

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ І РУДОУТВОРЕННЯ

На правах рукопису

КОНОНЕНКО ЛЮДМИЛА ВАСИЛІВНА

**ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ ЧОРНОБИЛЬСЬКИХ ВИПАДІВ
ТА ЇХ ТРАНСФОРМАЦІЯ В ГРУНТАХ УКРАЇНСЬКОГО ПОЛІССЯ.**

Спеціальність 04.00.02 - геохімія

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата геолого-мінералогічних наук

Київ-1995

Робота виконана у В
ого середовища Інституту
рення НАН України.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00761403 (L)

Науковий керівник: академік НАН України Е.В.Соботович

Офіційні опоненти: доктор геолого-мінералогічних
наук Е.Я.Жовінський
кандидат геолого-мінералогічних
наук В.Є.Тепікін

Провідна установа: Київський національний університет
ім. Т.Г.Шевченка, геологічний фа-
культет

Захист відбудеться " 7 " грудня 1995 р. о
10 годині на засіданні Спеціалізованої Ради Д.016.17.01 в
Інституті геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України
за адресою: 252680, Київ-142, проспект Палладіна, 34.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту
геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України.

Автореферат розісланий " 2 " листопада 1995р.

Вчений секретар
Спеціалізованої Ради
доктор геол.-мін.наук

В.П.Семененко

ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

ВСТУП

Актуальність теми обумовлена: необхідністю геохімічного обґрунтування можливості реабілітації великих територій півночі України, забруднених радіонуклідами, і прогнозування радіаційної обстановки на найближчі десятиріччя. Вирішення цих проблем стримується слабкою вивченністю особливостей форм радіонуклідів аварійних випадінь ЧАЕС і відсутністю даних про темпи перетворення форм радіонуклідів в навколишньому середовищі.

Мета роботи - вивчення співвідношень форм знаходження ^{90}Sr , ^{137}Cs в навколишньому середовищі і встановлення закономірностей їх трансформації.

Завдання дослідження: 1) дослідження розподілу фізико-хімічних форм радіонуклідів в вертикальних ґрунтових розрізах; 2) встановлення темпів трансформації фізико-хімічних форм радіонуклідів в ґрунтах; 3) розробка кінетичної моделі утворення мобільних форм радіонуклідів в ґрунтах.

Фактичний матеріал і методика досліджень. Робота виконувалась в ВРНС ІГМР НАНУ по плану пошукувача в рамках програм наукового супроводження ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС. Основу роботи склали лабораторні дослідження 1986-1993 рр., що охоплюють визначення форм радіонуклідів більш, ніж в 200 зразках ґрунтів і ґрунтових розрізів з зони відчуження та з-за її меж, для чого проведено біля 700 власних радіохімічних аналізів ^{90}Sr , а також γ -спектрометричних визначень ^{137}Cs та інших γ -випромінюючих радіонуклідів. Характеристики ґрунтів визначались в польових умовах за їх положенням в елементарному ландшафті, а також їх речовинним складом на підставі лабораторних аналізів.

Наукова новизна: 1) уявлення формальної хімічної кіне-

тики використані для опису трансформації форм радіонуклідів в ґрунтовому покриві; 2) складений прогноз швидкості трансформації і умовно-рівноважного вмісту форм стронцію-90 і цезію-137 в ґрунтах Київського Полісся на два десятиріччя після аварії; 3) показана ефективність процесів іммобілізації цезію-137 в природній деконтамінації ґрунтів.

Практична цінність роботи обумовлена тим, що результати дослідження динаміки і кінетики трансформації фізико-хімічних форм радіонуклідів складають основу для прогнозу міграції та прийняття рішень для пом'якшення (ліквідації) наслідків аварії на ЧАЕС. Одержані числові значення констант мобілізації і іммобілізації ^{90}Sr і ^{137}Cs для основних типів ґрунтів дозволяють: 1) характеризувати територію за вмістом міграційних форм радіонуклідів в ґрунтах для прогнозу їх міграції; 2) встановлювати залежність від часу коефіцієнтів переходу радіонуклідів в наземні рослини; 3) оцінювати кількість ^{90}Sr , що вимивається з оводненої частини ПТЛРВ за умови підняття рівня ґрунтових вод.

Основні положення, що захищаються:

1. Трансформація форм знаходження радіонуклідів твердофазних випадінь ЧАЕС представлена процесами мобілізації, іммобілізації, ремобілізації з утворенням мобільних і консервативних форм, зміна вмісту яких в ґрунті визначається кінетикою послідовних реакцій.

2. Іммобілізація цезію-137 являється домінуючим процесом природної деконтамінації ґрунту.

3. Надходження стронцію-90 в ґрунтові води з оводненої частини поховань радіоактивних речовин, що розміщені на території зони відчуження, лімітується швидкістю його мобілізації.

Апробація роботи. Основні положення роботи доповідались на I науково-технічному семінарі з основних результатів ліквідації наслідків аварії на Чорнобильській АЕС (м.Чорнобиль, 1988), науково-технічному семінарі "Експериментальні дослідження і прогноз міграції в зоні аерації та підземних водах" (м.Зелений, Московської обл., 1988), Всесоюзній нараді "Принципи і методи ландшафтно-геохімічних досліджень міграції радіонуклідів" (м.Суздаль, 1989), III Всесоюзному і IV Міжнародному симпозиумах "Ізотопи в гідросфері" (м.Каунас, 1989 і м.П'ятигорськ, 1993).

Публікації. По темі дисертації опубліковано 16 друкованих робіт, в тому числі монографія.

Об'єм і структура роботи. Дисертація складається з шести глав, вступу і заключення; загальний об'єм складає ¹⁹³ сторінок машинописного тексту, що включають 28 ілюстрацій, 52 таблиці. Список літератури включає 82 найменування.

Автор висловлює щиро вдячність науковому керівнику академіку НАНУ Е.В.Соботовичу за всебічну допомогу та підтримку під час виконання роботи. Основні положення дисертації обговорювались з доктором геол.-мін. наук Г.Н.Бондаренком, кандидатами геол.-мін. наук Ю.О.Ольховиком і І.В.Садольком, кандидатом хім.наук Н.В.Головко, яким автор висловлює глибоку вдячність. Експериментальні радіохімічні і радіометричні роботи виконувались у співдружності з співробітниками ВРНС ІГМР. Особливу вдячність автор виражає М.Г.Костюченку, Г.І.Сиротенку, В.І.Морозову, В.І.Власенку, К.І.Дренькало, Д.П.Курганській, О.В.Морозовій.

ЗМІСТ РОБОТИ

Глава 1. ДЕЯКІ ГЕОХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ПОВЕДІНКИ ТЕХНОГЕННИХ РАДІОНУКЛІДІВ.

Радіоактивні продукти техногенного походження, надходячи на земну поверхню, включаються в фізико-хімічні, біохімічні та інші процеси, що протікають в ґрунтах. Між поведінкою радіонуклідів і стабільних ізотопів або аналогів існують не тільки спільні закономірності, але й розбіжності, що обумовлені як ультрамікроконцентраціями радіонуклідів в ґрунтах (10^{-8} - 10^{-12} Г/кг), так і відмінностями джерел їх надходження і часу взаємодії з ґрунтом. Поведінка техногенних радіонуклідів в значній мірі визначається станом і формами їх надходження в випадіннях.

Геохімічні особливості поведінки окремих радіонуклідів в навколишньому середовищі були вивчені до Чорнобильської катастрофи на прикладі глобальних радіоактивних випадіннь, що утворились внаслідок випробувань ядерної зброї. Цьому присвячені роботи Ф.І.Павлоцької, А.А.Мойсєєва, М.І.Тимофєєва-Рєсовського, Е.В.Тюрюканової, Є.І.Белової, А.В.Ніколаєва та інших дослідників. Відмічено, що радіонукліди в глобальних випадіннях можуть знаходитись у розчинній та нерозчинній формах у різних співвідношеннях. В ґрунті відбуваються фізико-хімічні перетворення форм радіонуклідів, здійснюється їх міграція по ґрунтовому профілю, накопичення рослинністю. Швидкість міграції радіонуклідів по ґрунтовому профілю визначається, з одного боку, їх індивідуальними хімічними властивостями, з іншого - фізико-хімічними і мінералогічними особливостями ґрунту.

Найбільшою рухливістю в ґрунтах відрізняється ^{90}Sr . Поглинення його в ґрунтах в основному обумовлено іонним об-

міном. Для ^{137}Cs характерне поглинення мінеральною частиною ґрунтів, він включається в кристалічні гратки глинистих мінералів. Істотний вплив на міграційну здатність радіонуклідів справляє органічна речовина ґрунтів.

На території Київського Полісся найбільш розповсюджені дерново-підзолисті, торфво-болотні ґрунти і низинні торфяники. Дерново-підзолисті ґрунти слабо гумусовані, переважно безкарбонатні, часто мають підвищену кислотність ґрунтового розчину, яка зменшується з глибиною. Поглинений комплекс невеликий і слабо насичений основами. Підвищена кислотність поліських ґрунтів, дефіцит карбонатів, а також неізотопних аналогів ^{137}Cs і ^{90}Sr - калію і кальцію, сприяють залученню цих радіонуклідів в біологічні цикли.

Глава 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Виходячи з завдань дослідження були визначені форми знаходження радіонуклідів ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{106}Ru , ^{144}Ce в зразках ґрунтів, репрезентативність яких забезпечувалась урахуванням характеру і щільності забруднення, польовою ідентифікацією елементарного ландшафту та фаціальної однорідності ґрунту на ділянці відбору зразків.

Для визначення форм знаходження радіонуклідів в ґрунтах використовувались методи, що базуються на селективному вилуговуванні при послідовній обробці ґрунтів розчинами різного складу. Водорозчинні форми радіонуклідів були виділені обробкою ґрунтів дистильованою водою, обмінні - 1М розчином ацетату амонію. Вилуговування проводили при співвідношенні твердої і рідкої фази, що дорівнювало 1:5, в м'яких умовах - при кімнатній температурі, без інтенсивного перемішування.

Для радіохімічного визначення ^{90}Sr в зразках ґрунтів,

забруднених чорнобильськими випадіннями, розклад попередньо прожарених зразків проводили при нагріванні концентрованою HNO_3 , що є окисником. При обробці їх бн. HCl , що використовувалась для виділення ^{90}Sr з глобальних випадіннь, повного переходу ^{90}Sr в розчин не відбувається. Методика радіохімічного визначення вмісту ^{90}Sr включала в себе: 1) відокремлення накопиченого дочірнього ^{90}Y за допомогою двократного осадження $\text{Y}(\text{OH})_3$ безкарбонатним амміаком, у якості співосаджувача використовували $\text{Fe} (3+)$; 2) накопичення ^{90}Y ; 3) осадження $\text{Y}(\text{OH})_3$ спільно з $\text{Fe}(\text{OH})_3$. β -Активність виділеного осаду гідроксидів вимірювали на приладі КРК-1-01. Активність ^{90}Sr розраховували за активністю ^{90}Y з урахуванням часу накопичення. Вихід ^{90}Y контролювали ваговим методом, ^{90}Sr - атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С-114.

Визначення активності γ -випромінюючих радіонуклідів проводили за допомогою аналізатора АИ-1024-95 з напівпровідниковим детектором типу ДГДК.

Глава 3. ХАРАКТЕРИСТИКА РАДІОНУКЛІДНОГО ЗАБРУДНЕННЯ СЕРЕДОВИЩА ВНАСЛІДОК АВАРІЇ НА ЧАЕС.

В результаті катастрофи на Чорнобильській АЕС в навколишнє середовище надійшло понад 80 радіонуклідів з періодом напіврозпаду, що перевищує п'ять годин, які мали сумарну активність $1,9 \cdot 10^{18}$ Бк. Вони потрапили на земну поверхню у складі твердофазних радіоактивних випадіннь (дисперговані пальне, конструкційні матеріали, графіт та ін.), або у вигляді продуктів конденсації летючих радіонуклідів. На всіх забруднених територіях у більшій чи меншій мірі присутні обидві форми радіоактивних випадіннь. У межах зони відчуження основна частина активності зв'язана з паливними частками.

Радіоактивне забруднення природних розчинів, а також харчових ланцюгів, відбувається внаслідок надходження в них радіонуклідів, що вивільнюються з твердофазних випадін ("гарячих часток") шляхом вилугування та розчинення матриці. Інформацію про фізико-хімічну стійкість гарячих часток в навколишньому середовищі можна одержати в результаті експериментів по вилугуванню радіонуклідів з індивідуальних гарячих часток з відомим радіонуклідним та речовинним складом. Для цього були відібрані найбільш радіоактивні екземпляри, розроблена мікрорадіохімічна методика.

Для дослідження була використана вибірка часток з ґрунту Рудого лісу. Візуально вони представляли собою агрегати утворень різноманітної природи, в які були вкраплені радіоактивні частинки. Радіонуклідний склад більшості часток відповідав такому опроміненого пального, виявлені також частки, збагачені ^{144}Ce , сумами $^{144}\text{Ce} + ^{106}\text{Ru}$, $^{144}\text{Ce} + ^{137}\text{Cs}$, $^{106}\text{Ru} + ^{134,137}\text{Cs}$. При обробці дистильованою водою вилугувувалось і десорбувалось 0 - 7,3% ^{144}Ce , 5,3 - 33% ^{106}Ru , 5,45-15% ^{134}Cs , 1,9-12,6% ^{137}Cs . Співвідношення об'ємів рідкої та твердої фаз при цьому було досить високим ($T:P = 1:10^4$), тому одержані результати давали уявлення про перехід радіонуклідів в рідку фазу при дії атмосферних осадів на гарячі частки. При наступному контакті часток з 1M розчином ацетату амонію в рідку фазу переважно переходив ^{137}Cs . В розчин 6N.HCl надходило в середньому 16% ^{144}Ce , 43% ^{106}Ru і 29% ^{137}Cs . В дослідях по обробці зразків ґрунтів царською горілкою в розчині виявлялося до 100% ^{144}Ce , в середньому 31% ^{106}Ru і 68% ^{137}Cs .

Завдяки стійкості до дії природних розчинів гарячі частки лімітували темпи накопичення мобільних форм радіонук-

лідів в забруднених ґрунтах, мулах і таким чином в перші місяці після аварії стримували надходження радіонуклідів в поверхневі та підземні води, в біотичні ланцюги.

Глава 4. ФОРМИ ЗНАХОДЖЕННЯ І ВЕРТИКАЛЬНА МІГРАЦІЯ РАДІОНУКЛІДІВ В ҐРУНТАХ В ПЕРШІ МІСЯЦІ ПІСЛЯ АВАРІЇ.

Для дослідження поведінки і міграції радіонуклідів в ґрунтах було вивчено вертикальний розподіл форм знаходження радіонуклідів в ґрунтах, що контрастно відрізняються за типом радіоактивного забруднення (паливне і конденсаційне).

Розподіл радіонуклідів паливних випадінь по ґрунтовому профілю через 6-7 місяців після аварії було близьким до логарифмічної залежності від глибини шару, за виключенням поверхневого (0-1 см) та нижніх горизонтів. Понад 80% радіоактивності в супіщаному ґрунті було зосереджено в шарі 0-1 см, понад 90% - в шарі 0-2 см. В шарі 0-1 см торфового ґрунту знаходилось біля 70% активності. Відсутність значимого фракціонування радіонуклідів паливних випадінь по мірі заглиблення при зменшенні загальної активності з глибиною на 3 порядки вказувало на переважаюче вертикальне переміщення активності у складі твердої фази. Лесиваж був підтверджений також модельними колонковими експериментами. Міграція радіонуклідів у водорозчинній формі мала підлегле значення. Частина водорозчинних ^{137}Cs і ^{106}Ru в верхніх шарах ґрунту (від 0-1 до 4-5 см) складала, відповідно, 0,01-0,6 і 0,2-1,0% від загального їх вмісту в ґрунті. Вміст водорозчинних форм ^{90}Sr було істотно вищим - на порядок порівняно з ^{106}Ru і на два порядки порівняно з ^{137}Cs в поверхневому шарі ґрунту.

У вертикальній міграції конденсаційних випадінь в ґрунтах водорозчинні форми радіонуклідів грали більш суттєву

роль. У верхньому шарі ґрунту (0-2 см) знаходилось від 2 до 5% водорозчинного ^{90}Sr , 1-3% ^{106}Ru , 0,4-0,8% ^{137}Cs . В шарах ґрунту, що знаходяться нижче 5 см, частка водорозчинного ^{90}Sr досягала 45-80%, ^{106}Ru 20-50%, ^{137}Cs 5-10%.

Глава 5. ДИНАМІКА І КІНЕТИКА ТРАНСФОРМАЦІЇ ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ В ҐРУНТАХ.

5.1. Дослідження форм знаходження радіонуклідів в ґрунтах в різні періоди після аварії.

На нинішній час накопичені десятки визначень форм знаходження радіонуклідів в різних типах ґрунтів на різному віддаленні від IV блоку ЧАЕС, які дозволили оцінити міграційну здатність радіонуклідів і динаміку її змін з 1986 р. дотепер. Виконано понад сто визначень форм знаходження радіонуклідів в ґрунтах. Результати включають два досить значних масива даних про співвідношення форм радіонуклідів в ґрунтах, відібраних одночасно. Один з них представлений 44 зразками ґрунтів, відібраних за реперною сіткою в північному, західному і південному секторах 30-км зони ЧАЕС в шару 0-5 см через 1,5 року після аварії, другий був одержаний в результаті визначення форм радіонуклідів в пошарових зразках 13 вертикальних ґрунтових розрізів, відібраних в червні 1992 р. в північному секторі 30-км зони ЧАЕС. Зіставлення даних про форми знаходження радіонуклідів в ґрунтах за різні роки поставарійного періоду (Табл. 1) свідчить про те, що характер зміни вмісту мобільних форм (водорозчинних і обмінних) радіонуклідів за роки, що минули, залежав як від індивідуальних властивостей радіонуклідів, так і від властивостей ґрунту. Так, вміст обмінних форм ^{90}Sr в дерново-підзолистих ґрунтах постійно збільшується з часом, залишаючись майже

незмінним в торфових ґрунтах. Обмінні форми ^{137}Cs в ґрунтах досягли максимуму в 1987 р., потім відбувалось зниження їх вмісту.

Таблиця 1.

Вміст водородчинних і обмінних форм цезію-137 і стронцію-90 в ґрунтах зони відчуження, %.

Рік відбору проб	Джерело даних	^{137}Cs		^{90}Sr		
		водорозч.	обмінні	водорозч.	обмінні	
		Дерново-лідолисті ґрунти				
1986	Наші дані	0,13 (2)	0,57(2)	0,74 (2)	4,1 (2)	
	[1]	1,85 (2)	8,75 (2)			
1987	Наші дані	0,43(37)	9,5(37)	5,0(34)	20,2(35)	
	[2]	0,56(5)	9,2 (5)	0,35(12)	19,3(12)	
	[1]	0,61(7)	4,0 (7)			
1988	[1]	0,35 (3)	1,2 (3)			
1990	[1]	0,39 (3)	4,2 (3)			
1991	Наш дані	0,14	4,7	2,1	35	
1992	Наші дані	0,58 (9)	2,7(7)	7,0(9)	59(9)	
		Торфові ґрунти				
1987	Наші дані	0,32 (9)	8,0(9)	4,2 (7)	23,2(7)	
	[2]			3,85 (2)	27,3(2)	
1988	[1]	0,7 (3)	1,3 (3)			
1989	[1]	1,2 (3)	6,6 (3)			
1990	[1]	0,055(2)	0,7 (2)			
1991	Наші дані	0,036	0,47	0,69	7,5	
1992	Наші дані	0,31 (3)	0,68(3)	2,7 (4)	21,4(3)	

Примітка: в дужках дана кількість проб;

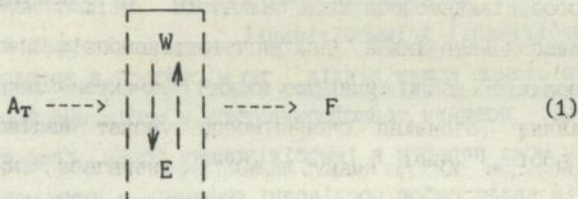
[1] А.С.Кривохатский и др., 1991; [2] А.В.Коноплев и др., 1988.

Переважний вміст ^{90}Sr в обмінній формі і початкове зростання частки обмінних форм ^{137}Cs у перші два роки після аварії з подальшим зменшенням їх вмісту свідчить про те, що значна частина радіонуклідів покинула твердофазні частки, що

зазнають руйнування, і у відповідності зі своїми хімічними властивостями включилася в процеси вторинного перерозподілу між мобільними і консервативними формами.

5.2. Кінетика утворення мобільних форм радіонуклідів.

Зміна структури забруднення ґрунтів визначається стійкістю твердофазних радіоактивних часток в ґрунтах, переходом радіонуклідів в міграційні форми з індивідуальними геохімічними особливостями поведінки відповідних елементів. Сукупність процесів взаємоперетворень форм радіонуклідів можна навести у вигляді схеми:



$$A_0 = A_T + W + E + F \quad (2)$$

де: A_0 - загальна активність радіонукліду; A_T , W , E , F - частки радіонукліду, відповідно, у складі паливних часток, у водорозчинній, обмінній і незворотно поглиненій (фіксованій) формах.

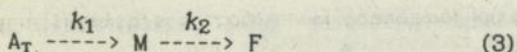
Кінетичні закономірності трансформації радіоактивного забруднювача в ґрунтовому покриві можуть бути встановлені виходячи з принципової можливості додержання фундаментальних фізико-хімічних законів у природних пористих середовищах (донні відклади, ґрунти, водонасичені породи), а також на підставі ряду припущень:

- реакції перетворень протікають в елементарному об'ємі гетерогенної ґрунтової системи, яка вважається закритою;
- хімічні та фізико-хімічні макрохарактеристики ґрунто-

вого горизонту представлені безліччю рівноцінних елементарних реакційних об'ємів;

- закономірності трансформації забруднювача, одержані для елементарного реакційного об'єму, що має певні фізико-хімічні характеристики, можуть бути розповсюджені на дану ґрунтову фацію (тип ґрунтів).

Водорозчинні та обмінні форми між якими підтримується динамічна рівновага, складають категорію мобільних. Тому наведену вище загальну схему трансформації форм радіонуклідів можна спростити:



де M - мобільна форма радіонукліду, k_1 , k_2 - константи швидкості мобілізації і іммобілізації.

За цією схемою кожен нуклід, що міститься в твердофазній частинці, повинен трансформуватись у мобільну форму і тільки потім може перейти в іммобілізовану форму. Така схема трансформацій являє собою послідовні реакції, в яких мобільні форми являються проміжним продуктом. Для послідовних хімічних реакцій існує рішення системи диференціальних рівнянь, які описують кожну з стадій послідовних перетворень. Використовуючи ці рішення, одержимо такі вирази для активності радіонуклідів у вихідній, мобільній та фіксованій формах:

$$a = a_0 e^{-k_1 t} \quad (4)$$

$$m = a_0 \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5)$$

$$f = a_0 \left(1 + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) \quad (6)$$

З урахуванням радіоактивного розпаду вираз для визначення вмісту мобільних форм приймає вигляд:

$$m = a_0 e^{-\lambda t} \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (7)$$

Якщо $k_2 \rightarrow 0$, тобто процес іммобілізації практично не відбувається, вираз для мобільних форм спрощується:

$$m = a_0 e^{-\lambda t} (1 - e^{-k_1 t}) \quad (8)$$

Аналіз кінетичних залежностей вмісту мобільних форм радіонуклідів від часу свідчить про те, що в результаті конкуренції процесів вносу радіонуклідів із часток та необмінного поглинення, радіоактивного розпаду вміст мобільних форм (m) спочатку зростає, досягає максимуму за рівності швидкостей мобілізації і іммобілізації, потім спадає. Вміст фіксованих форм (f) поступово зростає з часом. При збільшенні співвідношення констант k_2 і k_1 зменшується максимальна концентрація мобільної форми радіонукліду і скорочується час її досягнення.

Справедливість припущення про перший порядок реакцій трансформації перевірялась шляхом побудови графіку залежності $\ln[m_\infty / (m_\infty - m)]$ від часу (напівлогарифмічної анаморфози). Для дерново-підзолистих ґрунтів експериментальні точки, що відповідають середнім величинам з великої кількості визначень вмісту мобільних форм ^{90}Sr у зразках, відібраних одночасно, задовільно вклалися на пряму в напівлогарифмічних координатах при $m_\infty = 0,95$. За нахилом прямої у відповідності з рівнянням (8) визначили $k_1 = 0,195 \text{ рік}^{-1} = 6,2 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$. Це відповідає періоду напіввиведення радіонуклідів з часток 3,55 року.

На рис. 1 і 2 суміщені кінетичні криві накопичення мобільних форм ^{90}Sr і ^{137}Cs в дерново-підзолистих ґрунтах і експериментальні дані. Середні величини констант k_1 і k_2

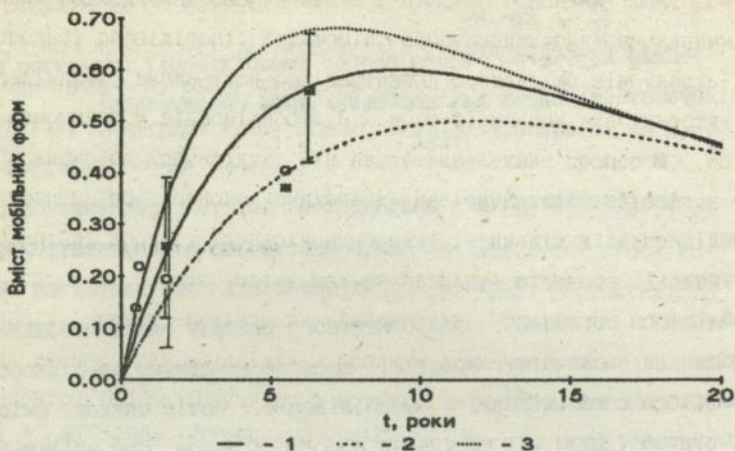


Рис. 1. Кінетичні криві накопичення мобільних форм ^{90}Sr в дерново-підзолистих ґрунтах: 1- $k_1=0.195$, $k_2=0.02$; 2 - $k_1=0.12$, $k_2=0.02$; 3 - $k_1=0.30$, $k_2=0.02$; * - наші дані; o - літературні дані.

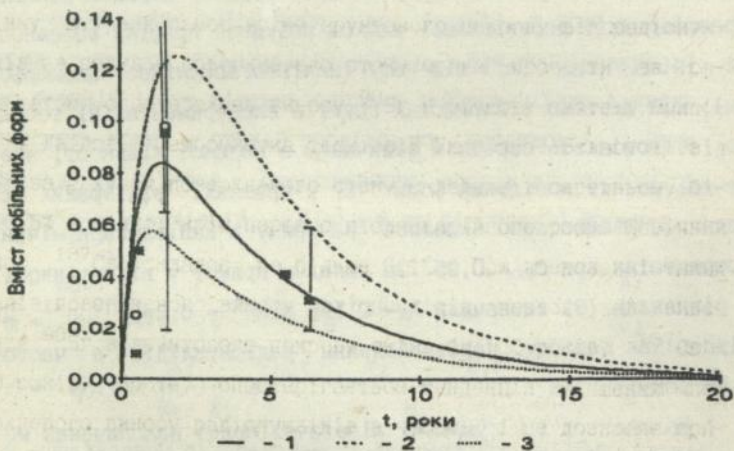


Рис. 2. Кінетичні криві накопичення мобільних форм ^{137}Cs в дерново-підзолистих ґрунтах: 1- $k_1=0.195$, $k_2=1.7$; 2 - $k_1=0.195$, $k_2=1.0$; 3 - $k_1=0.195$, $k_2=2.7$; * - наші дані; o - літературні дані.

трансформації форм ^{137}Cs і ^{90}Sr в дерново-підзолистих і торфових ґрунтах наведені в табл. 2.

Таблиця 2.

Середні значення констант швидкості мобілізації (k_1) і іммобілізації (k_2) ^{90}Sr і ^{137}Cs в ґрунтах

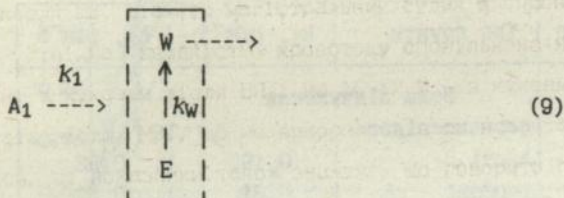
Радіонуклід	Тип ґрунту	k_1 , рік ⁻¹	k_2 , рік ⁻¹
Зона відчуження			
^{90}Sr	дерново-підзо-		
	листі	0,195	0,02
^{90}Sr	торфові	0,31	0,32
^{137}Cs	дерново-підзо-		
	листі	0,195	1,7
^{137}Cs	торфові	0,31	2,5
Лютевський полігон			
^{90}Sr	дерново-підзо-	0,4	0,02
^{137}Cs	листі	0,4	1,7

5.3. Форми знаходження ^{90}Sr в похованнях радіоактивних відходів на території Рудого лісу.

Джерелом забруднення ґрунтових вод ^{90}Sr на ділянках "Рудого лісу" являються поверхня ґрунту і радіоактивні відходи в похованнях. Після 1987р. відмічено підняття рівня ґрунтових вод, внаслідок чого частина поховань виявилася підтопленою, що привело до підвищення вмісту ^{90}Sr в ґрунтових водах.

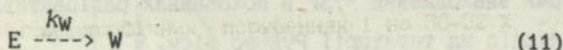
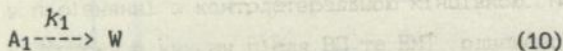
На відміну від процесу трансформації форм радіонуклідів в незайманих ґрунтах (Схема 1) обмін між мобільними формами в оводненій частині поховання являється незворотним процесом: завдяки конвективному виносу водорозчинної форми за межі поховання при фільтрації ґрунтових вод через поровий

простір зворотний в незайманих ґрунтах і зоні аерації процес $W \rightleftharpoons E$ асувається в бік утворення водорозчинної форми. Тоді схему трансформації форм ^{90}Sr в оводненій частині поховання можна представити у вигляді:



де A_1 - частина активності ^{90}Sr , що підлягає мобілізації, k_1 - константа мобілізації, k_w - константа перетворення обмінно-сорбованих форм ^{90}Sr у водорозчинні.

За межі траншеї вноситься водорозчинна форма W , що утворюється за двома реакціями: внаслідок мобілізації радіонуклідів з твердої фази і десорбції з обмінних форм.



Інтегральна форма рівнянь для активності a і w у процесі утворення водорозчинних форм із твердофазних випадінь має вигляд:

$$a = a_0 e^{-k_1 t} \quad (12)$$

$$w = a_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad (13)$$

Аналогічно для процесу утворення водорозчинних форм з обмінних:

$$c = c_0 e^{-k_w t} \quad (14)$$

$$w = c_0 (1 - e^{-k_w t}) \quad (15)$$

де a , w , c - активність ^{90}Sr , відповідно, у складі твердої фази, у водорозчинній та обмінній формах, t - час, що минув після аварії, τ - тривалість оводнення.

Викладений варіант кінетичної моделі трансформації форм ^{90}Sr в оводненому ґрунті використаний для розрахунку вносу ^{90}Sr в поховання N 14 ПТЛРВ "Рудий ліс". За даними розподілу форм знаходження ^{90}Sr по вертикальному розрізу, що охоплює оводнені частини цієї траншеї і ті, що не зазнали оводнення, можна встановити величини граничних активностей на початок оводнення і на час відбору зразків ґрунту: $c_0 = 39,2\%$, $c = 13\%$, $w_0 = 6,57\%$ $w = 0,29\%$. На момент відбору зразків час, що минув після аварії t складав 6,2 року, тривалість оводнення $\tau = 2,5$ року. За таких умов $k_1 = 3,12 \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$, $k_w = 1,40 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$. Одержана величина константи швидкості мобілізації ^{90}Sr в похованні вдвічі менша, ніж середнє значення цієї ж константи для незайманих ґрунтів зони відчуження ($6,2 \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$), що свідчить про більш низькі темпи деструкції паливних часток в похованих ґрунтах порівняно з незайманими ґрунтами.

Обчислені кінетичні параметри трансформації дозволяють розрахувати, що за час оводнення поховання N 14 трансформувалось у водорозчинну форму і винесено за межі траншеї біля 40% ^{90}Sr , що знаходиться нижче рівня ґрунтових вод, що підтверджується даними про забруднення ґрунтових вод за межами поховання.

Глава 6. РОЛЬ ПРОЦЕСІВ ІММОБІЛІЗАЦІЇ В ПРИРОДНІЙ РЕАБІЛІТАЦІЇ ЗАБРУДНЕНИХ ТЕРИТОРІЙ.

Природна реабілітація забруднених територій являється наслідком деконтамінації ґрунтів, що супроводжується змен-

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

шенням надходження забруднювача в біоту. Основним фактором природної реабілітації територій, забруднених радіоактивними випадіннями, вважається радіоактивний розпад, що відбувається самочинно у відповідності з ядерно-фізичними властивостями кожного радіонукліду. Він являється єдиним процесом, що приводить до повного виключення радіонуклідів з біосфери. Міграційні процеси (поверхневий змив і низхідна міграція) приводять до перерозподілу радіонуклідів, сприяючи деконтамінації ґрунтів елювіальних ландшафтів. Оскільки кореневе надходження радіонуклідів в рослини визначається не валовою концентрацією радіонукліду в ґрунті, а вмістом його мобільних форм, в якості фактора природної деконтамінації ґрунтового покриву можна розглядати також процес іммобілізації, що приводить до зменшення вмісту мобільних форм радіонуклідів.

Викликає інтерес з'ясування кількісного вкладу різних механізмів природної деконтамінації ґрунтового покриву. Оцінку ступеня самоочистки ґрунтового покриву від радіонуклідів за рахунок поверхневого стоку можна провести за результатами спостережень виносу ^{90}Sr в річкову систему Прип'яті і Дніпра. Самоочистка територій України і Беларусі від ^{90}Sr за рахунок поверхневого стоку складала в середньому біля 0,5% щорічно, крім першого післяаварійного року. Щорічний винос ^{137}Cs складає не більше 0,1%. При збереженні таких темпів поверхневого виносу радіонуклідів період напіввиведення ^{90}Sr з ґрунтового покриву склав би 100 років, ^{137}Cs - 500 років. Проте, спостерігається тенденція зменшення поверхневого виносу радіонуклідів з часом, і це дозволяє припустити, що періоди напіввиведення ^{90}Sr і ^{137}Cs за рахунок поверхневого змиву виявляться або порівняними з часом життя цих нуклідів, або набагато перевищать його. Це підтверджу-

ється дослідом багаторічного вивчення наслідків Киштимської аварії в Заураллі, який показав, що поверхневий винос ^{90}Sr в річкову систему, що складав у перші 5-10 років біля 0,2% за рік, з плином часу скоротився до 0,05% за рік.

Дослідження розподілу ^{137}Cs по вертикальним ґрунтовим розрізам показали, що низхідна міграція його помітно уповільнюється з часом. Так, середня швидкість переміщення центру запасу ^{137}Cs у перші два-три роки після аварії складала 0,5 см/рік, а по даним 90-х років її можна оцінити в 0,2 см/рік. В такому разі мінімальний час напіввиведення ^{137}Cs із 5-сантиметрового шару ґрунту складе 25 років. При цьому середня швидкість низхідної міграції водорозчинного ^{137}Cs в дерново-підзолистих ґрунтах в 3,2 раза перевищує швидкість міграції ^{137}Cs в цілому, тобто в нинішній час міграція зобов'язана в основному мобільним формам, вміст яких невеликий і має тенденцію до зниження (Див. гл. 5).

Середня швидкість вертикальної міграції ^{90}Sr вища (0,4 см/рік), що пояснюється значним вмістом його мобільних форм в ґрунтах. Період напіввиведення ^{90}Sr із 5-сантиметрового шару можна оцінити в 12,5 років. Половина ^{90}Sr була вилучена з 5-см шару дерново-підзолистого ґрунту в зоні Киштимської аварії за 7 років, з вилугованих чорноземів за 19 років.

Оскільки іммобілізовані форми радіонуклідів являються кінцевим продуктом послідовних процесів трансформації, їхній вміст безперервно зростає з часом. Згідно з кінетичним рівнянням накопичення фіксованих форм (6), період напіввиведення ^{137}Cs із доступного для рослин стану, тобто зв'язування 50% його в фіксовану форму в дерново-підзолистих ґрунтах складає 4 роки. Процес іммобілізації ^{90}Sr в дерново-підзолистих ґрунтах виявлений слабо, тому для достовірної оцінки

його кількісного вкладу в деконтамінацію ґрунтів потрібні більш тривалі спостереження.

Зіставлення періодів напіввиведення ^{137}Cs і ^{90}Sr з доступного для рослин стану (Табл. 3) показує, що найбільший вклад в загальний процес деконтамінації дерново-підзолистих ґрунтів вносить іммобілізація ^{137}Cs .

Таблиця 3.
Періоди напіввиведення ^{137}Cs і ^{90}Sr з доступного для рослин стану, років

Процес	^{137}Cs	^{90}Sr
Поверхневий сток	>500	>100
Низхідна міграція	50	25
Іммобілізація	4	
Радіоактивний розпад	30	29

ВИСНОВКИ

1. Відносна стійкість твердофазних випадінь ЧАЕС до дії природних розчинів лімітує темпи накопичення рухливих форм радіонуклідів в забруднених ґрунтах і, таким чином, в перші місяці після аварії стримує надходження радіонуклідів в поверхневі та підземні води.

2. Розроблена кінетична модель трансформації форм знаходження радіонуклідів, яка представлена послідовними процесами мобілізації, іммобілізації, ремобілізації з утворенням мобільних і консервативних форм у відповідності з кінетикою послідовних реакцій і порядку. За усередненими даними вмісту мобільних форм у різні роки після аварії обчислені константи швидкості процесів мобілізації та іммобілізації і складений прогноз зміни співвідношень форм радіонуклідів у ґрунтах зо-

ни відчуження на 20 років.

3. Сумарна активність водорозчинної та обмінної форм радіонукліду в ґрунтах, забруднених твердофазними радіоактивними випадіннями, змінюється з часом в процесі трансформації форм нукліду та радіоактивного розпаду, зазнаючи періоду росту і падіння. Максимальний вміст мобільних форм ^{137}Cs аварійного викиду досягається через 1.5-2 роки після інциденту, ^{90}Sr - через 6-10 років в залежності від типу ґрунтів та віддаленності від ЧАЕС.

4. За результатами вивчення форм знаходження радіонуклідів в пунктах поховання у зоні відчуження ЧАЕС одержані величини константи утворення водорозчинних і обмінних форм ^{90}Sr в природно-техногенних умовах ПТЛРВ і оцінений винос ^{90}Sr в ґрунтові води з оводненої частини поховання. За 2,5 роки оводнення траншеї N 14 ПТЛРВ "Рудий ліс" винесено в ґрунтові води біля 40% ^{90}Sr , що містився в оводненій частині. Вимивання водорозчинних та зменшення частки обмінних форм радіонуклідів в оводнених похованнях лімітується швидкістю мобілізації радіонуклідів.

5. Час переходу 50% ^{137}Cs в фіксовані форми, що не засвоюються наведеною рослинністю, в дерново-підзолистих ґрунтах зони відчуження складає 4 роки, що на один-два порядки менше періодів напіввиведення нуклідів із ґрунтів за рахунок їх міграції. Тому іммобілізацію ^{137}Cs можна вважати основним фактором деконтамінації ґрунтів забруднених територій.

Основні опубліковані роботи по темі дисертації:

1. Собонович Э.В., Бондаренко Г.Н., Ольховик Ю.А., Кононенко Л.В., Чебаненко С.И. Радиогеохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС.- Киев.- "Наукова думка".- 1992.- 144 с.

2. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Особенности вертикальной миграции радионуклидов топливных и конденсационных выпадений в почвах.// Радиоизотопы в экологических исследованиях. К., Наукова думка.- 1992.- С. 17-28.

3. Бондаренко Г.Н., Рыбалко С.И., Кононенко Л.В. Состояние проблемы горячих частиц Чернобыльского выброса.// Радионуклиды в экологических исследованиях.- К.- "Наукова думка".- 1992.- С.29-34.

4. Bondarenko G.N., Kononenko L.V. Kinetics of transformation of solid-phase fallout of Chernobyl NPP in the environment. In: Proc. of 3rd Int. Symposium of Environmental Geochemistry, Krakow, 12-15 Sept.1994.- P. 50-51.

5. Кононенко Л.В., Бондаренко Г.Н. Оценка параметров выноса радионуклидов из почв // Тез. докл. III Всес. симпозиума "Изотопы в гидросфере" (Каунас, 29 мая - 1 июня 1989 г.), М., 1989.- С.178-179.

6. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Особенности миграции стронция-90 и цезия-137 в зоне влияния аварии на ЧАЭС.// IV Международный симпоз. "Изотопы в гидросфере" Пятигорск, 18-21 мая, 1993 г.

7. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Поведение стронция-90 и других радионуклидов в почвах ближней зоны.// I-й научно-технический семинар по основным результатам ликвидации последствий аварии на Чернобыльской АЭС (итоги двухлетней работы). Чернобыль, 1988.

8. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Распределение строн-

ция-90, цезия-137 и рутения-106 между почвой и почвенно-грунтовыми водами. // Экспериментальные исследования и прогноз миграции радионуклидов в зоне аэрации и подземных водах.- Тез. докл.научно-техн.семинара пос.Зеленый, 1-3 ноября 1989.- М.- С. 7-8.

КОНОНЕНКО Л.В. Формы нахождения радионуклидов чернобыльских выпадений и их трансформация в почвах Украинского Полесья. Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук по специальности 04.00.02 - геохимия, Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, Киев, 1995 (Рукопись).

Защищаются 16 научных работ, в которых изложены результаты экспериментального исследования физико-химических форм радионуклидов в почвах, загрязненных аварийными выпадениями ЧАЭС. Разработана кинетическая модель трансформации форм нахождения радионуклидов, которая представлена последовательными процессами мобилизации, иммобилизации, ремобилизации с образованием мобильных и консервативных форм в соответствии с кинетикой последовательных реакций I порядка, определены константы уравнений трансформации. Установлено, что иммобилизация радионуклидов в почвах является важным фактором естественной деконтаминации почвенного покрова.

Ключові слова: радіонукліди, форми знаходження, трансформація, мобілізація, іммобілізація, кінетика.

KONONENKO L.V. Forms of Occurrence of Raionuclides of Chernobyl Fallout and their Transformation in Soils of Ukrainian Polessye.

Kandidat degree dissertation on speciality 04.00.02 - geochemistry, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation, Ukrainian National Academy of Sciences, Kiev, 1995.

16 scientific works, stating the results of experimental investigation of physico-chemical forms of occurrence of radionuclides in soils, contaminated with Chernobyl NPP accidental fallouts are defended. The kinetic model of transformation of forms of occurrence of radionuclides, which is presented by sequential processes of mobilization, immobilization, remobilization with formation of mobile and conservative forms in accordance with kinetics of sequential reactions of I order is worked out. The constants of equations of transformation are determined. Immobilization of radionuclides in soils is established to be an important factor of natural decontamination of soil cover.

Key words: radionuclides, forms of occurrence, transformation, mobilization, immobilization, kinetics.

Підп. до друку 8.05.95. Формат 60×84/16. Папір 8/4к. Друк. офс.
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 1,4. Обл.-вид. арк. 1,0 Тир. 100
Зам. 5-2476.

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Б. Хмельницького, 19.

445258

AB 33.352