

Л. С. Пирнач

*Український науково-дослідницький гідрометеорологічний інститут НАН України, Київ***РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ВОДОЕМА-ОХЛАДИТЕЛЯ ЧАЭС.
II. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ ГРУНТА**

Представлена вторая часть результатов комплексного исследования донных отложений водоема-охладителя ЧАЭС. Приведены данные о вертикальном распределении радиоактивного загрязнения ¹³⁷Cs, ²⁴¹Am, ⁹⁰Sr в твердой фазе грунта. Определены коэффициенты распределения ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, коэффициенты селективности их обмена на катионы-аналоги и формы нахождения. Проанализированы результаты исследования химического выведения радионуклидов из образцов донных отложений.

Ключевые слова: водоем-охладитель ЧАЭС, донные отложения, радиоактивное загрязнение.

Введение

Водоем-охладитель (ВО) ЧАЭС – самый большой из замкнутых водоемов зоны отчуждения, донные отложения которого являются крупнейшим вместилищем радионуклидов аварийного происхождения. После остановки последнего из действующих энергоблоков ЧАЭС водоем утратил свое технологическое предназначение, а поддержание его в эксплуатационном состоянии стало экономически нецелесообразным. Кроме того, существование ВО, зеркало которого на 7 м выше питающей его р. Припять, является причиной существенного повышения уровня грунтовых вод в районе промплощадки ЧАЭС, что усложняет решение задач, связанных с преобразованием объекта «Укрытие» в экологически безопасную систему.

После прекращения искусственного поддержания уровня воды начнется процесс осушения ВО, в ходе которого должен осуществляться комплексный радиоэкологический мониторинг с целью принятия решений о корректировке скорости спуска воды, а также стратегии защитных мероприятий.

Для прогноза развития радиоэкологической ситуации в водной системе, образующейся на месте современной акватории ВО ЧАЭС, существующие сведения о состоянии, структуре и уровнях радиоактивного загрязнения водно-грунтового комплекса водоема необходимо было дополнить данными о глубоководных его участках. С этой целью в 2002 г. специалистами Украинского научно-исследовательского гидрометеорологического института НАН Украины (УкрНИГМИ) в рамках международного проекта INTAS-2001-0556 [1] была проведена съемка донных отложений ВО. В настоящей работе представлена вторая часть результатов комплексного исследования отобранного грунта.

В предыдущей части [2] была освещена общая проблематика исследования и приведены его первые результаты: данные о водно-физических свойствах донных отложений, химическом составе и радиоактивном загрязнении поровых вод. В предлагаемой работе представлены данные о содержании ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr и ²⁴¹Am в твердой фазе донного грунта ВО, степени подвижности ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, определяемой их формами нахождения, а также значения эффективных коэффициентов межфазного распределения и коэффициентов селективности обмена радионуклидов на катионы-аналоги. Приведены также результаты лабораторного эксперимента по изучению особенностей кислотного выщелачивания радионуклидов из проб донных отложений ВО.

Полевые и лабораторные исследования

В работе исследуются три колонки донных осадков, которые были отобраны осенью 2002 г. во впадинах рельефа ВО глубиной более 12 м. Станции отбора расположены на юге бывшей «теплой» части (станция St2) и на севере «холодной» части (станции St4 и St5) акватории водоема. Подробная информация о расположении станций, способе отбора проб, методах определения радионуклидов и катионов приведены в [2]. Пробы станций St2, St5 – песчаный ил по всей высоте колонки. Станция St4 – песчаный ил в верхних слоях с увеличением доли песка по глубине профиля, глубже 20 см – песок.

В процессе подготовки проб, большая часть из них подвергалась сепарированию на центрифуге. Для гамма-спектрометрических измерений использовались как полувлажные пробы после извлечения порового раствора (начальное измерение всех слоев), так и воздушно-сухие, приведенные в гомогенное состояние (навески для определения форм нахождения и ⁹⁰Sr).

© Л. С. Пирнач, 2011

Для измерения ^{137}Cs и ^{241}Am использовали гамма-спектрометрический комплекс на основе HPGe (High-Purity Germanium) детектора GWL-100210 (Coaxial Well Photon Detector System).

Содержание ^{90}Sr в донных отложениях определяли методом радиохимического анализа [3] в двух повторностях. Для сравнения полноты выведения радионуклида в раствор первая аликвота пробы обрабатывалась 6 моль/л HCl, вторая – царской водкой. В обоих случаях кислотное выщелачивание проводили двойным кипячением (1 ч и 30 мин) прокаленного образца грунта (по ~5 г). Принимался результат того анализа, который показал наибольшее значение удельной активности ^{90}Sr .

После процедуры кислотной обработки и промывания водой остатки твердой фазы высушивались на воздухе. В них была измерена гамма-активность ^{137}Cs и ^{241}Am . В большинстве проб до и после кислотной обработки проводился также контроль суммарной бета-активности, которую измеряли бета-радиометром РУБ-01П путем усреднения значений для нескольких аликвот (по ~0,5 г) одной пробы.

Распределение ^{137}Cs , ^{90}Sr и основных катионов между физико-химическими формами исследовали методом ступенчатых экстракций [4] – вначале дистиллированной водой (водорастворимая форма), затем раствором 1 моль/л ацетата аммония, имитирующим воздействие почвенных солей (обменно-сорбированная форма). Аликвоты грунта (по ~5 г) обрабатывались последовательно 3 ч (непрерывное встряхивание) с последующим разделением фаз и 24 ч (периодическое встряхивание) каждым из реактивов при соот-

ношении фаз 1 : 8 с последующим объединением первого и второго экстрактов для анализа. Работа выполнялась в двух повторностях.

Отбор аликвот необходимой степени гомогенизации проводили в соответствии с [3] по гамма-активности ^{137}Cs . Среднее значение расхождений между активностью ^{137}Cs при переходе от общей пробы к навескам меньшей массы составило 11 %.

Результаты исследований и их обсуждение

Вертикальное распределение радионуклидов.

Коэффициенты межфазного распределения

^{137}Cs и ^{90}Sr

Вертикальный профиль распределения радиоактивного загрязнения твердой фазы донного грунта (табл. 1) отличается для однородного ила станций St2, St5 и отложений станции St4 с наибольшим содержанием песка. В последнем случае активность радионуклидов падает от поверхности отложений к подошве исследованного слоя, что весьма характерно для участков ВО ЧАЭС с малым слоем илонакопления [5]. Причем на станции St4 для всех рассмотренных радионуклидов уменьшение удельной активности происходит практически линейно ($R^2 = 0,8 \div 0,9$). Для колонок станций St2 и St5 характерен другой тип вертикального распределения. Сверху вниз наблюдается достаточно равномерное (станция St2) распределение или плавное увеличение (станция St5) интенсивности загрязнения с явно выраженным пиком, после которого отмечается резкое падение удельной активности.

Таблица 1. Вертикальное распределение радионуклидов в донных отложениях ВО ЧАЭС*

Станция отбора	Глубина залегания слоя, см	DBD** г/см ³	Твердая фаза						Kd · 10 ⁻³ , л/кг	
			Бк/г			ТБк/км ²			^{137}Cs	^{90}Sr
			^{137}Cs	^{241}Am	^{90}Sr	^{137}Cs	^{241}Am	^{90}Sr		
St2	0 - 2,5	0,08	563,1	5,4	29,7	1,10	0,01	0,06	34,0	3,8
	2,5 - 5,0	0,13	644,6	6,2	-	2,03	0,02	-	13,8	-
	5,0 - 7,5	0,15	665,8	5,9	-	2,42	0,02	-	14,6	-
	7,5 - 10,0	0,16	964,4	8,2	-	3,80	0,03	-	21,7	-
	10,0 - 12,5	0,18	1544,6	9,9	114	7,06	0,05	0,52	35,3	15,5
	12,5 - 15,0	0,19	753,2	5,9	-	3,51	0,03	-	15,4	-
	15,0 - 20,0	0,18	204,5	0,9	-	1,87	0,01	-	9,9	-
	20,0 - 25,0	0,21	48,2	0,2	2,7	0,52	0,00	0,03	6,4	0,3
	25,0 - 27,5	0,29	12,1	0,1	-	0,09	0,00	-	-	-
Запас в слое 0 - 27,5 см, ТБк/км ²						22,40	0,17	2,59		

Продолжение табл. 1

Станция отбора	Глубина залегания слоя, см	DBD** г/см ³	Твердая фаза						Kd · 10 ⁻³ , л/кг	
			Бк/г			ТБк/км ²			¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
			¹³⁷ Cs	²⁴¹ Am	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	²⁴¹ Am	⁹⁰ Sr		
St4	0 - 2,5	0,17	370,7	5	37,8	1,56	0,02	0,16	128,5	15,7
	2,5 - 5,0	0,22	343,8	2,7	-	1,87	0,01	-	127,8	-
	5,0 - 7,5	0,28	359,2	3,4	-	2,51	0,02	-	34,6	-
	7,5 - 10,0	0,38	335,9	4,1	25,8	3,17	0,04	0,24	41,4	3,9
	10,0 - 15,0	0,41	169,1	1,8	-	3,43	0,04	-	11,9	-
	15,0 - 20,0	0,49	123,2	1,3	12,1	3,03	0,03	0,30	4,4	1,2
	20,0 - 21,2	1,54	66,4	0,8	-	1,23	0,01	-	-	-
Запас в слое 0 - 21,2 см, ТБк/км ²						16,79	0,18	1,70		
St5	0 - 6,5	0,18	524,6	4,4	41,5	6,28	0,05	0,50	42,6	24,4
	6,5 - 11,5	0,21	655,6	5,5	-	6,88	0,06	-	46,5	-
	11,5 - 16,5	0,22	678,1	4,5	-	7,53	0,05	-	22,7	-
	16,5 - 21,5	0,23	721,2	4,6	-	8,12	0,05	-	16,9	-
	21,5 - 26,5	0,23	761,5	5,4	-	8,79	0,06	-	14,4	-
	26,5 - 31,5	0,26	811	5,2	64,4	10,51	0,07	0,84	11,0	6,5
	31,5 - 36,5	0,23	678,1	3,9	-	7,83	0,05	-	-	-
	36,5 - 41,5	0,27	698,8	3,6	-	9,58	0,05	-	-	-
	41,5 - 46,5	0,26	746,1	4,6	86,6	9,86	0,06	1,14	1,9	1,3
	46,5 - 51,5	0,24	794	4,3	-	9,65	0,05	-	-	-
	51,5 - 56,5	0,24	897,2	4,6	-	10,84	0,06	-	-	-
	56,5 - 61,5	0,23	931,8	6,3	-	10,87	0,07	-	1,4	-
	61,5 - 66,5	0,21	980,6	5,6	-	10,37	0,06	-	-	-
	66,5 - 71,5	0,21	1130,5	6,6	-	11,73	0,07	-	-	-
	71,5 - 76,5	0,24	1196,4	5,2	-	14,26	0,06	-	-	-
	76,5 - 81,5	0,26	1219,3	7,2	-	15,85	0,09	-	1,2	-
	81,5 - 86,5	0,27	1169,1	8,2	111	16,04	0,11	1,52	1,0	1,0
86,5 - 91,5	0,28	649,5	8	-	9,25	0,11	-	1	-	
91,5 - 96,5	0,26	63,3	1,3	18,8	0,82	0,02	0,24	0,3	1,6	
96,5 - 97,5	0,36	22,5	0,1	-	0,08	0,00	-	-	-	
Запас в слое 0 - 97,5 см, ТБк/км ²						201,94	1,39	19,48		

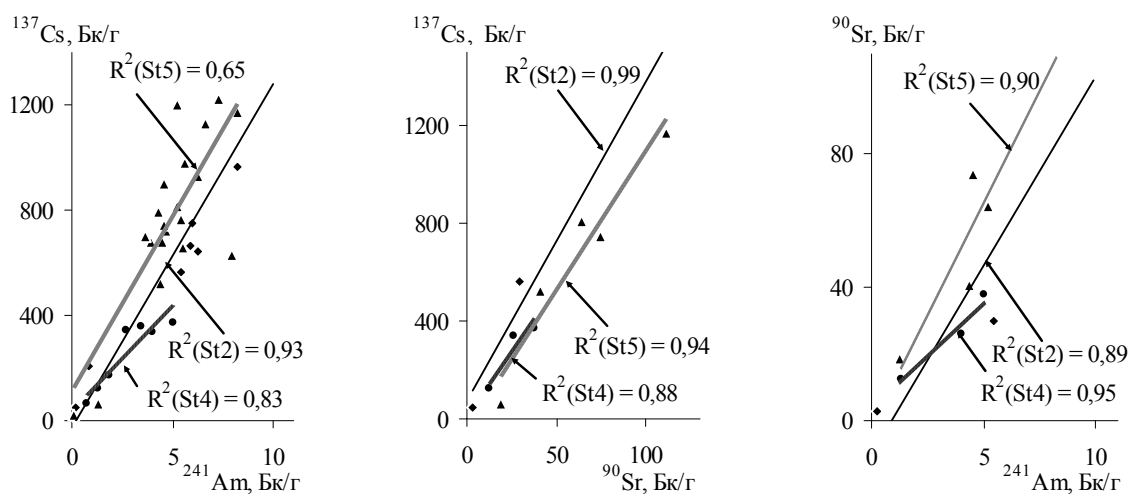
* Прочерк означает, что в данном слое значение указанного в таблице параметра не определяли. При расчете значений, выделенных курсивом, недостающие данные были получены методом интерполяции имеющихся результатов.

** DBD - плотность сухого грунта (англ. dry bulk density).

Поскольку в подвижных формах находится незначительная доля радионуклидов донных отложений ВО ЧАЭС [5, 6], диффузионное и инфльтрационное проникновение их в толщу донных осадков незначительно. В этом случае можно считать, что в глубоководных впадинах рельефа дна водоема удаление радионуклидов от поверхности дна отложений вглубь толщи происходит, главным образом, за счет покрытия новыми слоями донного материала. Если для колонки станции St5 за аварийный слой принять слой с максимальной активностью ¹³⁷Cs, то средний прирост количества донного грунта в этой точке ВО в течение предшествующих отбору 16 лет составлял ~5 см/год.

Наибольшие значения удельной активности – 1545 Бк/г ¹³⁷Cs и 114 Бк/г ⁹⁰Sr – были обнаружены на станции St2 в слое, расположенном на глубине 10 см. На станции St5 найден максимальный запас радиоактивного загрязнения донных отложений (~200 ТБк/км² по ¹³⁷Cs в слое 0 - 97,5 см).

Результаты корреляционного анализа данных о вертикальном распределении радионуклидов по глубине почвенного профиля показали существование сильных корреляционных связей ($R^2 = 0,83 \div 0,99$) между содержанием в пределах колонки ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, ⁹⁰Sr и ²⁴¹Am (рисунок).



Линии тренда и коэффициенты корреляции между содержанием ^{137}Cs , ^{241}Am и ^{90}Sr в твердой фазе донных отложений.

Это может быть объяснено тщательным перемешиванием и гомогенизацией донного материала в процессе трансседиментационного стягивания на глубоководные участки. Корреляционные связи для пары ^{137}Cs и ^{241}Am не столь сильны ($R^2 = 0,65$) в случае колонки станции St5, которая расположена к аварийному реактору ближе других. Поскольку в этом случае наибольшее отклонение от линейной зависимости дают слои, соседние с условно «аварийным», можно предположить, что эти слои составлены из не столь хорошо перемешанного донного материала. Скорее всего, в этот период имело место наслоение твердых носителей с разной комбинацией радионуклидов.

Подобно результатам двух предыдущих съемок, представленным в работах [5 - 8], соотношение $^{137}\text{Cs}/^{241}\text{Am}$ в исследованных донных отложениях приблизительно втрое выше топливного (~58 на 2002 г.). Это можно объяснить тем, что часть ^{137}Cs , самого летучего из рассмотренных радионуклидов, дополнительно поступила в ВО путем слива высокоактивной воды со стороны аварийного реактора ЧАЭС через сбросной канал [9]. После этого цезий, благодаря своим физико-химическим свойствам (низкой энергии гидратации), проник в твердую фазу донных отложений посредством адсорбции с последующей прочной фиксацией в межпакетном пространстве глинистых минералов [10].

Заметно обеднение ^{90}Sr по соотношению с ^{241}Am , которое, по мнению авторов [6], вызвано избирательным выщелачиванием ^{90}Sr из матрицы горячих частиц с последующей диффузией освобожденной активности в водную толщу.

Универсальным параметром, характеризующим перераспределение радионуклидов в двух-

фазной природной системе, будь-то почва и почвенная влага, взвесь и вода, донные отложения и поровый раствор, является заимствованный из классической термодинамики коэффициент распределения K_d , который представляет собой отношение концентрации изотопа в твердой фазе грунта к его равновесной концентрации в водной фазе. Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что полученный *in situ* коэффициент распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr между твердой фазой и поровым раствором достигает значительно более высоких значений, чем было обнаружено авторами [6] для проб илистого песка, что связано с физико-химическими свойствами донного материала. На станциях St4 и St5 величина K_d обоих радионуклидов экспоненциально ($R^2 = 0,8 \div 0,9$) уменьшается с увеличением глубины залегания слоя. Среди причин: рост сверху вниз содержания NH_4^+ (катиона-конкурента цезия), снижение естественной влажности грунта [2], приводящее к уменьшению площади контакта жидкой и твердой фаз, а для станции St4 также уменьшение по глубине грунтового профиля доли глинистой фракции. В случае станции St2 системности в изменении величины K_d не наблюдается, что, вероятно, явилось следствием особенностей осадконакопления в этой точке водоема [2].

Экспериментальное исследование полноты кислотного выщелачивания

Радиохимический анализ ^{90}Sr в донных отложениях, подобных ВО ЧАЭС, сопряжен с определенными трудностями. Проблема заключается в том, что в наиболее распространенных радиохимических методиках [11] для перевода этого радионуклида в растворимое состояние из зольных остатков грунта исполь-

зуется метод кислотного выщелачивания: извлечение их 2 - 3-кратной обработкой анализируемой пробы соляной или азотной кислотами. Этот метод прост в использовании и относительно безопасен для здоровья персонала. Он был разработан и дает удовлетворительные результаты для глобальных радиоактивных выпадений.

События на ЧАЭС обострили проблему исследования радиоактивных выпадений другого происхождения: аварийных выбросов, содержащих так называемые горячие частицы. Химическое извлечение ^{90}Sr из таких проб лимитируется интенсивностью растворения (вскрытия) горячих частиц. Неполный перевод ^{90}Sr в раствор при традиционном кислотном выщелачивании может привести к существенному занижению результата анализа [12].

Результаты исследования [13] по экспериментальному выщелачиванию радионуклидов из почвы и вскрытию урановых матриц показали,

что лучше всего растворяются частицы, близкие по составу к «чистому топливу», а хуже всего – связанные с силикатной матрицей. Растворения всех основных типов горячих частиц, в том числе частиц на основе силикатной матрицы, авторам [13] удалось достичь в результате длительной обработки (до прекращения процесса растворения) 3,5 моль/л HNO_3 , затем 7 моль/л HNO_3 и наконец смесью HNO_3 и HF .

Подобный многошаговый метод с использованием агрессивных кислот достаточно сложно применять при массовом определении ^{90}Sr . По этой причине наиболее популярной процедурой разложения проб остается кислотное выщелачивание.

Применив в ходе радиохимического анализа ^{90}Sr обработку золы одной из аликвот пробы донных отложений соляной кислотой, а другой - царской водкой, мы провели проверку полноты вскрытия образцов путем контроля выведения в раствор ^{241}Am и ^{137}Cs (табл. 2).

Таблица 2. Доля (%) суммарной бета-активности ($\Sigma\beta$) и гамма-активности ^{137}Cs и ^{241}Am *, оставшаяся в пробах после процедуры кислотного выщелачивания: HCl – 6 моль/л соляной кислотой, ЦВ – царской водкой

Станция отбора	Глубина слоя, см	Доля в остатках, %						Отношение долей в остатках ЦВ/ HCl	
		ЦВ			HCl				
		$\Sigma\beta$	^{137}Cs	^{241}Am	$\Sigma\beta$	^{137}Cs	^{241}Am	^{137}Cs	^{241}Am
St 2	0 - 2,5	24	20	2	-	-	-	-	-
	10,0 - 12,5	17	19	4	14	12	2	1,5	2,0
	20,0 - 25,0	25	25	3	34	31	4	0,8	0,8
St 4	0 - 2,5	35	44	1	20	14	6	3	0,2
	7,5 - 10,0	28	28	3	-	-	-	-	-
	15,0 - 20,0	11	6	1	5	8	1	0,8	1,0
St 5	0 - 6,5	19	17	4	-	24	3	0,7	1,3
	26,5 - 31,5	24	18	3	-	11	2	1,6	1,5
	41,5 - 46,5	39	27	7	-	11	3	2,4	2,3
	81,5 - 86,5	28	29	2	13	10	4	3	0,5
	91,5 - 96,5	25	31	1	13	14	1	2,2	1,0

* Статистическая погрешность гамма-измерений ^{137}Cs в пределах 0,1÷4 %, ^{241}Am – 16 ÷ 86 %.

Измерения гамма-активности 20 образцов донных отложений, в которых анализировали ^{90}Sr , до и после кислотной обработки показали, что ^{241}Am перешел в раствор практически полностью, независимо от типа использованной кислоты. Его среднее содержание в остатках ~3 % от первоначального значения. Поскольку ^{241}Am характеризуется самой низкой среди трех рассмотренных радионуклидов миграционной утечкой из оксида урана при высоких температурах, в донных отложениях ВО ЧАЭС он практически полностью представлен топливной компонентой выпадений. Результаты проведенного эксперимента указывают на то, что ^{241}Am находится в наиболее легкорастворимой части этой компоненты.

Для исследованного набора образцов ^{137}Cs предпочтительнее (7 : 2) растворялся в HCl . Его выведение происходило менее интенсивно, чем ^{241}Am . Содержание гамма-активности ^{137}Cs в остатках изменялось в широком интервале 6 - 44 %, при средних значениях: 24 % для ЦВ и 15 % для HCl . Как упоминалось выше, отличительной особенностью ^{137}Cs является способность к фиксации в решетке глинистых минералов. Этим объясняется тот факт, что в колонке станции St4 остаток гамма-активности ^{137}Cs и суммарной бета-активности (которая в данном случае определяется в основном ^{137}Cs , гамма-излучателем является его дочерний продукт ^{137}Ba) уменьшается с увеличением по глубине доли песчаной фракции.

Стронций – тугоплавкий элемент, хотя и несколько менее тугоплавкий, чем америций. Наиболее распространенным считается мнение, что радионуклиды стронция так же, как и америция, практически полностью представлены топливной компонентой. Если предположить, что ^{90}Sr и ^{241}Am находятся в составе частиц одного типа, следовало бы ожидать, что при кислотной обработке образцов ^{90}Sr , подобно ^{241}Am , полностью перейдет в раствор, независимо от использован-

ной для разложения кислоты. При этом полученные результаты определения ^{90}Sr для двух аликвот одной и той же пробы, обработанных разными кислотами, должны быть достаточно близки. Однако эксперимент показал (табл. 3), что примерно для половины случаев (в основном станции St5) значительно более высокие значения удельной активности ^{90}Sr достигались при использовании 6 моль/л HCl, для другой половины – ЦВ.

Таблица 3. Результаты определения удельной активности ^{90}Sr в донных отложениях, полученные с использованием для разложения одной аликвоты пробы HCl, другой – ЦВ

Станция отбора	Глубина слоя, см	Активность ^{90}Sr , Бк/г		Отношение ЦВ/HCl
		ЦВ	HCl	
St2	0 - 2,5	29,7	-	-
	10,0 - 12,5	114,0	70,9	1,6
	20,0 - 25,0	2,7	1,0	2,7
St4	0 - 2,5	37,8	11,7	3,2
	7,5 - 10,0	25,8	-	-
	15,0 - 20,0	12,1	3,5	3,5
St5	0 - 6,5	41,5	40,8	1,0
	26,5 - 31,5	19,3	64,4	0,3
	41,5 - 46,5	86,6	74,0	1,2
	81,5 - 86,5	66,6	111,0	0,6
	91,5 - 96,5	11,2	18,8	0,6

Отношения долей остаточной активности ^{137}Cs и ^{241}Am , а также значений активности ^{90}Sr , полученных при обработке двумя кислотами, ни для одной пары радионуклидов не коррелируют (наибольший $R^2 = 0,15$). Полученный результат свидетельствует в пользу предположения о нахождении ^{137}Cs , ^{241}Am и ^{90}Sr в составе частиц различного генезиса. Однако такая гипотеза требует подтверждения на базе более существенного, статистически достоверного, экспериментального материала.

Физико-химические формы нахождения. Коэффициенты селективности

Для водных объектов коэффициент распределения характеризует поступление в раствор радионуклидов, запасенных в донных отложениях, и используется для прогнозирования радиоактивного загрязнения природных вод. Его величина существенно зависит от соотношения форм нахождения радионуклидов в донном грунте [14].

По способности перехода в водный раствор и миграции выделяют следующие основные формы нахождения радионуклидов:

растворимые в воде формы радионуклидов в виде катионов и комплексных соединений с природными органическими и минеральными соединениями;

обменная форма, в которую входят радионуклиды, сорбированные частицами отложений по

механизму ионного обмена;

неионообменные формы, включающие радионуклиды частиц ядерного топлива и радионуклиды, необратимо сорбированные донными отложениями.

Предполагается, что ^{137}Cs и ^{90}Sr не обладают существенной комплексобразующей способностью и находятся в растворе преимущественно в виде катионов, а их обратимая сорбция происходит в соответствии с законами катионного обмена. Концентрация катионов радионуклидов в поровом растворе донных отложений определяется положением ионообменного равновесия и, следовательно, концентрацией основных обменных ионов в растворе и обменной емкостью донных отложений.

Исследования показали (табл. 4), что суммарное содержание доступных к обмену катионов в верхнем слое донных отложений ВО ЧАЭС, полученное методом ступенчатых экстракций, колеблется от 2,6 до 3,8 мг-экв на 100 г сухой массы.

В соответствии с результатами определения форм нахождения радионуклидов (табл. 5) в верхнем слое исследованных колонок грунта сумма подвижных форм ^{137}Cs составляет менее 3 %, а ^{90}Sr – не более 0,4 % от общей активности пробы. При этом доля обменных форм ^{137}Cs превышает водорастворимую в десятки раз. Для ^{90}Sr это отношение примерно на порядок ниже.

Таблица 4. Средние значения двух повторностей определения содержания доступных к обмену катионов, мг-экв/(100 г сухой массы)*

Станция отбора	Глубина, см	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
St2	0 - 2,5	0,268 ± 0,005	1,240 ± 0,034	0,492 ± 0,026	1,323 ± 0,124	0,652 ± 0,297
St4	0 - 2,5	0,235 ± 0,020	0,982 ± 0,044	0,538 ± 0,165	0,721 ± 0,327	0,333 ± 0,005
St5	0 - 6,5	0,189 ± 0,009	1,072 ± 0,029	0,423 ± 0,021	0,945 ± 0,082	0,350 ± 0,004

* В случае иона NH₄⁺ - только водорастворимая форма.

Таблица 5. Распределение радионуклидов между водорастворимой (В) и обменной (О) формами в твердой фазе, а также поровым раствором (П). Коэффициенты селективности*

Станция отбора	¹³⁷ Cs, %				K _c ^{ex} (Cs/K)	⁹⁰ Sr, %				K _c ^{ex} (Sr/Ca)
	П	В	О	Сумма		П	В	О	Сумма	
St2	0,028	0,02	2,16	2,2	40	0,251	0,10	0,29	0,4	0,61
St4	0,004	0,03	2,86	2,9	22	0,033	0,05	0,21	0,3	1,25
St5	0,012	0,02	2,40	2,4	45	0,021	0,05	0,29	0,3	1,11

* Среднее значение двух повторностей одной пробы.

В упрощенном виде ионообменное равновесие в распределении катионов характеризуется коэффициентом селективности обмена K_c^{ex} катиона радионуклида R^{n+} на катион-аналог M^{n+} с таким же зарядом на обменных адсорбционных центрах, который рассчитывается следующим образом [14]:

$$K_c^{ex}(R/M) = \frac{[R^{n+}]_{ex} [M^{n+}]_w}{[R^{n+}]_w [M^{n+}]_{ex}}, \quad (1)$$

где $[R^{n+}]_{ex}$ и $[M^{n+}]_{ex}$ – содержание в твердой фазе обменных форм радионуклида и конкурирующего катиона в Бк/100 г и мг-экв/100 г соответственно; $[R^{n+}]_w$ и $[M^{n+}]_w$ – концентрация в водной вытяжке радионуклида и конкурирующего катиона в Бк/л и мг-экв/л соответственно; n – валентность ионов.

В соответствии с расчетами (см. табл. 5) коэффициент селективности обмена пары “цезий - калий” в верхних слоях колонок грунта увеличивается с ростом доли в пробе тонкодисперсной фракции. Так $K_c^{ex}(Cs/K)$ станций St2, St5 составляет 40 и 45 соответственно, а для станции St4 с наибольшим содержанием песка – 22. Эти значения в 2 - 5 раз выше, чем показали результаты исследований [6] для песчаных донных отложений мелководных участков ВО.

Как и в работе [6], не обнаружено существенной избирательности в физико-химическом поведении стронция и кальция, их парный коэффи-

циент селективности близок к единице с наименьшим значением 0,6 на станции St2. Этот показатель для разных типов почв варьируется в довольно узких пределах 0,6 ÷ 1,8.

Определенные экспериментальным путем значения коэффициента селективности используются для оценки изменения коэффициента межфазного распределения (концентрации радионуклида в воде) при изменении содержания в растворе ионов-конкурентов радионуклидов за сорбционные центры. Принимая условие, что единственным конкурентом Cs⁺ на обменных центрах является ион K⁺, для расчета коэффициента распределения можно использовать упрощенную формулу [15]

$$K_d = \frac{K_c^{ex}(Cs/K) [K^+]_{ex}}{\alpha_{ex} m_k}, \quad (2)$$

где K_d – коэффициент распределения, л/кг; $K_c^{ex}(Cs/K)$ – коэффициент селективности обмена “цезий - калий” на обменных типах центров адсорбции; $[K^+]_{ex}$ – содержание в твердой фазе обменного калия, мг-экв/кг; α_{ex} – доля обменной формы ¹³⁷Cs в твердой фазе; m_k – концентрация калия в растворе, мг-экв/л.

Сравнение полученного экспериментальным путем и рассчитанного по формуле (2) коэффициентов распределения показали (табл. 6), что максимальное расхождение получено для образца станции St4 с наименьшим содержанием физической глины.

Таблица 6. Значения эффективных коэффициентов распределения ^{137}Cs : вычисленного (K_d^{calc}) через K_c^{ex} (Cs/K) и полученного в результате измерений ($K_d^{in situ}$)

Станция отбора	Глубина, см	$K_d^{in-situ}$, м ³ /кг	$K_c^{ex}(\text{Cs}/\text{K})$	$[K^+]_{ex}$, мг-экв/кг	α_{ex}	m_k , мг-экв/л	K_d^{calc} , м ³ /кг	$K_d^{calc.}/K_d^{in situ}$
St2	0 - 2,5	34,0	40,4	4,92	0,02	0,20	46,2	1,36
St4	0 - 2,5	128,0	21,9	5,38	0,03	0,13	30,5	0,24
St5	0 - 6,5	42,6	45,0	4,23	0,02	0,10	80,7	1,90

Выводы

Результаты представленного исследования, первая часть которых была опубликована в работе [2], в дополнение к данным съемок [5 - 8] были использованы для уточнения информации о структуре радиоактивного загрязнения донных отложений ВО ЧАЭС и пересчета запаса радионуклидов. В соответствии с новыми расчетами [1] в донных отложениях водоема содержится около 280 ТБк ^{137}Cs и 40 ТБк ^{90}Sr . Этот результат, как и предполагалось в работе [5], почти вдвое выше предварительных оценок.

Анализ форм нахождения радионуклидов подтвердил, что более 97 % ^{137}Cs и 99,6 % ^{90}Sr в иловых отложениях находится в необменной форме. ^{90}Sr входит в состав горячих частиц. Особенности физико-химического поведения ^{137}Cs указывают, что его фиксация может быть обусловлена также селективной сорбцией глинистыми минералами.

Характер изменения удельной активности ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr по вертикальному профилю донных осадков отличается для илов и песчаных донных отложений. Как показало исследование, активность иловых отложений может увеличиваться с глубиной залегания и достигать пиковых значений на значительном удалении от поверхности грунта. Стратификацию радиоактивного загрязнения по глубине следует учитывать, поскольку при снижении уровня воды ВО ЧАЭС может усилиться интенсивность воздействия на поверхность его дна гидродинамических факторов. В результате можно ожидать взмучивания

рыхлого поверхностного слоя донных отложений. Толщина задействованного слоя будет увеличиваться с ростом силы внешнего воздействия.

В большинстве случаев замечено существование сильных линейных корреляционных связей между содержанием радионуклидов в пределах исследованных колонок. Обнаружено также экспоненциальное уменьшение эффективных коэффициентов межфазного распределения ^{137}Cs и ^{90}Sr по глубине вертикального профиля грунта станций St4, St5.

Полученные экспериментальным путем значения распределения обменных форм ^{137}Cs и калия и коэффициента селективности обмена пары “цезий - калий” дают возможность с удовлетворительной точностью оценить равновесную концентрацию ^{137}Cs в природной воде в случае изменения содержания в растворе иона калия.

Результаты представленной работы показали, что для проб, содержащих подавляющее количество ^{90}Sr в составе горячих частиц, использование любого варианта метода кислотного выщелачивания при радиохимическом определении этого радионуклида является компромиссом. Для избежания занижения результата достоверность анализа должна, по крайней мере, избирательно подтверждаться дополнительным контролем полноты выведения радионуклида в раствор.

Представленные результаты получены при активном участии В. В. Канивца, О. В. Войцеховича, Т. И. Дывак, Г. В. Лаптева, за что автор им искренне благодарен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Radio-Ecological Study of the Chernobyl Cooling POND and options for remediation (RESPOND) INTAS-2001-0556 Final Report by Ukrainian Hydrometeorological Institute, Kiev, 2005.* - 36 p.
2. Пирнач Л.С. Радиоактивное загрязнение донных отложений водоема-охладителя ЧАЭС: I. Водно-физические свойства, химический состав и радиоактивное загрязнение поровых вод // Ядерная физика та енергетика. - 2011. - Т. 12, № 1. - С. 86 - 93.
3. *Инструкции и методические указания по оценке радиационной обстановки на загрязненной территории.* - М.: Госкомгидромет СССР, 1989. - 118 с.
4. Павлоцкая Ф.И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. - М.: Атомиздат, 1974. - 216 с.
5. Канивец В.В., Войцехович О.В. Радиоактивное загрязнение донных отложений водоема-охладителя Чернобыльской АЭС // Тр. УкрНИГМИ. - 2000. - Вып. 248. - С. 154 - 171.
6. Канивец В.В., Лантев Г.В., Войцехович О.В. и др. Стратегия реабилитации для Чернобыля. Отчет по контракту № С6476. - К., УкрНИГМИ, 2002.
7. Weiss D., Larue P.-J., Bogorinski P. et al. Collection and analysis of data related to the contamination of the

- Chernobyl cooling pond. Final Report / CEC Contract No: B7-5350/99/62/42/MAR/C2. Final report. GRS, 2000.
8. Buckley M.J., Bugai D., Dutton L.M.C.D. et al. Drawing Up and Evaluating Remediation Strategies for the Chernobyl Cooling Pond. Final Report, Rep. C6476/TR/001/2002, NNC, Knutsford, UK, 2002. - 92 p.
 9. Кашипаров В.О., Хомути́н Ю.В., Глуховський О.С. та ін. Оцінка небезпечності вторинного вітрового переносу радіоактивних аерозолів після часткового осушення водойми-охолоджувача ЧАЕС // Бюл. еколог. стану зони відчуження та зони безумов. (обов'язк.) відселення. - 2003. - № 1(21). - С. 67 - 74.
 10. Cornell R. Adsorption of caesium on minerals: a review // J. of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles. - 1993. - Vol. 171 (2). - P. 483 - 500.
 11. Павлоцкая Ф.И. Основные принципы радиохимического анализа объектов природной среды и методы определения нуклидов стронция и трансурановых элементов // Журнал аналитической химии. - 1997. - Т. 52, № 2. - С. 126 - 143.
 12. Oughton D.H., Salbu B., Brand T.L. et al. Underdetermination of Strontium-90 in Soils Containing Particles of Irradiated Uranium Oxide Fuel // Analyst. - Sept. 1993. - Vol. 118. - P. 1101 - 1105.
 13. Богатов С.А., Боровой А.А., Дворецкий В.И. Исследование устойчивости наиболее радиологически опасных нуклидов в различных формах топливного выброса чернобыльской аварии. - М., 1990. - 17 с. - (Препр. / Ин-т атомной энергии им. И. В. Курчатова; ИАЭ-5022/3)).
 14. Коноплев А.В., Копылова Л.П., Бобовникова Ц.И. и др. Распределение ^{137}Cs и ^{90}Sr в системе донные отложения - вода водоемов ближней зоны Чернобыльской АЭС // Метеорология и гидрология. - 1992. - № 1. - С. 35 - 42.
 15. Sweeck L., Wauters J., Valcke E., Cremers A. The specific interception potential of soils for radiocaesium // Proc. CEC Int. Conf. on "Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments" (Udine), (Eds. G. Desmet, P. Nassimbeni, M. Belli). - London-New York; Elsevier Applied Science, 1990. - P. 249 - 258.

Л. С. Пірнач

РАДИОАКТИВНЕ ЗАБРУДНЕННЯ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ ВОДОЙМИ-ОХОЛОДЖУВАЧА ЧАЕС. II. РОЗПОДІЛ ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr У ТВЕРДІЙ ФАЗІ ГРУНТУ

Представлено другу частину результатів комплексного дослідження донних відкладень водойми-охолоджувача ЧАЕС. Наведено дані про вертикальний розподіл радіоактивного забруднення ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr у твердій фазі ґрунту. Визначено коефіцієнти розподілу ^{137}Cs і ^{90}Sr , коефіцієнти селективності їхнього обміну на катіони-аналогі та форми знаходження. Проаналізовано результати дослідження повноти хімічного виведення радіонуклідів із зразків донних відкладень.

Ключові слова: водойма-охолоджувач ЧАЕС, донні відкладення, радіоактивне забруднення.

L. S. Pirnach

RADIOACTIVE POLLUTION OF THE CHERNOBYL COOLING POND BOTTOM SEDIMENTS. II. DISTRIBUTION OF ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr IN A SOLID PHASE

The second part of complex research of the Chernobyl cooling pond bottom sediments are presented. Data about vertical distribution of radioactive pollution ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr in a solid phase of sediments are received. Distribution coefficients ^{137}Cs and ^{90}Sr , selectivity coefficients of their exchange with similar cations and physical-chemical forms are defined. Results of research of radionuclide chemical recovery from the sediment samples are analyzed.

Keywords: Chernobyl cooling pond, bottom sediments, radioactive pollution.

Поступила в редакцию 27.05.11,
после доработки - 15.11.11.