

KRYSPINA ŚMIERZCHALSKA

*Rolnicza Pracownia Izotopowa PAN*

## ZACHOWANIE SIĘ CEZU-137 W GLEBACH I UKŁADACH GLEBA—ROŚLINA

### Wstęp

Zachowanie się nuklidów opadu radioaktywnego w glebach, ich migracja i akumulacja w warstwach najintensywniejszego pobierania przez rośliny stanowią przedmiot obszernych badań związanych ze skażeniem plonów. Wyniki tych badań dają podstawę do przewidywania stopnia skażenia plonów przy różnym poziomie opadu radioaktywnego i różnych warunkach klimatyczno-glebowych. Poznanie parametrów, które wpływają na poziom skażenia gleb i roślin pozwala również na rozważenie możliwości jego obniżenia za pomocą niektórych zabiegów agrotechnicznych jak nawożenie czy uprawa roli.

Badania na ten temat koncentrowały się początkowo głównie na stronczie-90. W ostatnich latach więcej uwagi poświęcono również cezowi-137, który obok strontu-90 stanowi groźny składnik opadu radioaktywnego ( $T_{1/2}$  dla Cs-137 wynosi 30 lat).

W literaturze nowszej pojawia się coraz więcej badań, które dotyczą innych nuklidów opadu radioaktywnego jak np. Ru-106, Ce-144 (22, 25, 28), a także nuklidów skażających środowisko przy pokojowym wykorzystaniu energii atomowej, pochodzących z reaktorów i elektrowni atomowych jak np. Zn-65, T, Kr-85, P-32, C-14 a także Pu-239 i Fe-55 (26).

Badania nad skażeniami można podzielić na dwie grupy, z których jedna obejmuje systematyczną kontrolę poziomu radionuklidów, przede wszystkim Sr-90 i Cs-137 w opadach atmosferycznych, wodach, glebach, roślinach oraz produktach pochodzenia roślinnego i zwierzęcego, szczególnie tych, które stanowią podstawę diety i są głównym źródłem radioaktywności dostającej się do organizmu człowieka (1, 25). W niektórych krajach, np. w Finlandii kontrola poziomu skażenia ludzi cezem-137 prowadzona jest w terenie przy zastosowaniu specjalnej przewoźnej aparatury do pomiaru promieniowania całego ciała.

Drugą grupę badań stanowią prace nad wpływem różnych czynników na zachowanie się radionuklidów w łańcuchu żywnościowym: gleba — roślina — zwierzę — człowiek i w poszczególnych jego ogniwach. Tego typu

badania pozwalają na opracowanie modeli do przewidywania poziomu skażenia. Zagadnienia te uwzględniające nowsze dane literaturowe zostały przedstawione w referacie przeglądowym (54).

Dane odnośnie skażenia cezemu-137 gleb, uzyskiwane w ramach prowadzonej kontroli wykazują, że najwyższy poziom radionuklidu stwierdzono w Anglii, USA i Danii. W Anglii w roku 1960 zawartość cezu-137 w glebach wahała się w granicach 22—116 mCi/km<sup>2</sup>; w USA w roku 1968 średnie skażenie gleb Cs-137 wynosiło 85 mCi, a największa zawartość radionuklidu przewyższała 100 mCi na km<sup>2</sup>.

W Danii (1) średnia zawartość Cs-137 w glebach, obliczona dla 8 stacji doświadczalnych, w roku 1970 wynosiła 108 mCi przy wahaniach 76—138 mCi/km<sup>2</sup>. Stosunek zawartości w glebach Cs-137 : Sr-90 w roku 1970 wynosił 1,97, a w roku 1964 wynosił 1,75.

Stosunek tych nuklidów w glebach polskich określono na 1,6. W roku 1962 średnia zawartość Cs-137 w glebach dla całej Polski wynosiła około 40 mCi/km<sup>2</sup>. W roku 1964 średnia zawartość cezu w glebach województwa warszawskiego wykazała niższy poziom skażenia, a mianowicie 24 mCi Cs-137 na km<sup>2</sup> (22).

#### *Przyswajalność Cs-137 w układzie gleba — roślina*

Głównym źródłem skażenia roślin cezemu-137 jest gleba, gdzie nuklidy opadu radioaktywnego dostają się z opadami atmosferycznymi jeszcze przez szereg lat po wybuchach nuklearnych.

Udział radionuklidów skażających plony roślin poprzez części wegetatywne ma większe znaczenie jedynie w okresie dużej aktywności opadu bezpośrednio po wybuchach.

Przyswajalność akumulowanego w glebach cezu-137 zależy od właściwości gleb, a także częściowo od warunków klimatycznych i działalności człowieka (2, 3, 4, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 23, 24, 25, 30, 35, 38, 43, 49, 50, 55).

Różnice w przyswajalności cezu dla roślin mogą wynikać również z cech gatunkowych. Do niedawna literatura nie dostarczała wielu przykładów badań na ten temat, poza danymi dotyczącymi skażenia roślin radionuklidami oznaczanego w ramach kontroli poziomu radioaktywności. Nowsze badania przeprowadzone w Danii bliżej naświetlają to zagadnienie. Andersen (3) podaje wyniki doświadczeń wazonowych, w których na 21 glebach, przy różnym poziomie ich skażenia, badano pobieranie cezu-137 przez 44 gatunki, reprezentujące najważniejsze grupy i rośliny upraw rolniczych i ogrodniczych. Porównywany stosunek Cs-137/K (mCi Cs-137/1 g K) wahał się znacznie nawet dla tych samych roślin, np. przy różnych terminach sprzętu, co wskazuje na brak jego stałości jako cechy

gatunkowej, a zależność od warunków agrotechnicznych. Niemniej jednak pewne różnice gatunkowe dla roślin w tych samych warunkach glebowych i agrotechnicznych są wyraźne i dla niektórych bardzo duże. I tak np. stosunek Cs-137/K był większy u kostrzewy, rajgrasu i tymotki niż u roślin zbożowych. Porównując te ostatnie, był on wyższy u owsa, ryżu, prosa niż u jęczmienia, pszenicy, żyta. W porównaniu z roślinami wyżej wymienionymi rośliny motylkowe pobierały na ogół więcej cezu. Największy stosunek Cs-137/K stwierdzono u koniczyn, wyki i lucerny, a trzykrotnie mniejszy u grochu. Jeszcze większą zawartość cezu stwierdzano u takich roślin, jak np. kapusta, marchew, buraki.

Przyswajalność cezu-137 dla roślin może być w różnym stopniu modyfikowana przez czynniki agrotechniczne. I tak np. głębsza uprawa mechaniczna powoduje mieszanie zakumulowanego na powierzchni Cs-137 z większą ilością gleby, co rozcieńcza zawartość radionuklidu i zmniejsza jego pobranie.

Nawożenie potasem, azotem czy innymi składnikami może również wpływać na przyswajalność radionuklidu. Zagadnienie to będzie obszerniej rozważane w dalszej części rozdziału.

Przyswajalność cezu oceniana jest na podstawie obliczanego stosunku Cs-137/K, występującego w roślinach i glebach nazywanego współczynnikiem dyskryminacji ( $K_d$ ) lub stosunkiem obserwowanym (OR).

$$K_d = \frac{\text{Cs-137/K (w roślinach)}}{\text{Cs-137/K (w glebach)}}$$

Niektórzy badacze do oceny przyswajalności cezu dla roślin posługują się tak zwanym współczynnikiem przechodzenia (Transfer coefficient), który wyraża procentowy udział radionuklidu pobranego przez rośliny z ogólnej jego zawartości w glebie.

Na ogół przyjmuje się, że współczynnik dyskryminacji Cs-137 dla układu gleba — roślina waha się w granicach 0,0008 — 0,8. Tak duże różnice są wynikiem przede wszystkim właściwości glebowych, a głównie kompleksu sorpcyjnego, którego zdolności silniejszego lub słabszego wiązania radionuklidu zależą przede wszystkim od zawartości minerałów ilastych oraz związków organicznych. Również rodzaj i koncentracja kationów wysycających kompleks sorpcyjny oraz występujących w roztworze glebowym może mieć wpływ na mobilność cezu i jego przyswajalność dla roślin. Znaczenie tych czynników ilustrują przytoczone poniżej wyniki prac niektórych autorów.

Badania Fredrikssona i wsp. (14) potwierdzają znaczenie substancji organicznej i koloidalnej frakcji mineralnej w przyswajalności cezu dla

roślin. Doświadczenia przeprowadzone na 12 glebach szwedzkich nad pobieraniem cezu-137 przez jęczmień i groch wykazały, że podniesienie zawartości substancji organicznej a zmniejszenie zawartości frakcji ilastej zwiększało pobranie cezu przez rośliny. Doświadczenia te wykazały również, że przy podglebiu mniej zbitym, łatwiej dostępnym dla korzeni roślin, pobranie cezu-137 przez rośliny z warstwy ornej zmniejszyło się o 1/3 w porównaniu do jego zawartości w plonie roślin rosnących na glebie o podglebiu zbitym.

W innych doświadczeniach Fredrikssona (12) na glebach laterytowych, ubogich w potas i minerały ilaste wiążące cez, pobranie radionuklidu przez rośliny było bardzo duże, w porównaniu z glebami szwedzkimi (gliniastymi). Na jednej z takich gleb laterytowych, pochodzącej z Brazylii rośliny pobrały aż 7,2% ogółem dodanego cezu-137, podczas gdy najczęściej stwierdzane ilości stanowią ułamki procentu. Wykazano też, że nawożenie tych gleb potasem w niektórych przypadkach obniżało pobranie radionuklidu. Nie jest to jednak regułą, czasem może wystąpić zjawisko odwrotne.

Souza, Kirchmann i Lehr (50) oznaczali cez zasorbowany przez substancję organiczną i frakcję mineralną w glebach pastwiskowych oraz jego przyswajalność dla roślin z tych dwóch frakcji. Stwierdzono większe pobranie cezu z frakcji organicznej, co potwierdza fakt słabszego wiązania nuklidu przez koloidy organiczne. Na glebach zawierających dużo substancji organicznej (13,2%) oraz mało frakcji ilastej (2,1%) współczynnik OR obliczony dla substancji organicznej i frakcji mineralnej wynosił 2,7, podczas gdy na glebie o niższej zawartości próchnicy (3,5%) i większej zawartości frakcji ilastej był on równy 1,3.

Doświadczenia przeprowadzone przez Grzybowską i Włodka (23) wykazały, że z gleby bardziej próchnicznej (5,8%) pobranie cezu-137 przez kupkówkę i lucernę w okresie 2-letniej wegetacji wynosiło 0,3% dawki dodanej, podczas gdy z gleby biellicowej i piaszczystej wynosiło 0,1 lub poniżej 0,1%.

Frissel i Poelstra (18) również stwierdzili większe pobranie cezu-137 przez rośliny na glebach bardziej próchnicznych.

Andersen (3) na podstawie wyników doświadczeń wazonowych przeprowadzonych z koniczyną i rajgrasem nad wpływem rodzaju gleb na przyswajalność cezu dla roślin wnioskuje o większej jego dostępności na glebach piaszczystych i torfowych, a mniejszej na glebach cięższych. Szukając korelacji pomiędzy pobraniem cezu przez rośliny a zawartością części spławialnych, autor podzielił badane gleby na 3 grupy: o zawartości części spławialnych poniżej 9%, w granicach 9—15,8% oraz powyżej 16%. Zawartość cezu-137 w plonach roślin na wszystkich glebach wahała się w okresie wegetacji trwającym około 20 miesięcy, w czasie których ze-

brano 8 pokosów rajgrasu. Wyraźnie wzrastała przy wyczerpywaniu się gleb z przyswajalnego potasu i malała po zastosowaniu nawożenia potasowego. Również wyraźne różnice wystąpiły pomiędzy wyodrębnionymi grupami gleb. Mniejszą zawartość cezu-137 stwierdzono w plonach roślin na glebach o dużej zawartości części splawialnych (powyżej 16%). Podobne wyniki stwierdzono w doświadczeniach z koniczyną.

Marckwordt i Lehr (36) w oparciu o laboratoryjną metodę oznaczania przyswajalności cezu w glebach, określili przyswajalność nuklidu jako funkcję zawartości substancji organicznej i frakcji ilastej. Badania obejmowały gleby bardzo różniące się zawartością substancji organicznej (1,3—63,0%) oraz frakcji ilastej (1,7—61,8%). W laboratoryjnej metodzie przyswajalności cezu jako jon wypierający zastosowano Mg w postaci azotanu magnezu o koncentracji 0,5 n roztworu.

Oznaczoną w tych badaniach przyswajalność cezu-137 w glebach opisano następującym równaniem:

$$Y = 0,9874 + 0,2099 X_1 - 1,1479 X_2,$$

w którym:

$Y = \log. \% Cc$  wymiennego przy stosowaniu jonu Mg,

$X_1 = \log. \%$  zawartości substancji organicznej,

$X_2 = \%$  zawartości minerałów ilastych.

Współczynnik przyswajalności cezu obliczony w tych doświadczeniach wynosił:

dla gleb ornych 0,004—0,06 pCi/kg gleby,

dla gleb łąkowych 0,012—0,18 pCi/kg

(1 pCi Cs-137/kg gleby odpowiadał skażeniu 1 mCi/km<sup>2</sup>).

Jak już zaznaczono powyżej, na przyswajalność cezu może mieć wpływ obecność niektórych jonów w układzie gleba — roztwór lub wprowadzenie ich do układu. Efekt jest zależny od warunków glebowych i rodzaju zachodzących reakcji. I tak np. przy dużym rozcieńczeniu cezu-137 potasem pobranie radionuklidu przez rośliny może być mniejsze.

Fredriksson (12) na niektórych glebach laterytowych, a także na niektórych glebach szwedzkich stwierdzał, że dodanie potasu obniżało zawartość radionuklidu w roślinach. Były jednak przypadki, że pod wpływem nawożenia potasem wzrastało pobranie cezu przez rośliny. Ten efekt mógł być wynikiem zwiększonej wymiany pomiędzy zasorbowanym przez kompleks glebowy cezem-137 a wprowadzonym do układu jodem potasu, co zwiększyło koncentrację cezu w roztworze.

Podobne zjawisko obserwowali Nishita i wsp. (39, 40) po dodaniu do gleby skażonej Cs-137 stabilnego cezu. Zamiast oczekiwanego mniejszego pobrania cezu-137 na skutek jego rozcieńczenia masowego izotopem stabilnym, miało miejsce zwiększone pobranie radionuklidu przez rośliny.

Obniżający efekt nawożenia potasem na pobranie Cs-137 przez rośliny wykazują również inni badacze (2, 20, 24).

Poza Andersenem (3), który w cytowanych wyżej doświadczeniach stwierdził wyraźne współdziałanie pomiędzy potasem i cezem, a także wpływ nawożenia azotowego, również w badaniach Jacksona i wsp. (24) jony potasu najsilniej obniżały pobranie cezu przez rośliny, natomiast jony  $\text{NH}_4$ , Rb i Na zwiększały je. Działanie tych kationów badano przy różnym odczynie pH 5,3—7,4; nie stwierdzono, aby wahania odczynowe miały wpływ na pobieranie cezu.

Wpływ jonu amonowego na większą przyswajalność cezu-137 wykazał Fredriksson (12). Nawożenie skażonej gleby azotanem amonu zwiększało pobieranie cezu-137 przez rośliny, co autor przypisuje silniejszej wymianie zasorbowanego w glebie cezu przez jony amonu.

Również Tensho i wsp. (55) wnioskuje, że jony amonu obecne w większych ilościach w glebach ryżowych powodowały duże pobranie Cs-137 przez rośliny.

Badania Gissel-Nielsen i Andersena (20) dostarczają dalszych wyników dotyczących działania nawożenia potasowego i azotowego, a także wpływu magnezu oraz stabilnego cezu na pobieranie Cs-137 i jego akumulowanie w roślinach owsa. Potwierdzają one wykazywany w doświadczeniach wyżej cytowanych badaczy obniżający wpływ nawożenia potasowego na pobieranie Cs-137 przez rośliny, pod wpływem którego wzrastała zawartość potasu w plonach roślin, a pobranie cezu obniżało się sześciokrotnie. Nawożenie azotem zwiększało koncentrację Cs-137 w ziarnie i słomie owsa. Magnez natomiast miał bardzo mały wpływ na pobranie przez rośliny potasu a także cezu-137. Dodanie stabilnego cezu zwiększało koncentrację Cs-137 w roztworze glebowym.

Z innych czynników, które mogą mieć wpływ na przyswajalność dla roślin zasorbowanego w glebach cezu-137 należy wymienić wilgotność gleb. Wyjaśnienie tego zagadnienia nie jest możliwe bez posiadania danych eksperymentalnych, których dostępna literatura nie dostarcza.

Badania szeregu autorów (34, 48) wykazują, że przesuszanie gleb sprzyjało większemu wiązaniu cezu (podobne wyniki stwierdzano w badaniach nad potasem). Z drugiej strony wiadomo, że przy mniejszym uwilgotnieniu wzrasta koncentracja soli w roztworze glebowym, co może mieć wpływ na większą desorpcję cezu luźniej związanego przez kompleks sorpcyjny. Na ogół znany jest fakt, że większa wilgotność gleb (w latach o dużym nasileniu opadów w sezonie wegetacyjnym) sprzyja większej rozpuszczal-

ności i przyswajalności dla roślin potasu glebowego. Wiadomo jednak, że zasorbowany w mikrokoncentracjach cez jest trudniej usuwany z kompleksu sorpcyjnego.

Doświadczenia wazonowe przeprowadzone przez Karawajewę (25) wykazały, że przy zwiększeniu uwilgotnienia gleby z 25 do 80% całkowitej pojemności wodnej wzrastała ogólna zawartość Cs-137 w częściach nadziemnych roślin.

### *Sorpcja i desorpcja Cs-137 w glebach*

Występujący w glebach Cs-137 pochodzi z opadów radioaktywnych dostających się z opadami atmosferycznymi i cała jego ilość jest akumulowana w górnej warstwie.

Jak już podano we wstępie, poziom skażenia cezem-137 może wahać się w szerokich granicach, wynoszących od 24—134 mCi na km<sup>2</sup>. W przeliczeniu na ilości wagowe są to wartości bardzo małe; każdemu mCi Cs-137 na km<sup>2</sup> odpowiada 10<sup>-5</sup> g radionuklidu.

Również zawartość cezu stabilnego w glebach w stanie naturalnym (Cs-133) jest mniejsza niż innych mikroskładników (0,3—26 ppm).

Jak wykazują dotychczasowe badania przemieszczanie się cezu-137 w glebach jest minimalne. Ani procesy dyfuzji, ani transport z prądem wodnym nie mają większego znaczenia, ze względu na bardzo silną sorpcję radionuklidu zaraz po zetknięciu się z glebą.

Na rozmieszczenie cezu w glebie najbardziej wpływa mechaniczna uprawa, na skutek której ulega przemieszaniu z głębszymi warstwami gleby. Pewną rolę przypisuje się również transportowi biologicznemu, głównie poprzez system korzeniowy oraz mezofaunę. Zagadnienia te nie są jednak eksperymentalnie wyjaśnione.

Akumulowanie się cezu-137 w górnej warstwie gleb było wykazywane w warunkach naturalnych przy warstwowym pobieraniu próbek. Stwierdzano je również w badaniach laboratoryjnych. Między innymi Frissel i Poelstra (wyniki nieopublikowane) badając przemieszczanie się cezu w kolumnach glebowych — profilów pobranych w stanie naturalnym — stwierdzili, że wprowadzony na powierzchnię gleb cez w 70—80% (dodanej dawki) był akumulowany 6-mm warstwie.

Doświadczenia laboratoryjne potwierdzają bardzo silną ogólną sorpcję Cs-137 w glebach i tylko małe różnice spowodowane rodzajem gleb (10, 39, 52, 57).

W badaniach autorki (52) przeprowadzonych na 18 glebach należących do cięższych rodzajów a także piaszczystych, cez-137 był sorbowany w 99,6—99,9% dawki dodanej. Również doświadczenia Nishity i wsp. (39, 40) wykazały prawie stuprocentową sorpcję wprowadzanego cezu. Ta za-

sorbowana frakcja stanowiła według obliczeń autorów  $3,1 \times 10^{-10}$  % całkowitej pojemności kationów wymiennych (CEC) gleb. Titljanowa (57) w czterech glebach bardziej próchnicznych (zawierających 5,7—11,0% próchnicy) przy dawce cezu  $10^{-9}$  g/l stwierdziła, że był on sorbowany w 96,9—98,5%, a na glebie piaszczystej w 86,5%.

W glebach cięższych stosunkowo nieduży procent ogółem zasorbowanego cezu znajduje się w formie łatwo wymiennej. Znacznie większa część jest silniej wiązana i trudniej usuwana z kompleksu sorpcyjnego.

Ilości cezu-137 związane w postaci trudno wymiennej zależą od właściwości gleb. Oznaczenia laboratoryjne wykazują duże wahania w wartościach określających łatwo i trudniej wymienne ilości cezu-137 skażające gleby. Zależą one również w pewnym stopniu od metody przeprowadzania ekstrakcji, rodzaju i koncentracji jonu wypierającego. Najczęściej stosowanym dla określenia łatwiej wymiennej frakcji zasorbowanego nuklidu i trudniej wymiennej jest jon amonowy, chociaż i inne jak np. Mg, Na, Ca znajdują również zastosowanie. Powszechnie używane koncentracje jonów wypierających odpowiadają 0,5 lub 1,0 n roztworom. Charakterystyka siły wiązania cezu w glebach jest przeprowadzana na podstawie jednorazowej lub kilkakrotnej ekstrakcji.

Pomijając pewne różnice wynikające z zastosowanej metodyki, niżej przytoczone wyniki badań obrazują rozmiary wiązania cezu-137 w różnych glebach.

W doświadczeniach Titljanowej (57), przy koncentracji nuklidu w granicach  $10^{-11}$  —  $10^{-7}$  g/g gleby, łatwo wymienny cez stanowił 2,2—10,0% ogółem zasorbowanej dawki w glebach o większej pojemności sorpcyjnej, a 16% w glebie piaszczystej. Większy był udział łatwo wymiennych form cezu 20—40% przy wyższej koncentracji radionuklidu w glebach, powyżej  $10^{-7}$  g/g gleby.

W cytowanych powyżej doświadczeniach autorki (52) łatwo wymienny cez (ekstrahowany 0,5 n  $\text{NH}_4\text{Ac}$ ) stanowił w glebach cięższych 5—26%, a w glebach piaszczystych 37—48%. Jeszcze słabiej wiązany jest cez w glebach torfowych. Z ogólnej ilości cezu zasorbowanego przez gleby torfowe 38—84% znajdowało się w formie łatwo wymiennej (wyniki nieopublikowane).

Trudno wymienna sorpcja cezu-137 przypisywana jest głównie minerałom ilastym, a z najczęściej występujących w glebach: wermikulitowi, montmorillonitowi, illitowi i hydrobiotytowi, a więc minerałom, które są znane jako sorbenty potasu i amonu, silnie wiążące te kationy w przestrzeniach międzywarstwowych siatki krystalicznej. Inne minerały ilaste posiadają również zdolności wiązania Cs-137. Nishita i wsp. (39) stwierdzili je w badaniach z kaolinitem i bentonitem. W doświadczeniach Schul-



za i wsp. (48) wermikulit i chlorit wiązały cez najsilniej, illit słabiej a kaolinit najslabiej.

Zdolności sorpcyjne minerałów ilastych nie są wartością stałą. Zależą od szeregu czynników zewnętrznych w układzie sorbent-roztwór a między innymi od obecności związków organicznych, rodzaju i koncentracji kationów równoważących układ (24, 29, 39, 41, 45, 46). Jony pierwiastków jednowartościowych o własnościach sorpcyjnych zbliżonych do cezu mają większe znaczenie w tych procesach.

Przynależność cezu do grupy metali alkalicznych sugeruje jego zachowanie się analogiczne do innych kationów tej grupy, a przede wszystkim potasu i rubidu. Badania na ten temat wykazują szereg podobieństw, ale i pewne różnice szczególnie w procesach fizykochemicznych, w przebiegu których ma znaczenie budowa atomu pierwiastka i jego ciężar. Podobieństwu pierwiastków: potasu, rubidu i cezu przypisuje się między innymi zdolność zajmowania tych samych pozycji szczególnie przy niewymiennej sorpcji przez minerały ilaste. Natomiast zróżnicowaniem w stopniu hydratacji jonów tłumaczy się silniejszą sorpcję cezu w porównaniu z potasem i rubidem, stwierdzaną przez wielu autorów (44, 47, 51, 52, 57).

Z teorii termodynamicznej aktywności jonów w roztworach wynika, że jony pierwiastków jednowartościowych pod względem stopnia uwodnienia można uszeregować następująco:  $Li > Na > K > Rb > Cs$ . Jony cezu są najmniej uwodnione i mogą łatwiej przenikać przez warstwy wody otaczającej powierzchnie sorpcyjne minerałów i szybciej zajmować pozycje sorpcyjne w porównaniu z innymi kationami tej grupy. Mniej uwodnione jony cezu mają mniejszą średnicę otoczki wodnej i większy ładunek dodatni, co zgodnie z prawem Coulomba sprzyja ich silniejszemu wiązaniu przez sorbenty.

Doświadczenia autorki (52) przeprowadzone na kilkunastu glebach nad sorpcją potasu, rubidu i cezu, stosowanych w równoważnikowych makrokoncentracjach, potwierdzają silniejszą sorpcję cezu w porównaniu z potasem. Natomiast rubid był sorbowany w ilościach nieco mniejszych, ale bardzo zbliżonych do cezu. Na niektórych glebach wartości dla sorpcji rubidu i cezu były takie same. Podobny charakter sorpcji tych kationów zachował się przy stosowaniu ich w ilościach śladowych (K-42, Rb-86 i Cs-137), z tym że śladowe ilości były sorbowane silniej. Różnice występujące pomiędzy sorpcją tych trzech kationów miały zawsze charakter ilościowy.

Również Titljanowa (57) stwierdziła, że cez był sorbowany w glebach silniej niż rubid. Schulz i wsp. (48) na podstawie wyników wskazujących na silniejszą sorpcję w glebach cezu w porównaniu z potasem i amonem wnioskowali o innym charakterze jej przebiegu.

Silna sorpcja Cs-137 stwierdzona w koncentracjach śladowych jest zjawiskiem, które dotyczy wszystkich kationów sorbowanych w mikrokoncentracjach (5, 52, 57, 60). Badania Wiklandera i Giesekinga (60) wykazały, że wymiennosc potasu i strontu zasorbowanych przez gleby w ilościach śladowych była coraz trudniejsza w miarę jak malała ich koncentracja. Zdolność wymienna jonów, według autorów, zbliża się do pewnej wartości granicznej w miarę jak maleje ich koncentracja. Wielkość tej wartości granicznej zależy od rodzaju jonów sorbowanych, obecności jonów towarzyszących, rodzaju adsorbenta, przez który został dany jon zasorbowany.

Wpływ substancji organicznej na sorpcję cezu, a także mechanizm tych procesów — nie są dostatecznie wyjaśnione. Badania tego typu są trudne i skomplikowane tak, jak bardzo złożonym środowiskiem jest gleba i procesy w niej zachodzące.

Rolę i udział substancji organicznej w procesach sorpcji cezu obrazują częściowo niżej przytoczone badania.

Shone (49) badając sorpcję Cs-137 przez illit, kaolinit, montmorillonit oraz ich mieszanki z ekstraktami związków organicznych stwierdził, że mieszanki sorbowały więcej cezu w porównaniu z czystymi minerałami, co można tłumaczyć bardzo dużą pojemnością sorpcyjną związków organicznych. Związany przez mieszanki cez był w większym procencie desorbowany roztworami NaCl lub  $\text{NH}_4\text{Ac}$ .

Włodek (59) stwierdził, że trwałość wiązania cezu przez osady denne jezior wzrastała w miarę zwiększania się zawartości substancji organicznej.

Poljakowa i Pogodin (42) oznaczali rozmieszczenie łatwo i trudno wymiennego Cs-137 w różnych frakcjach mechanicznego składu czterech gleb: zdegradowanego czarnoziemiu, szarolesu, gleby darniowo-bielicowej i kasztanowej. Ilości wymiennego cezu wahały się w zależności od typu gleby i frakcji mechanicznej w granicach od 5 do 50%. Najsilniejsze wiązanie cezu-137 stwierdzono w ilastej frakcji szarolesu i gleby darniowo-bielicowej. Czarnoziem i gleba kasztanowa wykazywały równomierne rozmieszczenie cezu pomiędzy połączeniami organicznymi i częścią mineralną frakcji iłowej.

Bovard, Grauby i Saas (7) badali wiązanie cezu oraz innych nuklidów przez substancję organiczną i znaczenie tych procesów w migracji jonów. Wykazano, że przy wiązaniu i kompleksowaniu cezu czynne są wolne grupy funkcyjne karboksylowe i fenolowe. Kwasy huminowe słabiej wiązały cez niż inne badane kationy, jak Ce, Fe, Mn i Co. Stwierdzono również, że 75—85% związanego przez substancję organiczną cezu znajdowało się w formie łatwo wymiennej, a 15—25% w postaci trudno wymiennej.

nej. Około 0,5% Cs-137 znaleziono w formie bardzo silnie związanej z substancją organiczną. Cez związany w fulwokwasami (0,5%) może przemieszczać się w glebie.

*Wpływ jonów obecnych w roztworze i wysycających kompleks sorpcyjny na wiązanie Cs-137 i jego uwalnianie*

Obecność niektórych jonów i ich koncentracja w systemie roztwór — sorbent może modyfikować przebieg reakcji sorpcji i desorpcji Cs-137 w glebach. Naświetleniu tego zagadnienia poświęcono szereg badań (9, 34, 40, 45, 48, 53). Prowadzono je głównie z jonami najczęściej i w większych koncentracjach występującymi w naturalnych warunkach glebowych jak jony Ca, Mg, K,  $\text{NH}_4$ , Na i H. Wielu badaczy włączało również Rb i Cs (stabilny), aby bliżej naświetlić niektóre kwestie mechanizmu badanych procesów. Istnieje pogląd, że jony cezu stabilnego podobnie jak jony potasu i amonu są zdolne do uwalniania cezu-137 z siatek minerałów ilastych, gdzie wbudowane są do kryształu, podczas gdy inne kationy nie posiadają tych właściwości (48).

Wyniki badań nad powyższym zagadnieniem wykazują bardzo skomplikowany charakter sorpcji cezu, zależny w dużym stopniu od rodzaju kationu towarzyszącego, jak również rodzaju sorbenta i jego właściwości. Na ogół istnieje pogląd, że cez podobnie jak inne kationy jest sorbowany na zasadzie reakcji jono-wymiennych. Przebieg tych reakcji jest charakteryzowany za pomocą modeli matematycznych (5, 6, 10, 11, 17, 45, 46).

Badania Nishity i wsp. (40) miały wyjaśnić wpływ potasu oraz cezu stabilnego, stosowanych jako jony towarzyszące (w tych samych makrokoncentracjach 1,8 me) łącznie z Cs-137 na sorpcję radionuklidu. Wykazały one, że sorpcja Cs-137 przy jego stosowaniu z nośnikiem cezowym Cs-137/Cs ustalała się na poziomie 58% w stosunku do dodanej dawki, podczas gdy cez stosowany z nośnikiem potasowym Cs-137/K był sorbowany w 89%.

Kationy Cs-137 stosowane z nośnikiem cezowym są sorbowane w sposób charakterystyczny dla sorpcji tego pierwiastka. Przy stosowaniu Cs-137 razem z potasem sorpcja każdego z tych kationów przebiega w sposób charakterystyczny dla każdego z pierwiastków. Większy procent Cs-137 sorbowanego przy jego stosowaniu w parze z potasem wskazuje na preferencyjność sorpcji Cs-137.

W badaniach autorki (53) jony amonu wprowadzane w roztworze razem z cezem-137 najsilniej obniżały sorpcję radionuklidu w glebach. Wpływ jonów potasu był mniejszy. Natomiast jony wapnia nie miały wpływu na sorpcję Cs na glebach cięższych, a obniżały ją nieznacznie na

glebach piaszczystych — przy najwyższej koncentracji (0,5 n roztworu) o około 20%.

Wpływ jonów  $\text{NH}_4$  i K był stosunkowo nieduży przy niskich koncentracjach (0,01 n roztworu); dla wszystkich badanych gleb obniżka sorpcji cezu-137 nie przekraczała kilku procent. Wzrost koncentracji jonów towarzyszących w roztworze wyraźnie obniżał ilości cezu sorbowanego przez gleby. Największy obniżający efekt jonów amonu i potasu wystąpił na glebach piaszczystych. Przy najwyższej koncentracji (0,5 n roztworu) jony  $\text{NH}_4$  obniżały sorpcję cezu-137 średnio dla wszystkich badanych gleb do około 20% (dawki dodanej), jony potasu do około 50% na glebach cięższych i 30% na glebach piaszczystych.

W doświadczeniach Titljanowej (57) jon Ca nie wpływał na sorpcję cezu na glebie darniowo-łąkowej, a jon potasu (przy koncentracji 0,5 n) obniżał ją o około 20%.

Schulz i wsp. (48) badając chemizm cezu w glebach stwierdzili, że wcześniejsze wysycenie gleb potasem wbrew oczekiwaniom nie zmniejszało sorpcji cezu, a przeciwnie zwiększało ją. Również wcześniejsze traktowanie wermikulitu i montmorillonitu jonami potasu powodowało słaby wzrost sorpcji cezu. Natomiast przy wcześniejszym traktowaniu potasem illitu i chloritu obserwowano niewielką obniżkę sorpcji cezu. Gdy rubid był wcześniej dodany do gleby w kolumnach, więcej cezu przechodziło przez nie, co świadczyłoby, że pozycje sorpcyjne wysyczone rubidem są mniej dostępne dla sorpcji cezu.

W doświadczeniach autorki na ten temat (53), dla większości badanych gleb nie stwierdzono znacniejszego obniżającego sorpcję  $\text{Cs-137}$  wpływu jonów amonu i potasu przy wcześniejszym wprowadzaniu ich do gleby, w porównaniu z obniżką jaka miała miejsce przy równoczesnym dodawaniu jonu towarzyszącego i cezu-137. Tylko w przypadku trzech gleb — gliniastej, lessowej i czarnej ziemi, wcześniejsze ich traktowanie jonami amonu lub potasu w większym stopniu obniżało sorpcję cezu.

W badaniach Marckwordt i Mousny (34), gdy jony K były dodawane do gleby przed wprowadzeniem  $\text{Cs-137}$ , ich obniżający sorpcję wpływ był bardzo nieznaczny. Natomiast jony  $\text{NH}_4$  wcześniej wprowadzone obniżały sorpcję cezu o 20—30%.

Badania Sawhney (45) bliżej naświetlają wpływ różnych kationów na przebieg sorpcji  $\text{Cs-137}$  przez różne minerały ilaste najczęściej występujące w glebach. Przeprowadzono je z wermikulitem, montmorillonitem, kaolinitem i illitem, a także z jonitem amberlit IR-120. Sorpcję cezu w zakresie koncentracji wzrastającej od  $10^{-6}$  do  $10^{-1}$  badano w obecności jednego z kationów towarzyszących: K, Ca, Al lub H. Na podstawie krzywych odsorpcji cezu wnioskowano o wpływie kationu towarzyszącego. Izotermy adsorpcji dla cezu sorbowanego przez amberlit IR-120 w obec-

ności każdego z badanych kationów były liniami prostymi o nachyleniu zbliżonym do jedności. Z położenia krzywych wnioskowano, że cez był preferencyjnie sorbowany tylko w obecności wodoru.

Sorbacja cezu przez badane minerały ilaste również miała przebieg liniowy w zakresie badanych koncentracji; wyjątek stanowił illit wykazujący inny przebieg sorpcji cezu przy niższych koncentracjach i przy wyższych. Wpływ poszczególnych kationów na sorpcję cezu przez badane minerały ilaste można pokrótce scharakteryzować następująco. W obecności jonów potasu i wodoru cez był preferencyjnie sorbowany przez montmorillonit, a w obecności wapnia i glinu sorpcja nuklidu była mniejsza. Vermikulit sorbował więcej cezu, gdy jonami towarzyszącymi były jony Ca i K, a mniej, gdy H. Sorpcja cezu przez illit z roztworu Cs — K miała przebieg liniowy, przy czym cez był sorbowany silniej niż potas. Natomiast sorpcja cezu przez illit w obecności jonów Ca i H (Cs—Ca, Cs—H) miała inny przebieg w zakresie niższych koncentracji radionuklidu ( $10^{-6}$  —  $10^{-3}$ ) i wyższych ( $10^{-2}$  —  $10^{-1}$ ). Illit preferencyjnie sorbował cez w porównaniu z innymi badanymi kationami, przy czym w zakresie niższych koncentracji sorpcja ta była silniejsza — w obecności jonów Ca największa, jonów H — mniejsza, a jonów K — najmniejsza. Również wermikulit preferencyjnie sorbował cez w obecności jonów Ca i K.

Przytoczone powyżej wyniki wskazują na skomplikowany przebieg procesów sorpcji cezu — zależny od rodzaju sorbenta, obecności jonu towarzyszącego i koncentracji cezu. Ten skomplikowany charakter sorpcji cezu potwierdziła przeprowadzona przez autora analiza otrzymanych wyników w świetle wymiany jonowej i zastosowanie równania wymiany jonowej Vanselow (6) dla przewidywania sorpcji nuklidu. Na podstawie tej analizy autor wnioskuje, że w przypadku badanych sorbentów — minerałów ilastych przebieg sorpcji był bardziej złożony i wskazywał raczej na zgodność z funkcją selektywności.

W literaturze ostatnich lat niektórzy badacze (21, 27, 31) przeprowadzali ocenę sorpcji radionuklidów stosowanych w parze z innymi kationami w świetle analizy selektywnej adsorpcji jednego z kationów, ocenianej na podstawie współczynnika selektywności. (Selectivity coefficient), obliczanego dla pary kationów A i B z następującego wzoru:

$$K_s = \left( \frac{A}{B} \right)_{\text{zasorbowane}} : \left( \frac{A}{B} \right)_{\text{w roztworze}}$$

Współczynnik ten jest przydatnym wyrażeniem w badaniach nad sorpcją, szczególnie gdy jeden z badanych kationów występuje w koncentracjach śladowych. Współczynnik charakteryzuje zarówno sorbenta, jak i zdolności sorpcyjne kationów przy różnych koncentracjach. Współczyn-

nik  $K_s$ , obliczony z wyżej wymienionego wzoru, gdy jest większy od jedności wskazuje na silniejszą sorpcję kationu A.

Współczynnik selektywności podany przez Grahama (21) dla pary jonów Cs—Ca wykazywał silniejszą selektywną sorpcję cezu przez illit ( $K_s = 21,8$ , glebę — Putnam ( $K_s = 23,7$ ), montmorillonit ( $K_s = 4,7$ ), podczas gdy kaolin silniej sorbował Ca niż K, podobnie jak torf włóknisty, który również silniej sorbował Ca niż Cs ( $K_s = 0,25$ ).

W doświadczeniach autorki (wyniki nieopublikowane) współczynnik selektywności obliczony dla pary jonów Cs-137/K wykazał bardzo dużą selektywną sorpcję cezu na niektórych glebach cięższych, słabszą na piaszczystych i torfie. Sorpcja ta była zależna od koncentracji jonu towarzyszącego. Silniejsza selektywna adsorpcja cezu-137 miała miejsce przy niższym stężeniu jonu potasowego w roztworze.

Jak już zaznaczono uprzednio, desorpcja cezu-137 z kompleksu sorpcyjnego gleb zależy w dużym stopniu od ich rodzaju (zawartości minerałów ilastych i koloidów organicznych czy połączeń organiczno-mineralnych jako sorbentów, a także od rodzaju i stężenia jonów wypierających. Zagadnienia te są nie mniej skomplikowane jak procesy sorpcji nuklidu i również nie w pełni wyjaśnione.

W świetle dotychczasowych badań ogólnie można stwierdzić, że kationy niektórych pierwiastków jednowartościowych są na ogół efektywniejsze w wypieraniu zasorbowanego cezu niż kationy pierwiastków dwu- czy trójwartościowych.

Zdolność kationu do wypierania zasorbowanego Cs-137 jest funkcją jego koncentracji, a kolejność uszeregowania różnych kationów pod względem ich siły wypierającej (przy tych samych koncentracjach) kształtuje się różnie w zależności od właściwości sorbenta oraz warunków panujących w układzie sorbent — roztwór.

W doświadczeniach Marckwordta i Mousny (34) jony  $NH_4$  były bardziej efektywne w wypieraniu cezu zasorbowanego w glebach niż jony potasu.

Doświadczenia Jacksona i wsp. (24) przeprowadzone w kolumnach glebowych nad przemieszczaniem się cezu zasorbowanego w górnej warstwie gleby wykazywały, że jony  $NH_4$ , Rb i Cs (stabilnego) były bardziej skuteczne niż jony K w usuwaniu cezu z kompleksu sorpcyjnego i jego migracji. Jony Na nie miały prawie żadnego znaczenia w wypieraniu zasorbowanego cezu.

W badaniach autorki (53), na desorpcję cezu z gleb mineralnych największy wpływ miały jony  $NH_4$ , a następne jony K. Jony Na miały niewielki wpływ a jony Ca i H jeszcze mniejszy. Wpływ badanych kationów na ilości wypieranego cezu był wyraźnie większy na glebach piaszczystych niż na glebach należących do cięższych typów. Wpływ koncentracji wystąpił bardzo wyraźnie. Przy niskich koncentracjach jonów

wypierających (0,01 n) ilości desorbowanego cezu były nieduże; wyraźnie wzrastały przy podnoszeniu koncentracji jonu wypierającego (do 0,5 n). Zdolności badanych kationów do wypierania zasorbowanego cezu z torfu kształtowały się inaczej. Wszystkie badane kationy wypierały znacznie więcej cezu niż z gleb mineralnych, a pod względem ich zdolności do ilościowego usuwania zasorbowanego cezu można je uszeregować następująco:  $\text{NH}_4 > \text{K} > \text{H} > \text{Na} > \text{Ca}$ .

Późniejsze badania autorki (wyniki nieopublikowane), w których oprócz wyżej wymienionych kationów uwzględniono również Rb, Cs (stabilny) oraz Mg wykazały, że na glebach mineralnych badane kationy pod względem ich zdolności do wypierania zasorbowanego cezu można uszeregować następująco:  $\text{NH}_4 > \text{Rb} > \text{K} > \text{Cs} > \text{Na} > \text{Ca}$  i  $\text{Mg} > \text{H}$  (przy koncentracji 0,1 n roztworów). Przy wyższej koncentracji (0,5 n) jony wodoru były skuteczniejsze w wypieraniu cezu niż jony Ca i Mg. Dla torfu kolejność badanych kationów pod względem ich zdolności do wypierania cezu układała się następująco:  $\text{NH}_4 > \text{K} > \text{Rb} > \text{H} > \text{Cs} > \text{Mg} > \text{Na}$ .

W doświadczeniach Titljanowej (57), zasorbowany przez glebę darniowo-łąkową Cs-137 (przy koncentracji  $10^{-10}$  grów./1 g gleby) był najsilniej wypierany przez cez stabilny, rubid i potas. Inne kationy znajdowały się na dalszych miejscach pod względem ich zdolności do usuwania cezu z kompleksu sorpcyjnego, a mianowicie:  $\text{Cs (stab.)} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Na}$  i  $\text{Ba} > \text{Ca} > \text{Al} > \text{Mg}$  i Sr. Przy wyższej koncentracji cezu w glebie ( $2 \times 10^{-6}$  grów./1 g gleby) i takiej samej koncentracji jonów wypierających jak w badaniach poprzednich (0,05 n) zdolność kationów do wypierania cezu kształtowały się podobnie, z tym że ilości usuwanego cezu były większe, a pozycje niektórych kationów stojących na dalszych miejscach w tym szeregu zmieniały nieznacznie kolejność:  $\text{Cs (stab.)} > \text{Rb} > \text{K} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ba} > \text{Mg} > \text{Al}$ .

W doświadczeniach Schulza i wsp. (48) stabilny cez był bardziej niż potas skuteczny w wypieraniu Cs-137 przy niższych koncentracjach, natomiast przy wyższych koncentracjach jonów wypierających, potas był równie efektywny jak cez. Jony H, Ca i Mg wypierały z gleb stosunkowo małe ilości zasorbowanego cezu.

Powyzsze badania wykazują, że z kationów mających znaczenie w żywieniu roślin i gospodarce nawozowej amon i potas wysuwają się na czoło przed innymi kationami jak Ca, Mg, H, Na pod względem ich zdolności do wypierania cezu z kompleksu sorpcyjnego gleb. W naturalnych warunkach glebowych wpływ poszczególnych kationów na desorpcję cezu-137 jest bardziej skomplikowany, ze względu na mieszane układy jonowe, zmienny skład i koncentrację kationów w roztworach glebowych. Koncentracja jonów potasu i amonu w naturalnych warunkach jest na ogół bardzo mała. Wyższe koncentracje tych kationów mogą występować

lokalnie po zastosowanym nawożeniu wokół granul lub ziarn nawozu, a także w okresach znaczniejszego przesuszenia gleby szczególnie wierzchnich warstw.

#### LITERATURA

1. Aarkrog A., Lippert J.: Environmental radioactivity in Denmark in 1970. Risö Rep. no 245.
2. Adams W. N., Christenson C. W., Fowler E. B.: Relationship of soil, plant and radionuclides. Radioactive fallout, soils, plants, food, man. Elsevier P.C. Amsterdam, London, New York, 30—53, 1965.
3. Andersen A. J.: Investigations on the plant uptake of fission products from contaminated soils. I. Influence of plant species and soil types on the uptake of radioactive strontium and caesium. Risö Rep. no 170, 1967.
4. Barber D. A.: Influence of soil organic matter on the entry of cesium-137 into plants. Nature 204, s. 1326, 1964.
5. Barbier G., Duval L.: Sur l'échage des cations présents en minime proportion. Application a la retention du strontium et du cesium radioactifs dans le sol. Ann. Agron, no 6, 695—712, 1958.
6. Bolt G. H.: Cation-exchange equations used in soil science. A review., Nether. J. Agric. Sci., v. 15, 81—103, 1967.
7. Bovard P., Grauby A., Saas A.: Effet chelatant de la matière organique et son influence dans la migration des produits de fission dans les sols. Proc. of a Seminar FAO/IAEA/WHO „Environmental contamination by radioactive materials”, Vienna, 471—495, 1969.
8. Calvet R.: Diffusion des cations compensateurs dans les argiles biioniques. Rep. of a Symp. IAEA/FAO, Vienna, 1971.
9. Coleman N. T., Lewis R. J., Craig D.: Sorption of cesium by soils and its displacement by salt solutions. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., v.27, 290—294, 1963.
10. Coleman N. T., Le Roux E. H.: Ion exchange displacement of cesium from soil vermiculite. Soil Sci. v. 99, 245—250, 1965.
11. Coleman N. T.: et al.: Ion exchange reactions of cesium. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. v. 27, 283—289, 1963.
12. Fredriksson L.: Plant uptake of fission products. IV. Uptake of <sup>90</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs from some tropical and subtropical soils. Lantbrushögs. Annaler v. 36, 61—89, 1970.
13. Fredriksson L., Eriksson A.: Studies on plant accumulation of fission products under Swedish conditions. Plant absorption of <sup>90</sup>Sr and <sup>137</sup>Cs from soil as influenced by soil organic matter. FAO Rep. 4485—4527, 1966.
14. Fredriksson L., Lansjö H., Eriksson A.: Studies on plant accumulations of fission products under Swedish conditions. Uptake of <sup>137</sup>Cs by barley and peas from 12 different top soils combined with 2 subsoils in a long-term microplot experiment. FAO Rep. 4405—18, 1969.
15. Fredriksson L.: Plant uptake of fission products. Uptake of Cs-137 by *Trifolium pratense* as influenced by potassium and calcium level in the soil. Landbr. Annaler v. 36, 41—60, 1970.



16. Fredriksson L., Eriksson B.: Studies on soil-plant-animal interrelationships with respect to fission products. Plant uptake of Sr-90 and Cs-137 from soil. Inter. Conf. on the Peaceful Uses of Atom. Energy, Geneva 18, 449—470, 1958.
17. Frissel M., Poelstra P., Reiniger P.: Sorption and transport in soils. Monograph no 37, ITAL.
18. Frissel M., Poelstra P.: Distribution and accumulation of Sr-90 and Cs-137 in soils and grass under normal agricultural field conditions. Application of Atomic Energy in Agriculture. Annual Rep. 1966.
19. Ganje T. J., Page A. L.: Downward movement of surface applied potassium as related to source, soil type and water quality. Hilgardia, v. 40, 149—160, 1970.
20. Gissel-Nielsen G., Andersen A. J.: Effect of fertilization on the strontium-calcium and caesium-potassium relationships in plants. II. The uptake and distribution of radioactive caesium and potassium in oats. Repr. Klg. Vet.-og. Landbohøjskole Arsskrift 168—178, 1967.
21. Graham E. R.: Radioisotopes and soils Cited from „Chemistry of the soil”, F. E. Bear 445—473, 1967.
22. Grzybowska D.:  $^{144}\text{Ce}$  +  $^{144}\text{Pr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  content in soils in Poland in the year 1964. Rep. CLOR, 63/D, 1967.
23. Grzybowska D., Włodek S.: Contribution a l'etude du transfert de  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  et  $^{226}\text{Ra}$  de sol vers les plant. Rep. Symp. La radioecologie appliquée a la protection de l'homme et de son environment-. Rome, 1971.
24. Jackson W. A., Craig D., Lugo H. M.: Effect of various cations on cesium uptake from soils and clay suspensions. Soil Sci. v. 99, 345—353, 1965.
25. Karawajewa E. N.: Zawisimost' migracji stroncija-90, cezija-137 i cerija-144 w systemie poczwa — rastienije ot wlaźnosti poczwy i sodierżanija radionuklidow w podwiżnojj formie. Symp. Isledowanija form sojedinenij radionuklidów i mechanizmy ich migracji w poczwach i rastienijach. Tbilisi, 1970.
26. Kenny A. W.: Radioactive contamination arising from the peaceful uses of atomic energy: past, present and foreseeable future. Proc. of a Seminar FAO/IAEA/WHO, 15—26, 1969.
27. Khasawneh F. E., Juo A. S., Barber S. A.: Soil properties influencing differential Ca to Sr adsorption. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. v. 32, 209—211, 1968.
28. Kirchmann R., D'Souza T. J.: Behaviour of ruthenium in an established pasture soil and its uptake by grasses. Symp. on the use of isotopes and radiation in research on soil-plant relationships including application in forestry. IAEA/FAO, Vienna Rep. 1971.
29. Kown B. T., Ewing B. B.: Effect of the organic adsorption on clay ion-exchange property. Soil Sci. v. 108, 321—325, 1969.
30. Krieger H. L., Kahn B., Cummings S.: Deposition and uptake of  $^{90}\text{Sr}$ - $^{137}\text{Cs}$  in an established pasture, Proc. Symp. Radioecological Conc. Processes, Stockholm, 1966.
31. Laudelout H. et al.: The effect of the water activity on the ion exchange selectivity in clays. Soil Sci. v. 111, 211—213, 1971.
32. Lopez P. L., Graham E. R.: Isotopic exchange studies of micronutrients in soils. Soil Sci. v. 110, 24—30, 1970.
33. Małysowa E., Borys J.: Zagadnienie promieniotwórczych skażeń gleb. Wyd. PRd/sPWEnJ „Skażenia promieniotwórcze gleb, roślin i zwierząt”, 43—60. 1968.

34. Marckwordt U., Mousny J. M.: Availability of radiocesium in relation with ammonium fertilization and potassium status of two soil types from Allonville. Inter. Rep. EURATOM Joint Research Centre, Ispra.
35. Marckwordt U.: Magnesium-extractable caesium in soils and caesium uptake by plants. *Plant a. Soil*, v. 28, 372, 1968.
36. Marckwordt U., Lehr J.: Factors of transfer of  $^{137}\text{Cs}$  from soils to crops. Symp. „Radioecology applied to the protection of man and his environment”, Rep. no 56, Rome, 1971.
37. Moskal S.: Pobieranie radionuklidów przez rośliny. Wyd. PRd/sPWEnJ „Skażenia promieniotwórcze gleb, roślin i zwierząt”, 5—42, 1968.
38. Myttenaere C., Bourdeau P., Masset M.: Relative importance of soil and water in the indirect contamination of flooded rice with radiocesium. *Health-Physics* 16, 706, 1969.
39. Nishita H. et al.: Fixation and extractibility of fission products contamination various soils and clays. *Soil Sci.* v. 81, 317—326, 1956.
40. Nishita H. et al.: Influence of K and Cs on the release of Cs-137 from three soils. *Soil Sci.* v. 89, 167—176, 1960.
41. Nishita H., Taylor, Alexander G., Larson K. W.: Influence of stable Cs and K on the reactions of Cs-137 and K-42 in soils and clay minerals. *Soil Sci.* v. 94, 187—197, 1962.
42. Poljakowa E. A., Pogodin R. I.: Wlijanje frakcji mechaniczskowo sstawa na podwiznost cezija-137 w poczwach. Symp. Tbilisi, 1970.
43. Resnik M. C., Lunt O. R., Wallace H.: Cs, K, Sr and Ca transport in two different plant species. *Soil Sci.* v. 108, 64—73, 1969.
44. Rich C. J.: Effect of cation size and pH on potassium exchange in Nanson soil., *Soil Sci.* v. 98, 100—106, 1964.
45. Sawhney B. L.: Sorption and fixation of microquantities of Cs by clay minerals : effect of saturating cations. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* v. 28, 183—186, 1964.
46. Sawhney B. L.: Sorption of cesium from dilute solutions. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* v. 29, 25—28, 1965.
47. Schouwenburg J., Ch. van., Schuffelen A. C.: Potassium-exchange behaviour of an illite. *Nether. J. Agr. Sci.* v. 11, 13—22, 1963.
48. Schultz R. K., Overstreet R., Barshad I.: On the soil chemistry of cesium-137. *Soil Sci.* v. 89, 16—27, 1960.
49. Shone M. G.: Radioactive tracers in the study of the soil-plant relationships. *Proc. of the Symposium, Ankara* 217—231, 1966.
50. Souza T. J. de, Kirchmann R., Lehr J. J.: Distribution of radiostrontium and radiocesium in the organic and mineral fraction of pasture soils and their subsequent transfer to grasses. Rep. Symp. IAEA/FAO, Vienna, 1971.
51. Śmierzchalska K.: Zastosowanie metody znacznych atomów ( $^{42}\text{K}$ ,  $^{86}\text{Rb}$ ) w badaniach nad zachowaniem się potasu w roślinach i glebach. *Post. Nauk Rol.* 2, 51—67, 1969.
52. Śmiechalska K.: Adsorption and desorption patterns of potassium, rubidium and cesium in various soils at macro and trace concentrations. *Potash Review*, 1971, (4) 46, 1—11.
53. Śmiechalska K.: Influence of potassium, ammonium and calcium ions on the sorption-desorption patterns of Cs-137 in various soils. *Polish Journal of Soil Sci.* (w druku).

54. Śmiechalska K.: Stront-90 i cez-137 jako groźne składniki skażenia radioaktywnego w łańcuchu żywieniowym gleba-roślina-zwierzę-człowiek. *Post. Nauk Rol.* (w druku).
55. Tensho K., Yet K., Mitsui S.: The uptake of strontium and cesium by plants from soil with special reference to the annual cesium uptake by low land rice and its mechanism. *Soil and Plant Food*, 6, 176—183, 1961.
56. Terkeltoob R. W., Babcock K. L.: A simple method for predicting salt movement through soil. *Soil Sci.* v. 111, 182—187, 1971.
57. Titljanowa A. A.: O powiednji cezija i rubidija w poczwach. *Poczwow.* 3, 53—62. 1972.
58. Titljanowa A. A.: Sorpcija cezija słoistymi poczwiennymi mineralami. *Poczwow.* 12, 88—95, 1964.
59. Włodek S.: Występowanie i znaczenie cezu w środowiskach naturalnych ze szczególnym uwzględnieniem wód powierzchniowych. *Badania nad skażeniem ekosystemów słodkowodnych cezem promieniotwórczym.* *Ekologia Polska*, 16, 199—220, 1968.
60. Wiklander L., Gieseking J. E.: Exchangeability of adsorbed cations as influenced by the degree of saturation and the nature of the complementary ions with special reference to the trace concentrations. *Soil Sci.* 377—384, 1949.