

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Інститут геохімії, мінералогії і рудоутворення

На правах рукопису

ДОЛІН Віктор Володимирович

МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ ВОДРОЗОЧИННИХ ФОРМ  
ПРОДУКТІВ ПОДІЛУ В ҐРУНТАХ БЛИЖНЬОЇ ЗОНИ ЧАЕС

Спеціальність - 04.00.02 - геохімія

Автореферат

дисертації на здобуття вченого ступеня  
кандидата геолого-мінералогічних наук

Київ - 1995

АВ 33.672



00779336 (Z)

робота виконана у Відділенні радіогеохімії навколишнього середовища Інституту геохімії, мінералогії і рудоутворення Національної Академії наук України.

**Науковий керівник:** доктор геолого-мінералогічних наук,  
професор, академік НАН України  
**Е. В. Собонович,**  
доктор геолого-мінералогічних наук  
**Г. М. Бондаренко.**

**Офіційні опоненти:** доктор геолого-мінералогічних наук  
**Е. Я. Ковітько,**  
кандидат геолого-мінералогічних наук  
**В. В. Гудзенко.**

**Провідна організація:** Державний комітет з геології і використання надр України

Захист відбудеться "21" лютого 1996 р. о 10  
годині на засіданні спеціалізованої ради Д.016.17.01 при  
Інституті геохімії, мінералогії і рудоутворення НАН України.

Адреса: 252680 м.Київ, пр.Палладіна, 34.

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

Автореферат розісланий "11" січня 1996 р.

Вчений секретар

спеціалізованої ради,

доктор геолого-мінералогічних наук

С.Г.Кривдик

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми дослідження. Безпрецедентна катастрофа на Чорнобильській АЕС в 1986 році привела до радіоактивного забруднення більшої частини України, Біларусі і ряду областей Росії. В навколишнє середовище надійшло більше 80 радіонуклідів з періодом напіврозпаду більше п'яти годин сумарною активністю  $1,9 \cdot 10^{18}$  Бк. З них найбільш небезпечних у медикобіологічному відношенні радіонуклідів  $^{131}\text{I}$  -  $2,7 \cdot 10^{17}$  Бк,  $^{137}\text{Cs}$  -  $3,7 \cdot 10^{16}$  Бк,  $^{90}\text{Sr}$  -  $8,1 \cdot 10^{15}$  Бк. Чорнобильська аварія супроводжувалася значним трансграничним переносом активності. Забруднення зазнали ділянки території Польщі, Чехо-Словачії, Фінляндії, Швеції. Загальна чисельність населення, яке зазнало опромінення  $^{131}\text{I}$  складає 1,5 млн. чоловік, з них 160 тис. дітей віком до 7 років.

Надходження в навколишнє середовище такої величезної кількості радіонуклідів не має аналогій у світовій практиці. Продукти Чорнобильського викиду різко відрізняються від глобальних радіоактивних випадінь і мають деяку подібність до випадінь в результаті наземних атомних вибухів при низькому к.к.д. ядерного заряду. Не торкаючись проблем ядерної енергетики, які виникли внаслідок аварії на Чорнобильській АЕС, можна впевнено стверджувати, що ключовою є визначення закономірностей міграції радіонуклідів у ґрунтах, надходження їх у сільгосппродукти, ґрунтові і поверхневі води.

Мета роботи - вивчення головних факторів, які визначають міграційні процеси, форми знаходження і міграції продуктів поділу аварійного викиду ЧАЕС, їх трансформацію; прогнозування швидкості включення радіонуклідів у біосферу і харчові ланцюги.

ЛНБ ім. В. Стефаніка  
АН України

Задані досліджень:

- 1) розробка методичної бази для вивчення форм знаходження і міграції радіонуклідів аварійного викиду ЧАЕС;
- 2) вивчення будови, складу і стану твердофазних носіїв активності, які містяться в ґрунтах;
- 3) вивчення водного вищолочування  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  з ґрунтів, які забруднені паливними частками;
- 4) вивчення механізму надходження радіонуклідів з часток в поглинаючий комплекс ґрунту і оцінка швидкості цього процесу;
- 5) вивчення динаміки вищолочування водорозчинних форм продуктів поділу з ґрунтів;
- 6) вивчення форм знаходження радіонуклідів у воді гідросіті Київського водосховища.

Фактичний матеріал і методи досліджень. Для досліджень вибрано 4 ґрунти, забруднені переважно паливними частками, з найбільш характерними для району досліджень ландшафтно-геохімічними характеристиками. Розроблено методи вивчення водорозчинних, органічних і неорганічних форм знаходження продуктів поділу в ґрунтах і поверхневих водах. В процесі досліджень виконано біля 400 радіоспектрометричних, радіохімічних і хімічних аналізів. Відібрано 37 мікроконгломератів гарячих часток, проведено їх аналіз методами  $\gamma$ -спектрометрії і електронної мікроскопії. Досліджено 27 проб води гідросіті Київського водосховища. В роботі використано дані, отримані за участю Відділення металогенії ІГМР НАН України (вивчення будови гарячих часток), Українського відділення ВНДІПНТ і НВО "Трип'ять" (відбір проб). Польові і лабораторні дослідження проводились за методиками, затвердженими відповідними

відомчими інструкціями.

Наукова новизна. В результаті виконання досліджень з використанням методів радіохімії, геохімії і хімії ґрунтів розроблено оригінальні методики паралельного виділення водорозчинних форм радіонуклідів, які відповідають природним умовам їх формоутворення; розділення органічних і мінеральних форм радіонуклідів в ґрунтах, розділення основних міграційних форм радіонуклідів в поверхневих водах. Вивчено будову і склад твердофазних носіїв активності, які містяться в досліджених ґрунтах, проведено оцінку питомої кількості гарячих часток в ґрунтах. Вивчено кінетику накопичення мобільних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  за межами часток у поровому просторі ґрунту, розраховано константи швидкості дифузійного надходження продуктів поділу з твердофазних носіїв активності в навколишнє середовище, оцінено коефіцієнти дифузії. Визначено стадію, яка лімітує процеси водної міграції радіонуклідів. Вивчено кінетику вишолочування розчинних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ , накопичених за межами носіїв активності, розраховано константи швидкості утворення водорозчинних форм. Отримано результати розподілу радіонуклідів в річковій воді між суспендованими, розчинними органічними і неорганічними речовинами; вивчено зміни співвідношення цих форм у часі.

Практична цінність. Отримані результати дозволяють прогнозувати швидкість дифузії  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в твердофазних забрудненнях, в тому числі в техногенних умовах об'єкту "Укриття"; утворення хімічних форм радіонуклідів, в тому числі водорозчинних; надходження продуктів поділу у природні води і виключення їх у геохімічні і харчові ланцюги.

Ці дані отримано в процесі виконання Державних програм,

затверджених Урядовою комісією і Президією НАН України "Газон" (1986), "Прогноз" (1987), "Букег" (1987), "Омега" (1990-1991) і включено до 4 однойменних звітів. Результати використано також при розробці хімічної і високотемпературної переробки ґрунтів, забруднених радіонуклідами внаслідок Чорнобильської катастрофи.

Основні положення, що захищаються.

1. Лімітуючою стадією водної міграції радіонуклідів в перші роки після аварії є дифузія  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в твердофазних носіях активності.

2. Трансформація обмінних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ , накопичених в ґрунтово-поглинаючому комплексі, в водорозчинні, відбувається на три порядки швидше, ніж надходження з часток. Параметри утворення розчинних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  залежать від типу ґрунту.

3. Співвідношення форм знаходження радіонуклідів в гідросфері Київського водосховища змінюється у часі із збільшенням частки умовно розчинних форм.

Апробація роботи. Основні результати опубліковані в 20 відкритих друкованих роботах. Вони доповідались на науково-технічному семінарі "Експериментальні дослідження і прогноз міграції радіонуклідів в зоні аерації і підземних водах (Зелений, 1988), Всесоюзній нараді (Обнінськ, 1989), I науково-технічному семінарі по основним результатам ліквідації наслідків аварії на ЧАЕС (Чорнобиль, 1989), IV Всесоюзній конференції "Ізотопи в гідросфері" (Каунас, 1989), Всесоюзній нараді "Принципи і методи ландшафтно-геохімічних досліджень міграції радіонуклідів" (Суздаль, 1989), IV Всесоюзній конференції за програмою "АЕС-ВО" (Гомель, 1990).

Структура і об'єм роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, трьох глав і закінчення, викладена на 142 сторінках машинописного тексту, включає 30 таблиць і 18 малюнків. Список літератури включає 49 назв.

Автор щиро вдячний науковим керівникам академіку Е.В.Соботовичу і доктору геолого-мінералогічних наук Г.М.Бондаренку за всебічну допомогу і підтримку при виконанні досліджень. Він висловлює глибоку подяку кандидату геолого-мінералогічних наук С.П.Ольштинському, співробітнику відділу геохімії трансуранових елементів Л.В.Кононенку, доктору геолого-мінералогічних наук В.П.Семененку, кандидатам геолого-мінералогічних наук Ю.О.Ольховику, І.В.Садолько, В.В.Скворцову, О.В.Пушкарьову, кандидату хімічних наук Н.В.Головко за консультації, поради і критичні зауваження при обговоренні роботи. Велику допомогу при отриманні аналітичних результатів надали професор А.А.Вальтер, співробітники НВО "Прип'ять" Є.П.Скоробогатько, В.С.Морозов, співробітники ВРНС ІГМР НАН України К.І.Дренькало, В.І.Власенко, О.В.Морозова, М.Г.Костюченко. Всім їм автор висловлює глибоку подяку.

## ЗМІСТ РОБОТИ

### Глава 1. ТЕХНОГЕННІ РАДІОНУКЛІДИ І ЇХ МІГРАЦІЯ

#### В УМОВАХ ПЕДОГЕНЕЗУ

Основними факторами, які визначають міграцію радіонуклідних забруднень у ґрунтах є форми їх надходження і ландшафтно-геологічні умови середовища.

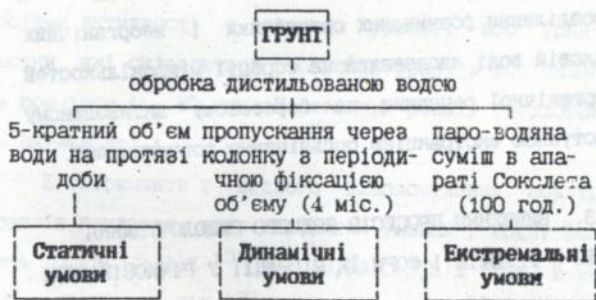
Основною відмінною між радіонуклідами глобальних і Чорнобильських випадінь є фазовий склад викиду. Радіоактивність ґрунтів ближньої зони Чорнобильської АЕС в значній мірі визначається випадінням т.з. паливних часток, які являють собою фрагментоване паливо різного ступеню дисперсності, паливно-графітові конгломерати, паливо, вкравлене в матриці конструкційних матеріалів. Радіонуклідний склад паливних часток відповідає такому опроміненого палива. Крім ядерного палива у навколишнє середовище надійшли конденсати різного складу і летючі продукти поділу. Розподіл паливних і конденсаційних випадінь по території вельми нерівномірний. Якщо на віддаленні 5-7 км від ЧАЕС в ґрунтах переважають паливні забруднення, то на більшій відстані від джерела можна говорити тільки про тенденцію зростання конденсаційної компоненти з відстанню.

Територія промплощадки і 30-км зони ЧАЕС приурочена до Поліського класу ландшафтів і відноситься до ендемічної провінції. Дерново-підзолисті ґрунти займають біля 49% території зони, дернові і лугові - до 34%, болотні - 10%. По даним доаварійних досліджень розподіл  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  в поліських ґрунтах корелює з розподілом неізотопних аналогів і типоморфних елементів.

## Глава 2. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ І МІГРАЦІЇ ПРОДУКТІВ ПОДІЛУ АВАРІЙНИХ ВИПАДІНЬ ЧАЕС

Основним методологічним принципом дослідження форм знаходження і міграції радіонуклідів є розгляд сутності комплексу аналітичних результатів з точки зору геохімії педогенезу. Виходячи з цього принципу автором розроблено ряд методик послідовного і паралельного вищолочування ґрунтових проб.

Основну увагу приділено водорозчинним формам радіонуклідів. Порівняння кількості водорозчинних форм при зміні умов вищолочування дозволяє визначити межі міграційної здатності продуктів поділу, а результати експерименту в динамічних умовах - визначити кінетичні параметри утворення водорозчинних форм, а також процесу накопичення радіонуклідів за межами носіїв активності (рис.1).



*Рисунок 1.  
Схема виділення водорозчинних форм радіонуклідів в різних умовах вищолочування.*

Схема послідовного розділення органічних і неорганічних форм знаходження радіонуклідів методом кислотно-лужної обробки подана на рис.2.

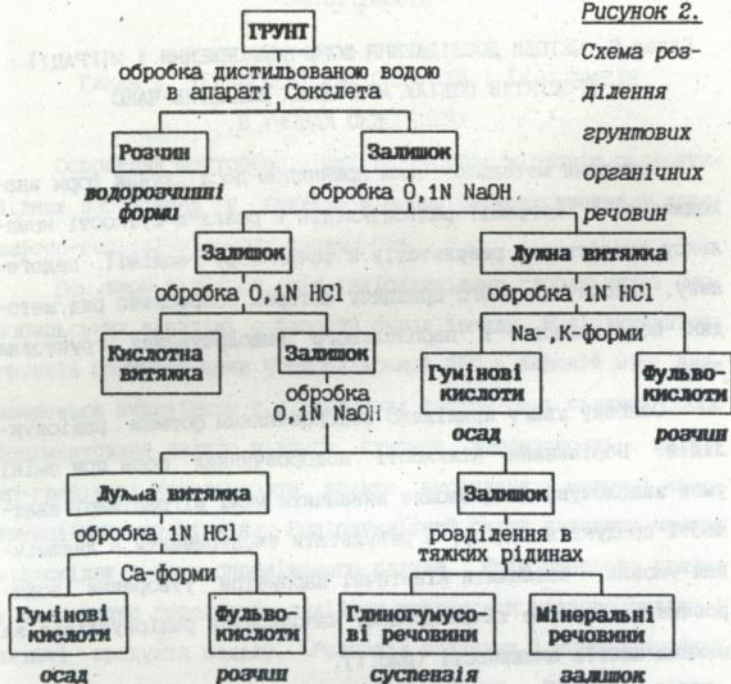


Рисунок 2.

Схема розділення ґрунтових органічних

Метод розділення розчинених органічних і неорганічних сполук в річковій воді заснований на сорбції мікрокількостей розчиненої органічної речовини на березовому активованому вугіллі з наступною екстракцією органічними розчинниками.

### Глава 3. ВИВЧЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВОДНОГО ВИЩОЛОЧУВАННЯ РАДІОНУКЛІДІВ З ГРУНТІВ І ФОРМ ЇХ МІГРАЦІЇ У РІЧКОВІЙ ВОДІ

Для досліджень вибрано чотири проби ґрунту, найбільш показні для району досліджень - дерново-слабопідзолистий глекватий супісчаний (270/3-1), дерновий підзолений супісчаний (270/3-2), торф'яно-болотний на воднольодникових відк-

ладах (270/3-3), відібрані в зоні акумуляції за азимутом 270° на відстані біля 3 км від ЧАЕС, і дерновий глибокий глевий глинисто-пісчаний (350/5), відібраний на лівобережній заплаві р.Пrip'ять за азимутом 350° на відстані біля 5 км від станції в зоні сильного змиву під час повені з акумуляцією в староріччях. З 1986 року ґрунти зберігалися у повітряно-сухому стані.

Досліджено радіонуклідний і фазовий склад гарячих часток, які містяться в ґрунтах. По співвідношенню вмісту радіонуклідів в ґрунтах і частках визначена питома кількість останніх, яка складає  $(2...14) \cdot 10^3$  часток на кілограм ґрунту. Вивчення співвідношення  $^{144}\text{Ce}/^{137}\text{Cs}$  показало, що в ґрунтах воно відповідає паливному (10...13), а в частках значно підвищено (до 600) (в перерахунку на 26.04.86). Це свідчить про "вивільнення"  $^{137}\text{Cs}$  з часток в повітряно-сухих зразках.

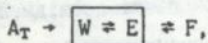
Електронно-мікроскопічні дослідження часток показали, що всі вони мають мікроконгломеративну будову. Безпосередньо носіями активності є суттєво уранові або уран-графітові частки, які складаються з окислів урану з домішками уранініту розміром 1...80 мкм. Переважний розмір твердофазних носіїв активності 1...3 мкм.

Експерименти з водного вищолочування повітряно-сухих зразків показали, що в статичних умовах у водну фазу переходить  $(0,12...1,3)\% \ ^{137}\text{Cs}$  і  $(0,89...5,5)\% \ ^{90}\text{Sr}$ , в екстремальних -  $(0,26...1,9)\% \ ^{137}\text{Cs}$  і  $(1,1...13)\% \ ^{90}\text{Sr}$ , в динамічних -  $(0,31...3,1)\% \ ^{137}\text{Cs}$  і  $(16...27)\% \ ^{90}\text{Sr}$ , що дозволяє побудувати ряд: *статичні* < *екстремальні* < *динамічні*. Співвідношення твердої і рідкої фаз у статичних умовах складало 1:5, в екстремальних ~ 1:2000, в динамічних - 1:150...1:950; трива-

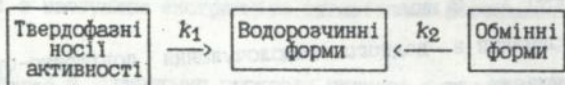
лість експерименту відповідно  $8,6 \cdot 10^4$ ,  $3,6 \cdot 10^5$ ,  $8,5 \cdot 10^6$  секунд. Це дозволяє зробити висновок про часову залежність виділення радіонуклідів з повітряно-сухих ґрунтів.

По зростанню кількості радіонуклідів, які переходять в рідку фазу в статичних і динамічних умовах, можна побудувати ряд:  $^{144}\text{Ce} < ^{137}\text{Cs} < ^{106}\text{Ru} < ^{90}\text{Sr}$ . При обробці в екстремальних умовах в цьому ряду спостерігається інверсія  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{106}\text{Ru}$ . Результати свідчать про більш високу рухливість  $^{134}\text{Cs}$  в порівнянні з  $^{137}\text{Cs}$ , що пояснюється різницею джерел і шляхів утворення цих нуклідів.

Загальна схема формоутворення радіонуклідів в ґрунтах, встановлена Г.М.Бондаренко, описує сукупність процесів надходження продуктів поділу з часток ( $A_T$ ) в утворення водорозчинних ( $W$ ) і обмінних ( $E$ ) форм, які надалі переходять в фіксований стан ( $F$ ):



При експериментальному виділенні водорозчинних форм з ґрунту напрямок рівноважних процесів змінюється і уявляється наступним чином:



де  $k_1$  і  $k_2$  - константи швидкості накопичення водорозчинних форм радіонуклідів в ґрунтах за рахунок трансформації твердофазних випадів і обмінних форм відповідно.

Результати чотирирічного експерименту з виділення радіонуклідів з ґрунтів, які зберігалися у повітряно-сухому стані, показали, що кількості  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ , які переходять до

водної фази, зростають на протязі року в 2-5 разів.

Для уточнення цих даних наважку повітряно-сухого ґрунту обробляли в апараті Сокслета дистильованою водою 7 разів на протязі року. Перший результат відкидали і фіксували час. Результати експерименту подано в табл. 1.

Таблиця 1.

Динаміка вищолочування радіонуклідів з ґрунтів в екстремальних умовах з однієї наважки ґрунту, %

Тип ґрунту	Дерново-слабопідзолистий глеюватий супісчаний 270/3-1		Дерновий опідзоленний супісчаний 270/3-2		Торф'яно-болотний 270/3-3	
	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$
Час, $\times 10^6 \text{c}$						
4,3	0,26	2,1	0,20	2,7	0,25	3,1
10	0,66	3,7	1,1	4,0	1,1	5,2
15	0,96	4,4	1,8	5,1	2,3	7,0
19	1,3	5,9	2,2	8,1	2,8	8,9
28,5	1,5	9,1	2,5	10,1	3,6	14,5
33	1,7	10	2,7	12	3,7	16
$k_1, \text{c}^{-1}$	$6,3 \cdot 10^{-10}$	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$9,7 \cdot 10^{-10}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
$T_{1/2}, \text{c}$	$1,1 \cdot 10^9$	$2,1 \cdot 10^8$	$7,1 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^8$	$1,3 \cdot 10^8$
$k_{1\text{Sr}}/k_{1\text{Cs}}$	5,2		4,1		4,4	

Достатньо загальний підхід до фізико-математичного описання накопичення радіонуклідів за межами твердофазних носіїв активності базується на застосуванні рівняння формальної кінетики для незворотнього процесу:  $N = N_0(1 - e^{-kt})$ , де  $k$  - константа швидкості накопичення речовини, пов'язана з періодом напіввиведення її з твердої фази співвідношенням:  $k = \ln 2 / T_{1/2}$ . Заданий в експериментальних умовах напрямок проце-

су вищолочування визначає правомірність застосування рівняння формальної кінетики для апроксимації результатів, яку проводили за методом найменших квадратів: в логарифмічних координатах знаходили значення  $K_1$  и  $T_{1/2}$  (табл. 1). На протязі 20-30 років після аварії 50%  $^{137}\text{Cs}$  буде знаходитися за межами твердофазних носіїв активності. Половина  $^{90}\text{Sr}$  надійшла з часток у ґрунт на протязі 1990-1993 рр. (4-6,5 років після аварії). Прогноз надходження радіонуклідів з носіїв активності до ґрунту поданий на рисунку 3.

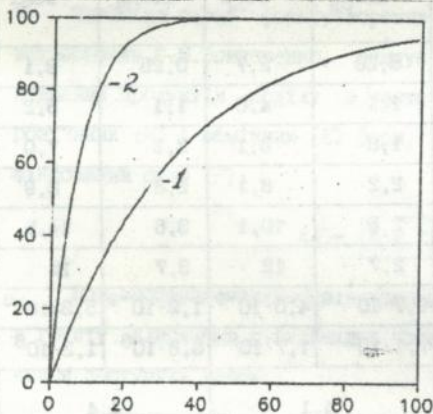


Рисунок 3. Прогноз надходження  $^{137}\text{Cs}$  (1) і  $^{90}\text{Sr}$  (2) з часток в ґрунти ближньої зони ЧАЭС. На осі абсцис відкладено час в роках, на осі ординат - кількість радіонукліда, який надійшов до ґрунту, %.

Константи швидкості накопичення водорозчинних форм  $^{137}\text{Cs}$  в повітряно-сухих ґрунтах знаходяться в межах  $(6,3...12) \cdot 10^{-10} \text{ c}^{-1}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  -  $(3,3...5,3) \cdot 10^{-9} \text{ c}^{-1}$  і не залежать від типу ґрунту. Відношення констант швидкості накопичення  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  складає 4,1...5,2 і також не залежить від типу ґрунту. Враховуючи умови експерименту, накопичення радіонуклідів за межами носіїв активності пояснюється твердофазною дифузією. Відносна кількість ( $\gamma$ ) вищолоченого з сфе-

ричної частки радіонукліда визначається за формулою:

$$\gamma - 1 - 6/\pi^2 \Sigma (\exp(-n^2 \pi^2 D t / r^2)) / n^2,$$

де  $r$  - радіус частки,  $D$  - коефіцієнт дифузії радіонукліда в товщі частки,  $t$  - час вищолочування. Порівняння з рівнянням формальної кінетики для незворотнього процесу дозволяє зробити висновок:  $k_1 \sim D/r^2$ . Оціночні коефіцієнти дифузії для часток, розміром 2 мкм складають для  $^{137}\text{Cs}$   $(2,5 \dots 4,8) \cdot 10^{-17}$ , для  $^{90}\text{Sr}$  -  $(1,3 \dots 2,1) \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с.

Таким чином фізичний зміст  $k_1$  - константа швидкості твердофазної дифузії радіонуклідів в паливних частках аварійного викиду ЧАЕС.

Результати вищолочування повітряно-сухих ґрунтів в динамічних умовах показали, що при промиванні ґрунту дистильованою водою на протязі 3-3,5 місяців до рідкої фази переходить до 3%  $^{137}\text{Cs}$  і 27%  $^{90}\text{Sr}$ , що відповідає кількості обмінних форм радіонуклідів в досліджених ґрунтах. За цей час продифундувало з твердофазних носіїв активності біля 0,1%  $^{137}\text{Cs}$  і 4%  $^{90}\text{Sr}$ . Отже, дані колоночних експериментів інтерпретуються як вищолочування продуктів поділу із запасів обмінних форм, накопичених у ґрунті. Апроксимація результатів вищолочування за рівнянням кінетики I порядку дозволяє розрахувати константи швидкості трансформації обмінних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в водорозчинні ( $k_2$ ). Для цього за 100% приймається загальна кількість обмінних форм, визначених шляхом обробки ґрунту 0,1N ацетатом амонію ( $N_0$ ) (табл. 2).

Відповідність розрахункових даних експериментальним результатам показана на рис. 4-5.

Незважаючи на різні запаси мобільних форм в досліджених ґрунтах, швидкості їх виведення можуть бути рівними. Наприк-

Таблиця 2

Константи швидкості трансформації обмінних форм Cs-137 і Sr-90 в водорозчинні в різних ґрунтах.

N точки спостереження	Cs-137		Sr-90		$k_2(\text{Sr-90})$
	$N_0, \%$	$k_2, \text{c}^{-1}$	$N_0, \%$	$k_2, \text{c}^{-1}$	$k_2(\text{Cs-137})$
270/3-1	0,35	$4,3 \cdot 10^{-7}$	17,0	$8,7 \cdot 10^{-7}$	2,0
270/3-2	3,2	$4,2 \cdot 10^{-7}$	26,0	$1,9 \cdot 10^{-6}$	4,5
270/3-3	0,45	$1,8 \cdot 10^{-6}$	27,0	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,55
350/5	0,71	$1,3 \cdot 10^{-6}$	27,0	$4,5 \cdot 10^{-7}$	0,35

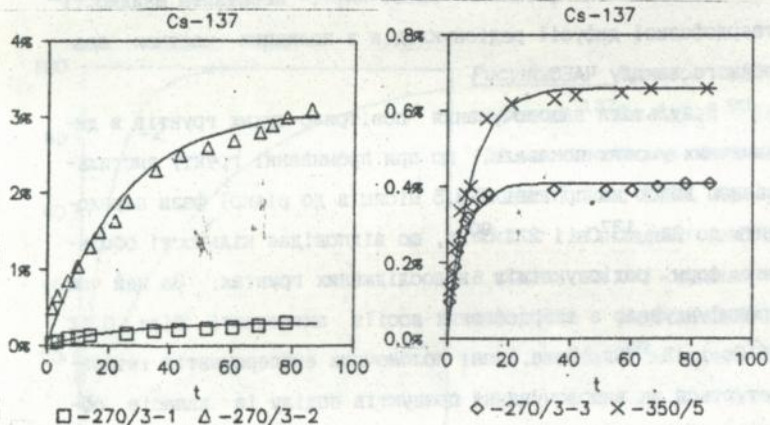


Рисунок 4. Водне вищолочування  $^{137}\text{Cs}$  з ґрунтів в динамічних умовах. На осі абсцис відкладено час,  $\times 10^5$  с, на осі ординат - ступінь вищолочування радіонукліда, % від загального вмісту в ґрунті. Суцільною лінією показано розрахункові криві.

лад,  $k_2$   $^{137}\text{Cs}$  для дерново-підзолистих ґрунтів (дерново-слабопідзолистий глеюватий супісчаний і дерновий опідзолений супісчаний) рівні, хоча запаси обмінних форм радіонукліда

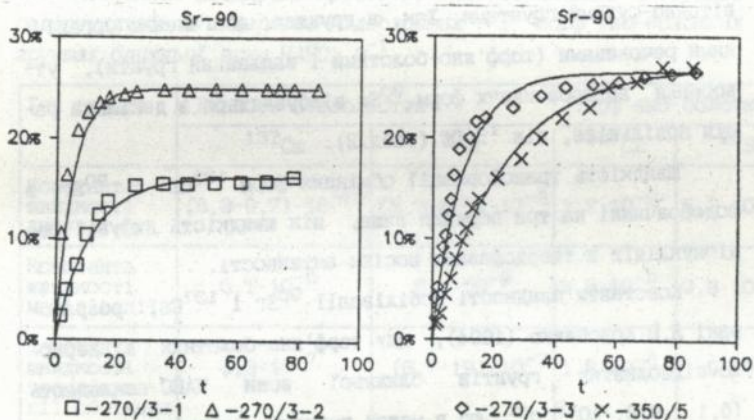


Рисунок 5. Водне вищолочування  $^{90}\text{Sr}$  з ґрунтів в динамічних умовах. На осі абсцис відкладено час,  $\times 10^5$  с, на осі ординат - ступінь вищолочування радіонукліда, % від загального вмісту в ґрунті. Суцільною лінією показано розрахункові криві.

( $N_0$ ) різняться на порядок (табл.2).  $k_2$   $^{137}\text{Cs}$  в торф'яно-болотному і оглеєному ґрунтах з підвищеним вмістом органічних речовин майже в 5 разів вища, ніж в дерново-підзолистих. Швидкість переходу  $^{137}\text{Cs}$  в водорозчинні форми з цих ґрунтів в 2...3 рази вища, ніж  $^{90}\text{Sr}$ . Відповідно зростає небезпека переходу  $^{137}\text{Cs}$  в рослинність. За даними В.С.Пристера (1994) на торф'яних ґрунтах накопичення  $^{137}\text{Cs}$  злаковим травостоєм в 8,1 разів більше, ніж на мінеральних.

Максимальна з визначених  $k_2$   $^{90}\text{Sr}$  - в дерново-опідзоленому супісчаному ґрунті, вдвоє менша - в торф'яно-болотному, мінімальна - в оглеєному ґрунті із залуви. Константи швидкості трансформації обмінних форм радіонуклідів в водороз-

чинні в значній мірі залежать від фізико-хімічних властивостей ґрунту. Це проявляється навіть при експериментах з повітряно-сухими ґрунтами. Так, в ґрунтах, збагачених органічними речовинами (торф'яно-болотний і заплавний ґрунти), утворення водорозчинних форм  $^{90}\text{Sr}$  відбувається в декілька разів повільніше, ніж  $^{137}\text{Cs}$  (табл.2).

Швидкість трансформації обмінних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в водорозчинні на три порядки вища, ніж швидкість дифузії радіонуклідів в твердофазних носіях активності.

Константи швидкості мобілізації  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$ , розраховані Л.В.Кононенко (1994), для торф'яно-болотних і дерново-підзолистих ґрунтів ближньої зони ЧАЕС складають  $(6,1 \dots 9,8 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1})$ , що в межах порядку відповідає константам швидкості дифузії радіонуклідів в твердофазних носіях активності (табл.3).

Швидкість мобілізації  $^{137}\text{Cs}$  в дерново-підзолистих і торф'яно-болотних ґрунтах ближньої зони ЧАЕС в 7,6-8,1 разів вища, ніж швидкість дифузії в твердофазних носіях активності, вивченої на повітряно-сухих зразках. Мобілізація  $^{90}\text{Sr}$  відбувається в 1,7-1,8 разів швидше, ніж дифузія. А швидкість утворення водорозчинних форм із запасів мобільних перевищує швидкість мобілізації на два порядки.

Таким чином, стадією, яка лімітує водну міграцію продуктів поділу в ґрунтах ближньої зони ЧАЕС, забруднених паливними частками, є дифузія  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в твердофазних носіях активності.

На протязі ряду років, починаючи з 1986р. автором вивчалися форми знаходження продуктів поділу в пробах річкової води акваторії Київського водосховища.

Таблиця 3

Константи швидкості процесів, які визначають міграцію радіонуклідів в дерново-підзолистих і торф'яно-болотних ґрунтах ближньої зони ЧАЕС, с<sup>-1</sup>.

Тип ґрунту	Дерново-підзолистий		Торф'яно-болотний	
	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr
Константа швидкості дифузії	$(6,3-9,7) \cdot 10^{-10}$	$(3,3-4,0) \cdot 10^{-9}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$
Константа швидкості мобілізації	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$6,1 \cdot 10^{-9}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$	$9,8 \cdot 10^{-9}$
Константа швидкості трансформації обмінних форм	$4,3 \cdot 10^{-7}$	$(8,7-19) \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$

Влітку 1986 року активність води визначалася вмістом суспендованих форм радіонуклідів, за виключенням <sup>131</sup>I, виявленого тільки в умовно розчинній формі у складі розчиненої органічної речовини (POP) з характерним для фульвокислот ІЧ-спектром (табл.4). До 20% летючих ізотопів рутенію також приурочено до POP.

В місяцях із слабкою течією (гірла річок і верхній б'єф водосховища) виявлено зростання кількості POP і зниження вмісту неорганічних речовин і розчиненого кисню при незмінній кількості суспендованих речовин. Відповідно зростає (зменшується) вміст радіонуклідів у виділених формах.

Сучасний розподіл радіонуклідів в річковій воді в значній мірі змінився. За рахунок осідання радіоактивних суспендованих речовин вміст продуктів поділу в воді водойми-охолоджувача ЧАЕС зменшився майже на порядок. В той же час в пробах з водойм лівобережної заплави в значній мірі

Таблиця 4.  
Форми знаходження радіонуклідів в річковій воді в 1986 р.

Кількість проб	Радіонуклід	Питома активність, Бк/л	Розподіл радіонуклідів, %			
			Суспендовані речовини	Фільтрат		
				Всього	POP*	PHP**
7	<sup>141</sup> Ce	$\frac{1,1...4,1}{2,1}$	<100	>0	>0	>0
7	<sup>144</sup> Ce	$\frac{0,9...8,2}{2,7}$	$\frac{93...<100}{98}$	$\frac{>0...6,6}{2,2}$	$\frac{>0...6,6}{2,2}$	>0
7	<sup>103</sup> Ru	$\frac{3,5...6,7}{5,2}$	$\frac{62...91}{80}$	$\frac{8,7...38}{20}$	$\frac{5,6...33}{17}$	$\frac{0,9...6,2}{3,2}$
7	<sup>106</sup> Ru	$\frac{1,2...5,6}{3,4}$	$\frac{75...95}{84}$	$\frac{4,9...23}{16}$	$\frac{3,2...23}{14}$	$\frac{>0...4,9}{1,9}$
4	<sup>131</sup> I	$\frac{0,1...0,3}{0,18}$	>0	<100	<100	>0
7	<sup>134</sup> Cs	$\frac{1,9...3,4}{2,15}$	$\frac{92...96}{94}$	$\frac{3,8...7,8}{5,8}$	$\frac{2,6...5,6}{4,1}$	$\frac{>0...5,2}{1,7}$
7	<sup>137</sup> Cs	$\frac{4,3...6,7}{5,6}$	$\frac{91...98}{94}$	$\frac{2,8...10}{6,5}$	$\frac{2,4...5,4}{4,4}$	$\frac{0,4...3,6}{2,1}$
1	<sup>140</sup> La	30	88	11,5	11,2	0,3
2	<sup>95</sup> Nb	2,9;17,4	<100	>0	>0	>0
1	<sup>95</sup> Zr	15	<100	>0	>0	>0

\*POP - розчинені органічні речовини.

\*\*PHP - розчинені неорганічні речовини.

Примітка: в числівнику показані граничні значення, в знаменнику - середнє арифметичне.

зріс вміст <sup>137</sup>Cs і <sup>90</sup>Sr.

Змінилося також співвідношення форм. Якщо в 1986 році радіоактивність води визначалася вмістом суспендованих форм,

то в наш час до 50%  $^{137}\text{Cs}$  і до 95%  $^{90}\text{Sr}$  знаходяться в умовно розчиненій формі (табл.5).

Таблиця 5.

Сучасний розподіл суспендованих і умовно розчинених форм  $\text{Cs-137}$  і  $\text{Sr-90}$  в пробах води акваторії Київського водосховища.

Пори року	Кількість проб	Питома активність води, Бк/л		Співвідношення вмісту міграційних форм, %			
		$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}$		$^{90}\text{Sr}$	
				суспенд.	фільтрат	суспенд.	фільтрат
зима	13	$>0...32$	$0,9...438$	$>0...78$	$15...<100$	$>0...18$	$82...<100$
		9,6	76	44	56	4,5	95,5
літо	3	$2...6,4$	$22...130$	$26...94$	$6...74$	$0,6...70$	$30...99$
		5,5	85	60	40	34	66
осінь	6	$>0...14$	$1...15$	$41...<100$	$21...59$	$2...56$	$44...98$
		3,4	6,7	68	32	16	84

Примітка: в числівнику показані граничні значення, в знаменнику - середнє арифметичне.

Співвідношення міграційних форм радіонуклідів в річкової воді піддається також сезонним коливанням. В осінньо-зимовий період відбувається накопичення радіонуклідів в умовно розчиненій формі, а навесні і влітку - їх активне винесення повеневидами.

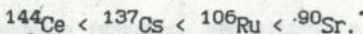
## ВИСНОВКИ

1. Радіонуклідний склад гарячих часток, виділених з ґрунтів ближньої зони ЧАЕС, свідчить про їх переважно паливну природу. Питома кількість паливних часток в ґрунтах складає  $(2...14) \cdot 10^3$  часток на кілограм ґрунту. Відбувається селективне надходження  $^{137}\text{Cs}$  з часток у ґрунт в порівнянні з  $^{144}\text{Ce}$ . Частинки являють собою мікроконгломерати шаруватої будови суттєво графітові, алюмосилікатні з вкрапленням уранових локальних носіїв активності розміром  $(0,0...10)$  мкм.

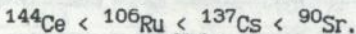
2. Кількість водорозчинних форм радіонуклідів, які вимиваються з ґрунтів, в залежності від умов вищолочування зростає по ряду:

статичні < екстремальні < динамічні.

Кількість радіонуклідів, які вищолочуються з ґрунтів в статичних і динамічних умовах, зростає в ряду:



При вищолочуванні паро-водяною сумішшю в апараті Сохслета в цьому ряду спостерігається інверсія:



В процесі вищолочування спостерігається фракціонування ізотопів  $^{134}\text{Cs}$  і  $^{137}\text{Cs}$ , що пов'язано з різними шляхами утворення ізотопів, а також з відмінностями в топографії і формах знаходження продуктів поділу у матриці. Доступність  $^{134}\text{Cs}$  для включення в біогеохімічні ланцюги вища, ніж  $^{137}\text{Cs}$ .

3. Лімітуючою стадією водної міграції  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в ґрунтах ближньої зони ЧАЕС є надходження їх із часток в ґрунтовий поглинаючий комплекс. Накопичення водорозчинних форм радіонуклідів за межами твердофазних носіїв активності в поровому просторі навколишнього середовища описується рів-

нянням кінетики I порядку:

$$N = N_0(1 - e^{-kt}),$$

де  $k$  - константа швидкості твердофазної дифузії радіонуклідів в паливних частках. Розраховані на основі експериментальних даних константи швидкості дифузії складають для  $^{137}\text{Cs}$   $(6,3 \dots 12) \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ , для  $^{90}\text{Sr}$   $(3,3 \dots 5,3) \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$ . Швидкість надходження  $^{90}\text{Sr}$  із часток в ґрунтово-поглинаючий комплекс в 5 разів вища, ніж  $^{137}\text{Cs}$ .

4. Константи швидкості дифузії  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в паливних частках не залежать від фізико-хімічних властивостей ґрунту. Основна кількість  $^{90}\text{Sr}$  (70...80)% і до 20%  $^{137}\text{Cs}$  в забруднених ґрунтах ближньої зони ЧАЕС надійде в ґрунтово-поглинаючий комплекс на протязі 10 років після аварії.

5. Радіонукліди, які надходять із паливних часток, включаються в геохімічні і харчові ланцюги. Отримані результати дозволяють прогнозувати в середині 90-х років початок найбільш небезпечного періоду для включення  $^{90}\text{Sr}$  в біогеохімічні ланцюги.

6. Інтерпретація експериментальних даних з точки зору внутридифузійної кінетики вишлочування дозволяє оцінити коефіцієнти дифузії радіонуклідів в паливних частках, що складає для  $^{137}\text{Cs}$   $(2,5 \dots 4,8) \cdot 10^{-17} \text{ см}^2/\text{с}$ , для  $^{90}\text{Sr}$  -  $(1,3 \dots 2,1) \cdot 10^{-16} \text{ см}^2/\text{с}$ .

7. Отримані дані дозволяють прогнозувати поведінку радіонуклідів в техногенних об'єктах "Укриття". При підвищеній вологості об'єкту процеси дифузії в твердій фазі є стадією, яка визначає забруднення дренажних вод  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ .

8. Іншим шляхом утворення водорозчинних форм продуктів

поділу є трансформація обмінних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в водорозчинні. Константи швидкості цього процесу змінюються в межах  $(4,2...18) \cdot 10^{-7} \text{ c}^{-1}$  і залежать від типу ґрунту і фізико-хімічних властивостей ґрунтового поглинаючого комплексу. В дерново-підзолистих супісчаних ґрунтах швидкість трансформації обмінних форм  $^{137}\text{Cs}$  в водорозчинні в 2-4 рази нижча, ніж  $^{90}\text{Sr}$ , а в оглеєних и торф'яних різностях - в 2-3 рази вища, що визначає підвищену швидкість накопичення  $^{137}\text{Cs}$  рослинністю на торфовищах.

9. Вміст продуктів поділу в річковій воді акваторії Київського водосховища з 1986 р. до наших часів змінився за рахунок осідання суспендованих форм і зростання умовно розчинених. Якщо в 1986 р. вміст радіонуклідів в річковій воді визначався суспендованими формами, то на даний час до 60%  $^{137}\text{Cs}$  і до 95%  $^{90}\text{Sr}$  знаходиться в умовно розчинених формах. Вміст розчинених і суспендованих форм радіонуклідів в річковій воді зазнає сезонних коливань.

#### Основні опубліковані роботи по темі дисертації

1. Соботович Э.В., Долин В.В. Механизм миграции радионуклидов "горячих" частиц в почвах и поступления их в поверхностные и грунтовые воды // Водные ресурсы. 1990. N 6. С. 51-55.

2. Долин В.В., Бондаренко Г.М., Соботович Е.В. Дифузийний механізм міграції  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  паливних випадінь ЧАЭС // Довіді АН УРСР. Сер. В. 1990. N 12. С. 6-10.

3. Рибалко С.І., Скоробогатько Є.П., Долин В.В. Вплив умов експерименту на ступінь водного вищолучування радіонуклідів з ґрунтів зони відчуження ЧАЭС / Проблеми Чорнобильсь-

кої зони відчуження. Науково-технічна збірка. Вып. 1. Київ. Наукова думка. 1994. С. 83-87.

4. Соботович Е.В., Долін В.В. Механізм накопичення міграційних форм  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  в ґрунтах ближньої зони ЧАЕС / Там же. С. 55-60.

5. Проскура М.І., Долін В.В. Трансформація форм знаходження продуктів поділу в річковій воді акваторії Київського водосховища в 1986-1991 рр. / Там же. С. 100-108.

ДОЛІН В.В. Механізм образования водорастворимых форм продуктов деления в почвах ближней зоны ЧАЭС. 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 20 научных работ, в которых представлены результаты изучения закономерностей образования водорастворимых форм  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в почвах и форм их миграции в речной воде. Установлены пути и кинетические параметры образования водорастворимых форм продуктов деления в почвах, загрязненных топливными частицами. Стадией, лимитирующей процессы водной миграции, является твердофазная диффузия  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в топливных частицах. По экспериментальным данным произведена оценка коэффициентов диффузии. Определены кинетические параметры трансформации обменных форм продуктов деления в почвах в водорастворимые. Изучены формы нахождения продуктов деления в речной воде и их временные трансформации. Установлено, что середина 90-х годов является началом наиболее

опасного периода для включения  $^{90}\text{Sr}$  в геохимические и пищевые цепочки.

*Ключові слова:* продукти поділу, паливні частки, водорозчинні форми, вищолочування, кінетика, дифузія.

DOLIN V.V. Mechanism of Formation of Water-Soluble Forms of Fission Products in the Soils of Chernobyl Exclusion Zone. Kandidat degree dissertation on speciality 04.00.02 - geochemistry. Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation of National Academy of Sciences of Ukraine. Kyiv. 1995.

20 scientific works presenting the results of researches of appropriates of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  water-soluble forms formation in soils and forms of their migration in river water are defended. The ways and kinetic parameters of fission products water-soluble forms formation in the soils contaminated with the fuel particles were determined. The limited stage of water migration is  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  solid-phase diffusion in fuel particles. Diffusion coefficients estimation was worked out by the experimental data. Kinetic parameters of fission products exchanged forms transformation into water-soluble forms were worked out. The fission products forms of occurrence in river water and their time transformation were researched. It was determined that the middle of 90-th years is the beginning of the most dangerous period for  $^{90}\text{Sr}$  including to geochemical and food chains.

*Key words:* fission products, fuel particles, water-soluble forms, leaching, kinetic, diffusion.

Подп. к печ. 04.10.95      Формат 60×84/16      Бум. гл. друк.  
Печ. офс.      Усл. печ. л. 1,4.      Уч.-изд. л. 1,0.      Тираж 100  
Зак. 5-2734

---

Ab 33.672

**AB 33.672**