвижной формы у урана возросло в среднем на 300 %, у тория — на 900 %. Уран активно аккумулируется в период влияния поемных процессов, тогда как торий продолжает накапливаться даже после выхода аллювиальных почв из зоны затопления. В целом аккумуляция тория в исследуемых почвах протекает более активно, чем у урана. Основными факторами, определяющими распределение урана и тория в почвенном профиле, выступают глинистые минералы и оксиды железа, вследствие чего в гумусово-аккумулятивных горизонтах содержание актинидов ниже, чем в минеральных горизонтах. Связи в регрессионных уравнениях между актинидом с одной стороны и оксидами магния с амфиболами с другой показывают, что источником U и Th в аллювиальных почвах поймы р. Амур служат меланократовые минералы гранитоидов. Мобилизирующим фактором в автоморфных почвах является реакция среды почвенного раствора, в гидроморфных почвах дополнительно — развитие восстановительных условий.

Авторы выражают большую благодарность д.х.н. Новикову А. П. и анонимному рецензенту, а также научному редактору Д. В. Московченко за конструктивные замечания, которые помогли улучшить статью.

Источник финансирования: Министерство науки и высшего образования Российской Федерации по теме НИР № 122041800128-5.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бойнов А.И. (1984) Пойменные земли Сибири, Дальнего Востока и их сельскохозяйственное использование. Проблемы использования и охраны почв Сибири и Дальнего Востока (Под ред. Р.В. Ковалева). Новосибирск: Наука, 69–72.

Горбунов Н.И. (1971) Методы минералогического и микроморфологического изучения почв. М.: Изд-во Наука, 175 с.

Градусов Б.П. (1976) Минералы со смешанослойной структурой в почвах. М.: Изд-во Наука, 128 с.

Каменев А.Г., Ефимов И.А., Чубинский-Надеждин И.В. (1996) Обнаружение следовых количеств актиноидов в пробах методом термоионизационной масс-спектрометрии. *Атомная энергия*. **80**(1), 43–47.

Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Ковальчук И.А. (2001) Влияние фульвокислот на взаимодействие U(VI) с глинистыми компонентами почв. *Радиохимия*. **43**(5), 404–407.

Зайдельман Ф.Р. Генезис и экологические основы мелиорации почв и ландшафтов. М.: Изд-во КДУ, 720 с.

Мартынов А.В. (2021) Подвижные формы фосфора в пойменных катенах реки Амур. *Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева*. **107**, 61–91.

Никольская В.В. Физико-географические исследования в бассейне верхнего и среднего Амура в связи с работой по отысканию путей борьбы с наводнениями на Зейско-Буреинской равнине. Зейско-Буреинская равнина (Под ред. Г.Д. Рихтер). М.: АН СССР, 85–133.

Новицкий М.В., Донских Д.В., Чернов И.Н. (2009) Лабораторно-практические занятия по почвоведению. Санкт-Петербург: Проспект Науки, 2009. 320 с.

Ознобихин В.И., Синельников Э.П., Рыбачук Н.А. (1994) *Классификация и агропроизводственные группировки почв Приморского края*. Владивосток. ДВО РАН, 93 с.

Павлова Л.М., Радомская В.И., Юсупов Д.В. (2015) Высокотоксичные элементы в почвенном покрове на территории г. Благовещенска. *Экология и промышленность России*. **19**(5), 50–55.

Радомская В.И., Юсупов Д.В., Павлова Л.М., Сергеева А.Г., Воропаева Е.Н. (2017) Использование многомерного статистического анализа для исследования эколого-геохимических свойств почв г. Благовещенска. *Ученые записки Казанского университета. Серия естественные науки*. **159**(4), 602–617.

Разворотнева Л.И., Маркович Т.И. (2012) Физико-химические особенности аккумуляции уранил-иона на рутиле. *Вестник ОНЗ РАН*. **4**. NZ9001.

Смыслов А.А. (1974) Уран и торий в земной коре. Л.: Недра, 1974. 231 с.

Сорокина О.А., Зарубина Н.В. (2011) Химический состав донных отложений среднего течения р. Амур. *Тихоокеанская геология*. **30**(5), 105–113.

Чевычелов А.П., Собакин П.И. (2020) Содержание и распределение естественных радионуклидов ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K в мерзлотных почвах Центральной Якутии. *Журнал Сибирского федерального университета. Биология*. **13**(1), 109–123.

- Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И. Герасимова М.И. (2004) Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 342 с.
- Asylbaev I.G., Khabirov I.K., Gabbasova I.M., Rafikov B.V., Lukmanov N.A. (2017) Geochemistry of thorium and uranium in soils of the southern Urals. *Eurasian Soil Sci.* **50**(12), 1406–1413.
- Baeza A., del Rio M., Jimenez A., Miro C., Paniagua J. (1995) Influence of geology and soil particle size on the surface area/volume activity ratio for natural radionuclides. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **189**, 289–299.
- Barnett M.O., Jardine P.M., Brooks S.C., Selim H.M. (2000) Adsorption and transport of uranium (VI) in subsurface media. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **64**(3), 908–917.
- Bayley P.B. (1995). Understanding large river — floodplain ecosystems. *BioScience.* **45**(3), 153–158.
- Biscay P.E. (1965) Mineralogy and sedimentation of recent deep-sea clay in the Atlantic Ocean and Adjacent Seas and Oceans. *Geol. Soc. Am. Bull.* **76**(7), 803–832.
- Cardenas E., Wu W.M., Leigh M.B., Carley J., Carroll S., Gentry T., Luo J., Watson D., Gu B., Ginder-Vogel M. (2010) Significant association between sulfate-reducing bacteria and uranium-reducing microbial communities as revealed by a combined massively parallel sequencing-indicator species approach. *Appl. Environ. Microbiol.* **76**(20), 6778–6786.
- Cornu S., Lucas Y., Lebon E., Ambrosi J.P., Luizão F., Rouiller J., Bonnay M., Neal C., (1999) Evidence of titanium mobility in soil profiles, Manaus, central Amazonia. *Geoderma.* **91**(3), 281–295.
- CCME. (2011) Canadian water quality guidelines: uranium. scientific criteria document. Canadian council of ministers of the environment. Canada. Winnipeg: MB, 121 p.
- Cook H.E., Johnson P.D., Matti J.C., Zemmels I. (1975) Methods of sample preparation and X-ray diffraction data analysis, X-ray Mineralogy laboratory, Deep Sea Drilling Projekt. *Initial Rep. Deep Sea Drill. Proj.* **28**, 999–1007.
- Crawford S.E., Loftis S., Liber K. (2017) The role of sediment properties and solution pH in the adsorption of uranium(VI) to freshwater sediments. *Environmental Pollution.* **220** (Pt B), 873–881.
- Cui Q. Zhang Z., Beiyuan J., Cui Y., Chen L., Chen H., Fang L. (2023) A critical review of uranium in the soil-plant system: Distribution, bioavailability, toxicity, and bioremediation strategies. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **53**(3), 340–365.
- Cumberland S.A., Douglas G., Grice K., Moreau J.W. (2016) Uranium mobility in organic matter-rich sediments: A review of geological and geochemical processes. *Earth Sci. Rev.* **159**(1–2), 160–185.
- Degueldre C., Kline A. (2007) Study of thorium association and surface precipitation on colloids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **264**(1–2), 104–113.
- Edayilam N., Ferguson B., Montgomery D., Al Mamun A., Martinez N., Powell B.A., Tharayil N. (2020) Dissolution and vertical transport of uranium from stable mineral forms by plants as influenced by the cooccurrence of uranium with phosphorus. *Environ. Sci. Technol.* **54**(11), 6602–6609.
- Elles P., Lee S.Y. (2002) Radionuclide-contaminated soil: a mineralogical perspective for their remediation. In: *Soil mineralogy with environmental applications* (Eds. Dixon J.B., Schulze D.G.). Madison, Wisconsin: Soil Science Society of America, Inc., 737–763.
- Goulet R.R., Thompson P.A., Serben K.C., Eickhoff C.V. (2015) Impact of environmentally based chemical hardness on uranium speciation and toxicity in six aquatic species. *Environ. Toxicol. Chem.* **34**(3), 562–574.
- Graf M., Lair G.J., Zehetner F., Gerzabek M.H. (2007) Geochemical fractions of copper in soil chronosequences of selected European floodplains. *Environ Pollut.* **148**(3), 788–796.
- Huggett R.J. (1998) Soil chronosequences, soil development, and soil evolution: a critical review. *Catena.* **32**, 155–172.
- IUSS Working Group WRB. (2014) *World reference base for soil resources international soil classification system for naming soils and creating legends for soil maps*. World Soil Resources Reports. № 106. FAO, Rome, 181 p.
- Kabata-Pendias A. (2011) *Trace elements in soils and plants*. Boca Raton: CRC Press, 534 c.
- Kawalko D., Jezierski P., Kabala C. (2021) Morphology and physicochemical properties of alluvial soils in riparian forests after river regulation. *Forests.* **12**(3), 329.
- Kulahc F., Çiçek S. (2019) On the determination of transportation, range and distribution characteristics of Uranium-238, Thorium-232 and Potassium-40: a critical review. *Environ. Earth Sci.* **78**(24), 1–29.
- Lee S.Y., Baik M.H. (2009) Uranium and other trace elements' distribution in Korean granite: implications for the influence of iron oxides on uranium migration. *Environ. Geochem. Health.* **31**(3), 413–420.
- Liao R., Shi Z., Chen Y., Wang X., (2020) Redox potential and uranium sorption onto sediments: kinetic and thermodynamic characteristics. *Chem. Ecol.* **36**(5), 475–485.
- Makarov V.N. (2023) Actinides Th and U in Atmospheric Particulate Matter in Yakutsk. *Geochem. Int.* **61**, 95–102.
- Manoj S., Thirumurugan M., Elango L. (2020) Determination of distribution coefficient of uranium from physical and chemical properties of soil. *Chemosphere.* **244**, 125411.
- Martín-García J.M., Manuel S-M.J.C., Víctor A., Gabriel D., Rafael D. (2016) Iron oxides and rare earth elements in the clay fractions of a soil chronosequence in southern Spain. *Eur. J. Soil Sci.* **67**(6), 749–762.
- Mehta V.S., Maillot F., Wang Z., Catalano J.G., Giammar D.E. (2016) Effect of reaction pathway on the extent and mechanism of Uranium (VI) immobilization with calcium and phosphate. *Environ. Sci. Technol.* **50**(6), 3128–3136.

- Mortvedt J.J. (1994) Plant and soil relationships of uranium and thorium decay series radionuclides — a review. *Environ Qual.* **23**, 643–650.
- Niederr R., Benbi D.K., Reichl F.X. (2018) Soil components and human health. Netherlands: Springer Nature, 907 p.
- Noël V., Boye K., Kukkadapu R.K., Li Q., Bargar J.R. (2019) Uranium storage mechanisms in wet-dry redox cycled sediments. *Water Res.* **152**(329), 251–263.
- Papanicolaou F., Antoniou S., Pashalidis I., (2010) Redox chemistry of sulphate and uranium in a phosphogypsum tailings dump. *J. Environ. Radioact.* **101**(8), 601–605.
- Patel K.S., Sharma S., Maity J.P., Martín-Ramos P., Fiket Z., Bhattacharya P., Zhu Y. (2023) Occurrence of uranium, thorium and rare earth elements in the environment: A review. *Front. Environ. Sci.* **10**, 1058053.
- Rachkova N.G., Shuktomova I.I., Taskaev A.I. (2010) The state of natural radionuclides of uranium, radium, and thorium in soils. *Eurasian Soil Sc.* **43**(6), 651–658.
- Ren Y.M., Bao H.L., Wu Q., Wang H.S., Gai T., Shao L., Wang S.F., Tang H., Li Y.R., Wang X.K. (2020) The physical chemistry of uranium (VI) immobilization on manganese oxides. *J. Hazard. Mater.* **391**, 122207.
- Rudnick R.L., Gao S. (2014) Composition of the Continental Crust. In *Treatise on Geochemistry* (Eds. Heinrich D. et al.). Amsterdam, Elsevier. 1–64.
- Sachs S., Bernhard G. (2008) Sorption of U(VI) onto an artificial humic substance-kaolinite associate. *Chemosphere.* **72**(10), 1441–1447.
- Sarthou M., Revel B., Villiers F., Alban C., Bonnot T., Gigarel O., Boisson A.-M., Ravanel S., Bourguignon J. (2020) Development of a metalloproteomic approach to analyse the response of Arabidopsis cells to uranium stress. *Metallomics.* **12**(8), 1302–1313.
- Singer D.M., Chatman S.M., Ilton E.S., Rosso K.M., Banfield J.F., Waychunas G.A. (2012) U(VI) sorption and reduction kinetics on the magnetite (111) surface. *Environ. Sci. Technol.* **46**(7), 3821–3830.
- Smedley P.L., Smith B., Abesser C., Lapworth D. (2006) Uranium Occurrence and Behavior in British Groundwater. *British Geological Survey Commissioned Report.* 50 p.
- Sorokina O.A., Zarubina N.V. (2013) The content of chemical elements in alluvial soils and bottom sediments of the Urkan River (the Amur River basin). *Eurasian Soil Sci.* **46**(6), 644–653.
- Taboada T., Cortizas A.M., García C., García-Rodeja E. (2006) Uranium and thorium in weathering and pedogenetic profiles developed on granitic rocks from NW Spain. *Sci. Total Environ.* **356**(1–3), 192–206.
- Tighe M., Lockwood P., Wilson S. (2005) Adsorption of antimony(v) by floodplain soils, amorphous iron(III) hydroxide and humic acid. *J. Environ. Monit.* **7**(12), 1177–1185.
- Vodyanitskii Y.N. (2011) Chemical aspects of uranium behavior in soils: a review. *Eurasian Soil Sci.* **44**(8), 862–873.
- Walker L.R., Wardle D.A., Bardgett R.D., Clarkson B.D. (2010) The use of chronosequences in studies of ecological succession and soil development. *J. Ecology.* **98**(4), 725–736.
- Wang Z.M., Tebo B.M., Giammar D.E. (2014) Effects of Mn(II) on UO₂ dissolution under anoxic and oxic conditions. *Environ. Sci. Technol.* **48**(10), 5546–5554.
- Yeager K.M., Santschi P.H., Phillips J.D., Herbert B.E. (2002) Sources of alluvium in a coastal plain stream based on radionuclide signatures from the ²³⁸U and ²³²Th decay series. *Water Resour. Res.* **38**(11), 1242.
- Zhang G., Bai J., Zhao Q., Lu Q., Jia J., Wen X. (2016) Heavy metals in wetland soils along a wetland-forming chronosequence in the Yellow River Delta of China: Levels, sources and toxic risks. *Ecol. Indic.* **69**(9), 331–339.
- Zhang L.M., Chen Y., Xia Q.Y., Kemner K.M., Shen Y.H., O'Loughlin E.J., Pan Z.Z., Wang Q.H., Huang Y., Dong H.L., Boyanov M.I. (2021) Combined effects of Fe(III)-bearing clay minerals and organic ligands on U(VI) bioreduction and U(IV) speciation. *Environ. Sci. Technol.* **55**(9), 5929–5938.
- Zhang Y. Lv J., Dong X., Fang Q., Tan W., Wu X., Deng Q. (2020) Influence on Uranium(VI) migration in soil by iron and manganese salts of humic acid: Mechanism and behavior. *Environmental Pollution.* **256**, 113369.
- Zhirong L., Shaoqi Z. (2010) Effect of pH on the adsorption of uranyl ions by peat moss. *Adsorpt. Sci. Technol.* **28**(3), 243–251.

ACTINIDES IN THE SOIL CHRONOSEQUENCE OF THE AMUR RIVER FLOODPLAIN

© 2025 A. V. Martynov

*Institute of Geology and Nature Management Far Eastern Branch Russian Academy of Sciences,
Relochnyj lane, 1, Blagoveshchensk, 675000 Russia*

e-mail: lexxm@ascnet.ru

Received March 6, 2024

Revised June 5, 2024

Accepted September 13, 2024

For the first time in the Russian Far East, a study was conducted to assess the rate of accumulation of gross and mobile forms of actinides (U and Th) in a 5000-year-old soil chrono-sequence embedded within the floodplain of the middle reaches of the Amur River. The relationships between actinides and the properties of alluvial and residual alluvial soils are characterized using regression models. It was found that during the evolution of soils, the content of the gross form of actinides in soils of the automorphic series increased for U from 1 to 2 mg/kg, for Th from 4 to 10 mg/kg. In the soils of the hydromorphic series, over a shorter period of time (2600 years), the increase was from 1 to 3 mg/kg for U and from 4 to 12 mg/kg for Th. The content of the mobile U form in automorphic and hydromorphic soils increased on average from 0.1 to 0.4 mg/kg, for Th from 0.02 to 0.2 mg/kg. In automorphic soils, accumulation of U is observed while the flood regime is in effect, Th continues to accumulate even after the floodplain leaves the flood zone. In hydromorphic soils, the accumulation of actinides continues over the entire chronological range. The results obtained show that the main soil properties determining the accumulation of actinides in soils are the content of clay minerals and iron oxides. The intake of actinides into the soils of the Amur River floodplain is carried out mainly due to the weathering of melanocratic granitoid minerals in the composition of alluvium. The mobilization of actinides is influenced by pH in automorphic soils and Eh in hydromorphic soils.

Keywords: uranium, thorium, chronosequence, alluvial soils, Amur River, clay minerals, soil evolution