

## PREDICCIÓ DE LA MOBILITAT DE RADIONÚCLIDS EN SÒLS

M. Roig, A. Rigol, M. Vidal i G. Rauret<sup>1</sup>

### RESUM

Per a estimar la fracció de radionúclid que pot ésser incorporat per les plantes hom sol aplicar tècniques de desorció, tant esquemes d'extraccions seqüencials, en els quals en la primera etapa s'aplica un agent extractant de la fracció de radionúclid bescanviable, com adsorbents iònics juntament amb agents extractants amb baixa concentració.

En qualsevol cas, quan hom compara les prediccions de transferència sòl-planta amb els valors reals trobats, es fa palès que altres factors arriben a ser determinants, tals com la composició de la solució de sòl i les propietats d'adsorció del sòl. Així, la informació que es dedueix de l'aplicació dels esquemes d'extraccions pot quedar limitada a l'explicació de canvis de comportament dels radionúclids amb el temps en el mateix sòl.

En aquest treball es presenten estudis efectuats per a explicar la mobilitat de radionúclids en sòls agrícoles medi-

terrànics, contaminats artificialment per un aerosol radioactiu, i en sòls agrícoles procedents de l'antiga Unió Soviètica que van ser contaminats per l'accident de Txernòbil.

PARAULES CLAU: mobilitat, transferència, extraccions seqüencials.

### RESUMEN

Para estimar la fracción de radionucleido que puede ser incorporado por las plantas se suele aplicar técnicas de desorción, tanto esquemas de extracciones secuenciales, en los que en la primera etapa se utiliza un agente extractante de la fracción de radionucleido intercambiable, como adsorbentes iónicos junto a agentes extractantes de baja concentración.

En cualquier caso, al comparar las predicciones de transferencia suelo-planta con los valores reales encontrados, se pone de manifiesto que otros factores llegan a ser determinantes, como son la composición de la solución de suelo y las propiedades de adsorción del mismo. Así, la información que se deduce de la aplicación de los esquemas

1. Departament de Química Analítica. Universitat de Barcelona. Av. Diagonal, 647. 08028 Barcelona.

de extracciones queda limitada a la explicación de cambios de comportamiento de los radionucleidos con el tiempo.

En este trabajo se presentan estudios realizados para explicar la movilidad de radionucleidos en suelos agrícolas mediterráneos, contaminados artificialmente por un aerosol radioactivo, y en suelos agrícolas procedentes de la antigua Unión Soviética que fueron contaminados por el accidente de Chernobil.

PALABRAS CLAVE: movilidad, transferencia, extracciones secuenciales.

#### ABSTRACT

Desorption techniques may be applied, especially sequential extraction schemes, to estimate the radionuclide fraction that may be taken up by plants, starting by desorbing the exchangeable radionuclide fraction, and ionic adsorbents with low concentration extractant solutions.

However, when comparing soil-to-plant transfer predictions with real values, it appears that other factors, such as soil adsorption properties or soil solution composition, are of paramount importance. Thus, sequential extractions only appear to be a good methodology to explain changes in radionuclide behaviour with time.

This paper presents some studies carried out to explain radionuclide mobility in Mediterranean agricultural soils artificially contaminated with a radioactive aerosol, and in agricultural soils

from the former Soviet Union which were contaminated by the Chernobyl accident.

KEY WORDS: mobility, transfer, sequential extractions.

#### 1. INTRODUCCIÓ

Els radionúclids poden arribar a constituir una important font de contaminació, i nombrosos estudis han estat efectuats sobre llur comportament en sòls, primer a partir de les proves nuclears als anys cinquanta i seixanta (Nishita *et al.*, 1956) i posteriorment, després d'emissions accidentals com, per exemple, la de l'accident de la central nuclear de Txernòbil (Carbol *et al.*, 1988).

La majoria dels estudis han estat basats en el comportament de radiocesi i radioestronci, per l'existència dels isòtops  $^{137}\text{Cs}$  i  $^{90}\text{Sr}$ , tots dos amb llargs períodes de semidesintegració, i també pel fet que són radionúclids que poden incorporar-se fàcilment a la cadena alimentària com a conseqüència de la substitució dels seus homòlegs químics, potassi i calci, respectivament (Roca i Vallejo, 1995).

Un dels enfocaments emprats en l'estudi del comportament de radionúclids en sòls ha estat basat en estudis de desorció. Primerament, es va comprovar que la determinació del contingut total de radionúclids en un sòl només donava idea dels nivells de contaminació, però no explicava la mobilitat d'aquests, de manera especial pel que feia referència a la migració vertical o a la

transferència a plantes. Així, es varen iniciar els estudis de distribució mitjançant l'aplicació d'extraccions úniques i seqüencials, en les quals s'intentava, en general, associar una fracció de radionúclid present en el sòl amb una fase d'aquest i, en particular, estimar la fracció bescanviable del radionúclid en el sòl com a predicció de la fracció mòbil potencialment disponible per la planta (Vidal i Rauret, 1994).

Una altra aproximació en els estudis de mobilitat ha estat basada en el càlcul dels coeficients de distribució ( $K_D$ ) dels radionúclids en diferents escenaris, és a dir, en medis amb diferents concentracions de les espècies competitives, generalment amb concentracions similars a la solució de sòl. Aquest enfocament permet estudiar millor els mecanismes de retenció dels radionúclids en sòls. Com a resultat d'aquests estudis, i referint-se als radionúclids objecte d'aquest treball, s'ha fet palès que el radioestronci interacciona per bescanvi reversible en els sòls, els paràmetres clau són la capacitat i composició del complex de bescanvi catiònic. En canvi, el radiocesi mostra una interacció selectiva amb els extrems expandits de les argiles (*Frayed Edge Sites* (FES) en la literatura), i els paràmetres clau són el potencial d'intercepció específic d'aquest setis, definit com 'el producte del coeficient de distribució a una determinada concentració de potassi ( $[K_D m_K], SIP_K$ )', i la composició de la solució del sòl, en especial de K i  $NH_4$  (Cremers *et al.*, 1988).

En aquest estudi hom presenta els resultats obtinguts en aplicar algunes d'aquestes metodologies (extraccions seqüencials, extracció emprant adsor-

bents iònics, estudis d'adsorció) per tal d'explicar la mobilitat de radionúclids en sòls agrícoles mediterranis, contaminats artificialment per un aerosol radioactiu, i en sòls agrícoles procedents de l'antiga Unió Soviètica que van ser contaminats per l'accident de Txernòbil.

## 2. MATERIAL I MÈTODES

### 2.1. Sòls estudiats

Diferents sòls han estat utilitzats en els estudis de mobilitat de radionúclids. Per una banda, dos sòls agrícoles mediterranis —sorrenc i francosorrenc— varen ser contaminats amb un aerosol radioactiu que simulava un accident nuclear. Aquest aerosol contenia  $^{110m}Ag$ ,  $^{85}Sr$  i  $^{134}Cs$  (Madoz-Escaude *et al.*, 1993). Per una altra banda, alguns estudis es van efectuar també amb sòls podzòlics i orgànics procedents de zones afectades directament per l'accident de Txernòbil.

### 2.2. Extraccions seqüencials

Diferents esquemes d'extraccions seqüencials varen ser aplicats per tal d'obtenir la distribució de radionúclids en sòls. A continuació es mostra un típic procediment experimental que cal seguir en l'aplicació d'un esquema (Vidal *et al.*, 1995).

FRACCIÓ 1: s'addicionen 10 ml  $g^{-1}$  de  $H_2O$  al sòl (20 ml  $g^{-1}$  per a sòls orgànics). La suspensió resultant s'agita durant 24 hores a temperatura ambient. Finalment, la solució sobrenedant se separa després de centrifugar.

FRACCIÓ 2: s'afegeixen 10 ml g<sup>-1</sup> de NH<sub>4</sub>AcO 1 mol L<sup>-1</sup> (20 ml g<sup>-1</sup> per a sòls orgànics) al residu de sòl i la suspensió s'agita durant 24 hores a temperatura ambient, seguint un procediment similar a la fracció anterior.

FRACCIÓ 3: s'afegeixen 10 ml g<sup>-1</sup> de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> al residu, digerint la mostra durant una hora i mitja a 85 °C.

FRACCIÓ 4: s'addicionen 10 ml g<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> 8 mol L<sup>-1</sup> (més unes gotes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) al residu de sòl, deixant digerir la suspensió durant una hora i mitja a 85 °C. El procediment es repeteix a continuació. Per a sòls orgànics la relació és de 20 ml g<sup>-1</sup>, amb dues etapes de 3 + 16 hores.

A l'igual que en la fracció 1, les solucions sobrenedants se separen del residu de sòl per centrifugació, i es determina el contingut de radionúclid en els sòls inicial i final, així com en tots els extractes líquids.

Com es pot observar en el procediment descrit, la mostra de sòl se sotmet a una seqüència d'agents extractants de poder solubilitzador creixent, que permet definir una sèrie de fraccions de radionúclid associat operacionalment a diferents fases del sòl. En aquest exemple, s'inicia l'extracció del radionúclid per la fracció de radionúclid soluble i bescanviable (fraccions 1 i 2), es continua per una extracció a pH àcid (fracció 3) i una extracció en medi oxidant (fracció 4), i finalment es defineix una fracció de radionúclid residual o fixat (irreversiblement, en un principi) al sòl. Altres esquemes proposen extraccions en medi àcid més

suaus o fins i tot etapes intermèdies amb extracció en medis reductors (Riise *et al.*, 1990).

La fracció bescanviable sol ser la de major importància. En aquest treball hom mostrarà la importància de les diferents condicions experimentals i de l'agent extractant utilitzat en la seva estimació.

### 2.3. Desorció amb adsorbents iònics

Altres tècniques de desorció han estat dissenyades per a una millor quantificació de la fracció disponible de radionúclid, tal com són les tècniques que utilitzen adsorbents iònics amb solucions extractants de baixa concentració (denominades tècniques *infinite-bath* a la literatura) (Wauters *et al.*, 1994).

El procediment seguit es resumeix a continuació. Es dispersen mostres de sòls (≈10g) en una solució de NH<sub>4</sub>Cl 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> (200 ml) i s'equilibren dialíticament amb un adsorbent que tingui una gran afinitat amb el radionúclid d'estudi. L'adsorbent (en aquest cas, hexacianoferrat d'amoni i coure, 1,5 g) es troba en una membrana de diàlisi amb 5 ml de NH<sub>4</sub>Cl 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. El sistema s'agita i l'adsorbent es renova cada 24-48 h. Així es garanteix un flux de desorció amb nivells de concentració de radionúclid a la solució pròxims a 0. El procediment es repeteix fins que l'activitat mesurada en l'adsorbent sigui inferior a l'1 % del total desorbit, mesurant també les activitats inicial i final del sòl.

**2.4. Càlcul dels potencials específics d'intercepció i de coeficients de distribució ( $K_D$ ) *in situ***

El càlcul dels potencials específics d'intercepció de radiocesi (SIP) ha estat àmpliament descrit a la literatura (Sweeck *et al.*, 1990). En resum, els valors s'obtenen després de preequilibrar mostres de sòls ( $\approx 0,5$  g) amb 30 ml de solucions AgTU ( $0,015 \text{ mol L}^{-1}$ ) -KCl, en un interval de concentracions de K usualment fins  $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . Una última equilibració té lloc amb solucions marcades amb  $^{137}\text{Cs}$ ; és possible el càlcul dels valors de  $K_D$  (Cs) a partir dels nivells de  $^{137}\text{Cs}$  en les solucions sobrenedants abans i després de l'última equilibració. El producte de  $K_D$   $m_K$  representat envers  $m_K$  arriba a un *plateau*, que és considerat el potencial específic

d'intercepció en medi de K ( $[K_D \cdot m_K]$ ,  $\text{SIP}_K$ ). A més, si es coneixen les concentracions de K i  $\text{NH}_4$  a la solució del sòl, hom pot calcular la  $K_D$  *in situ*, considerant la diferent competitivitat dels cations K i  $\text{NH}_4$  en els setis específics (uns cinc cops més competitiu els ions  $\text{NH}_4$ ). Així, la  $K_D$  *in situ* pot ser calculada a partir de la següent expressió (Vidal *et al.*, 1995):

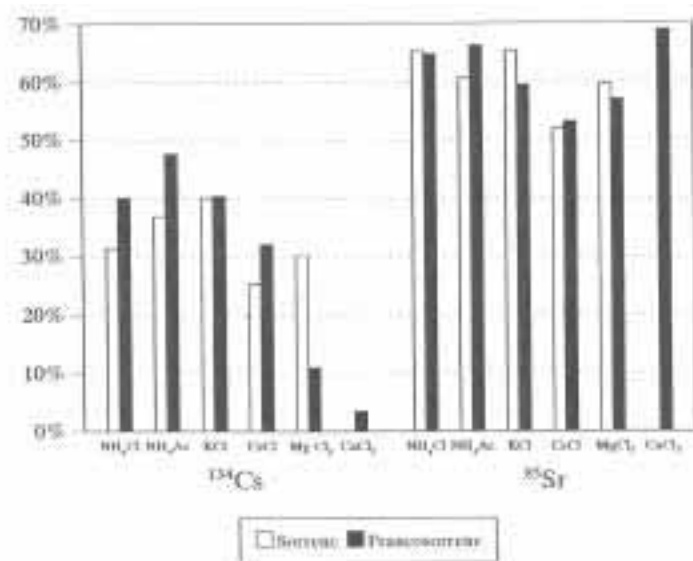
$$K_D \text{ in situ: } \text{SIP}_K / (m_K + 5 \cdot m_{\text{NH}_4})_{\text{SS}}$$

**3. RESULTATS I DISCUSSIÓ**

**3.1. Estimació de la fracció bescanviable amb extraccions úniques**

La quantificació de la fracció de radionúclid bescanviable és altament

**FIGURA 1.** *Influència de les condicions experimentals en els percentatges de desorció*



operacional, a l'igual que la resta de fraccions definides després de l'aplicació d'un esquema d'extraccions seqüencials. Els dos factors que més influencien la quantificació són les condicions experimentals i l'agent extractant emprat.

#### a) Influència de les condicions experimentals

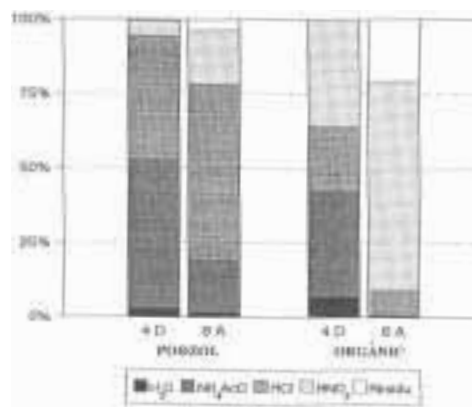
La figura 1 mostra un exemple de la influència de les condicions experimentals en la quantificació de la fracció bescanviable. En aquest cas hom varia el temps d'extracció i la relació entre volum d'agent extractant i massa de sòl, emprant  $MgCl_2$  com a agent extractant i aplicant-ho a la determinació de la fracció bescanviable en sòls agrícoles mediterranis prèviament contaminats per un aerosol radioactiu.

Dels resultats obtinguts es fa palès que l'efecte del canvi de les condicions experimentals depèn del radionúclid estudiat i fins i tot del sòl estudiat. Així, pel  $^{85}Sr$  la influència és nul·la en el sòl sorrenc, però apreciable en el sòl francosorrenc. Pel que fa a  $^{134}Cs$  i  $^{110m}Ag$ , les diferències són sempre molt significatives, amb extraccions més eficients per superiors temps d'extracció i relacions volum d'agent extractant/massa de sòl.

#### b) Influència de l'agent extractant

La figura 2 recull diferents percentatges d'extracció de  $^{134}Cs$  i  $^{85}Sr$  dependent de l'agent extractant emprat, en un experiment paral·lel a l'anterior. En

**FIGURA 2.** Influència de l'agent extractant en l'estimació de la fracció bescanviable



aquest cas, la quantificació de la fracció bescanviable tenia com a objectiu l'explicació de la diferent transferència sòl-planta observada en els dos sòls, la qual era més gran pel  $^{85}Sr$  que pel  $^{134}Cs$ , i superior en el sòl sorrenc que en el francosorrenc.

Independentment de l'agent extractant considerat, la fracció bescanviable del  $^{85}Sr$  és superior a la del  $^{134}Cs$ , la qual cosa està d'acord amb els factors de transferència observats. Tanmateix, les similars fraccions bescanviables trobades en ambdós sòls pel  $^{85}Sr$  indica que altres factors han de ser considerats per a explicar les diferències en la transferència, com pot ser, en aquest cas, la diferent concentració de Ca en la solució de sòl, superior en el cas del sòl francosorrenc.

Similars conclusions poden ser deduïdes pel  $^{134}Cs$ . Experimentalment la transferència és superior en el sòl sorrenc, en canvi, la predicció de mobilitat depèn de l'agent extractant utilitzat.

Aquesta fóra semblant en els dos sòls segons l'extracció amb KCl, superior en el francosorrenc si empren  $\text{NH}_4\text{AcO}$  o superior en el sorrenc —d'acord, doncs, amb la transferència relativa trobada— utilitzant  $\text{MgCl}_2$ . En qualsevol cas, aquestes aparents contradiccions posen de manifest la necessitat de considerar altres factors, i no únicament la fracció bescanviable, en la predicció de mobilitat del radionúclids en un sistema sòl-planta.

### 3.2. Estimació de la fracció disponible amb adsorbents iònics

Per a intentar millorar la quantificació de la fracció de radionúclid bescanviable, es pot quantificar utilitzant la tècnica de desorció amb adsorbents iònics. Així, la taula 1 recull una comparació dels percentatges de desorció de  $^{137}\text{Cs}$  obtinguts emprant les dues tècniques, tant la que usa adsorbent iònic, com la tradicional extracció única amb una sal amònica. En aquest cas, l'experiment es va dur a terme amb sòls agrícoles de l'antiga Unió Soviètica, que havien estat contaminats directament per l'accident de Txernòbil.

**TAULA I.** Comparació dels percentatges de desorció de  $^{137}\text{Cs}$  obtinguts emprant les tècniques d'adsorbent iònic i d'extracció única

Tipus de sòl	Adsorbent iònic	Fracció bescanviable
Podzòlic-1	20,3	9,3
Podzòlic-2	32,1	17,9
Podzòlic-3	36,7	19,2
Orgànic-1	5,8	—
Orgànic-2	11,6	1,0

Dos tipus de sòl varen ser estudiats, podzòlics i orgànics, tots dos provinents de diferents camps experimentals. Els resultats als camps experimentals havien demostrat una major transferència sòl-planta en el cas dels sòls orgànics, i de nou l'objectiu d'aquest estudi era buscar una explicació a aquest fet.

Tal com mostra la taula 1, la tècnica de desorció que emprava l'adsorbent iònic en contacte dialític amb la solució extractant acaba obtenint percentatges de desorció clarament superiors a la tècnica d'extracció única ordinària. Malgrat aquesta millora, clarament observada en els sòls podzòlics, no s'aconsegueix trobar una explicació als factors de transferència trobats, ja que és en els sòls orgànics on es troben els inferiors percentatges de desorció.

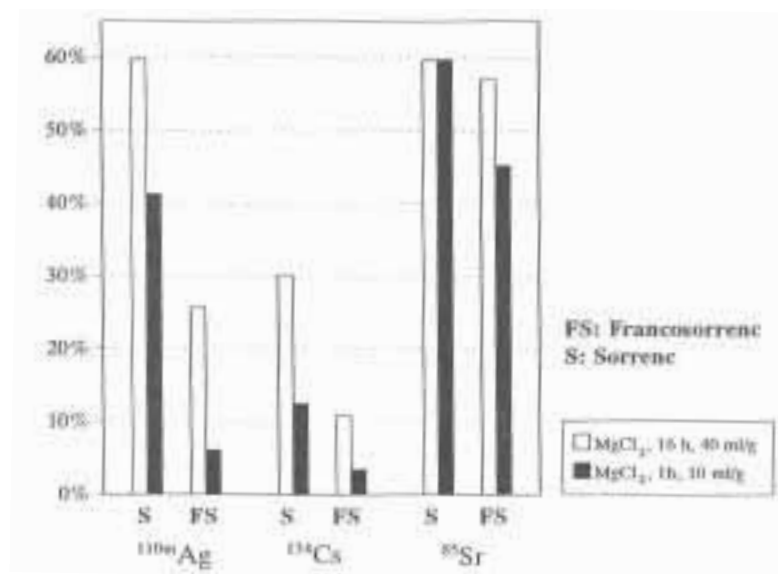
### 3.3. Estudis de canvis de la distribució amb el temps

En els apartats anteriors ha quedat palesa la limitació de la utilització de la fracció bescanviable com a eina de predicció de la mobilitat d'un radionúclid, així com la necessitat del coneixement d'altres factors (composició de la solució de sòl, per exemple) en aquesta predicció.

En qualsevol cas, els estudis de desorció poden ser útils en l'explicació de canvis del comportament de radionúclids amb el temps, de manera especial pel que fa referència a la disminució de la mobilitat.

La figura 3 n'és un exemple. En

FIGURA 3. Canvis de la distribució de radiocesi amb el temps



aquesta, s'han representat les distribucions de <sup>137</sup>Cs obtingudes després de l'aplicació d'un esquema d'extraccions seqüencials. Les distribucions corresponen a un sòl podzòlic i a un sòl orgànic, sis anys després de l'accident de Txernòbil (mostres 6A) i quatre dies després de contaminar amb radionúclid soluble (4D), per tal de simular la distribució inicial.

Comparant les distribucions, s'observa que al llarg del temps hi ha hagut un cert *envelliment* en les distribucions, amb un decreixement de la fracció de radiocesi bescanviable (extracció amb NH<sub>4</sub>AcO) i un augment de la fracció de radionúclid fixat al sòl (fracció extreta amb HNO<sub>3</sub> i residual). Aquests canvis es corresponen amb la disminució de la transferència sòl-planta al llarg dels anys, observada experimentalment.

### 3.4. Avaluació de la $K_D$ *in situ* com a factor de predicció de la mobilitat

L'aplicació dels estudis d'adsorció en estudis de biodisponibilitat es posa de manifest en el càlcul dels coeficients de distribució ( $K_D$ ) *in situ*, tal com es descriu en la secció de materials i mètodes.

La taula II recull algunes de les característiques dels sòls podzòlics i orgànics estudiats, tals com la capacitat d'intercanvi catiònic (CIC), el K i NH<sub>4</sub> bescanviables, els potencials específics d'intercepció en medi de K (SIP<sub>K</sub>) i les concentracions de K i NH<sub>4</sub> en la solució de sòl. Del càlcul deduït de la  $K_D$  *in situ*, se'n pot concloure que en aquest cas sí és possible predir en quin sòl la transferència sòl-planta serà superior, tal com es demostra amb els valors més petits trobats en els sòls orgànics, de-



**TAULA II.** Càlcul de la  $K_D$  in situ, a partir dels valors del potencial d'intercepció específic i de la concentració de K i  $NH_4$  en la solució de sòl

Sòl	*CIC	* $K_{besc}$	* $NH_4_{besc}$	*SIP <sub>K</sub>	** $NH_4_{SS}$	** $K_{SS}$	* $K_D$
Podzòlic-1	36	0,94	0,94	460	0,31	0,31	250
Podzòlic-2	24	3,38	1,57	710	0,65	1,39	150
Podzòlic-3	50	2,49	1,77	470	0,68	0,96	110
Orgànic-1	1.030	4,43	11,60	520	2,27	0,86	45
Orgànic-2	1.140	6,23	8,64	260	2,19	1,58	20

Unitats: \*  $\mu\text{eq g}^{-1}$  \*\*  $\mu\text{eq mL}^{-1}$  +  $\text{mL g}^{-1}$

guts bàsicament als alts nivells de  $NH_4$  existents a la solució de sòl.

dó i A. Elsen la col·laboració en el treball experimental.

#### 4. CONCLUSIONS

La fracció bescanviable no és una eina predictiva en la comparació de la mobilitat de radionúclids en diferents tipus de sòls. Malgrat això, l'ús de la tècnica de desorció amb adsorbents iònics permet estimar la màxima quantitat de radionúclid disponible, i l'aplicació d'extraccions seqüencials permet l'explicació de canvis de comportament de radionúclids amb el temps —disminució de la transferència sòl-planta, per exemple—, considerant canvis mínims en la composició de la solució del sòl.

Els estudis de desorció milloren el coneixement de la retenció de radionúclids en sòls i semblen poder predir en quin sòl la mobilitat d'un radionúclid pot ser superior.

#### 5. AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen al Prof. A. Cremers la discussió de resultats i a J. Réal, T. Sauras, M. C. Roca, J. Tent, M. Llaura-

#### BIBLIOGRAFIA

- CARBOL, P.; ITTNER, T.; SKALBERG, M. (1988). «Radionuclide deposition and migration of the Chernobyl fallout in Sweden». *Radiochim. Acta*, 44-45, p. 207-212.
- CREMERS, A.; ELSÉN, A.; PRETER, P. DE; MAES, A. (1988). «Quantitative analysis of radiocaesium retention in soils». *Nature*, 335, p. 247-249.
- MADOZ-ESCAUDE, C.; REAL, J.; FEURSTEIN, J.; HAMONIAUX, M.; ROUXEL, R. (1993). «Aeropoly: caractérisation d'émission d'aérosols lors de tirs 'Polyr'». Internal rapport. CEN Cadarache.
- NISHITA, H.; KOWALEWSKY, B. W.; STEEN, A. J.; LARSON, K. H. (1956). «Fixation and extractability of fission products contaminating various soils and clays:  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{144}\text{Ce}$ ». *Soil Sci.*, 81, p. 317-326.
- RIISE, G.; BJOERNSTAD, H. E.; LIEN, H. N.; OUGHTON, D. H.; SALBU, B. (1990). «A study on radionuclide association with soil components using a sequential extraction procedure». *J.*

- Radioanal. Nucl. Chem.*, 142, p. 531-538.
- ROCA, M. C.; VALLEJO, V. R. (1995). «Effect of soil potassium and calcium in caesium and strontium root uptake». *J. Environ. Radioactivity*.
- SWEECK, L.; WAUTERS, J.; VALCKE, E.; CREMERS, A. (1990). «The specific interception potential of soils for radio-caesium». A: DESMET, G.; NASSIMBENI, P.; BELLI, M. [ed.]. *Proc. CEC Int. Conf. on Transfer of Radionuclides in Natural and Semi-Natural Environments*. Londres: Elsevier Applied Science Publishers, p. 249-258.
- VIDAL, M.; RAURET, G. (1994). «Prediction capacity of a sequential extraction scheme». *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 181, p. 85-95.
- VIDAL, M.; ROIG, M.; RIGOL, A.; LLAUDÓ, M.; RAURET, G.; WAUTERS, J.; ELSSEN A.; CREMERS, A. (1995). «Two approaches to the study of radiocaesium partitioning and mobility in agricultural soils from the Chernobyl area». *Analyst*, 120, p. 1.785-1.791.
- WAUTERS, J.; SWEECK, L.; VALCKE, E.; ELSSEN, A.; CREMERS, A. (1994). «Availability of radiocaesium in soils: a new methodology». *Sci. Total Environ.*, 157, p. 239-248.