



ІНСТИТУТ
ФІЗИКИ
КОНДЕНСОВАНИХ
СИСТЕМ

ICMP-00-19U

М.В.Токарчук, С.Б.Кумшаєв

До проблем моніторингу водних розчинів радіоактивних
елементів в зоні відчуження

УДК: УДК 5.39.1;66.085:66.093;621.039.526

PACS: 28.41.Kw, 82.50.Gw

До проблем моніторингу водних розчинів радіоактивних
елементів в зоні відчуження

М.В.Токарчук, С.Б.Кумшаєв

Анотація. Проведений аналіз моніторингу водних розчинів радіоактивних елементів в ґрунтових водах чорнобильської зони. Охарактеризовані основні фактори міграції радіонуклідів в підземних та ґрунтових водах промайданчика об'єкту "Укриття" та пунктів тимчасової локалізації радіоактивних відходів. Представлені феноменологічні та мікроскопічні рівняння переносу для опису процесів міграції радіонуклідів у ґрунтових водах та через глинисті екрани.

On a monitoring problem of aqueous solutions of radioactive elements in the exclusion zone

M.V.Tokarchuk, S.B.Kumshayev

Abstract. An analysis of monitoring of aqueous solutions of radioactive elements in ground water of the Chernobyl zone is carried out. Main factors of radionuclide migration with subterranean and ground water of the industrial area of the object "Shelter" and places for temporary location of active wastes are analysed. Phenomenological and microscopic transport equations for description of migration processes of radionuclides with ground water and through clayey screens are presented.

Однією з головних екологічних проблем у 30 - кілометровій зоні відчуження є процеси переносу (міграції) радіонуклідів ґрунтовими та підземними водами системи “водозабір ближньої зони ЧАЕС - ріка Прип'ять - каскад дніпровських водосховищ”. Реальними джерелами попадання радіоактивних елементів у ґрунтові та підземні води є:

- радіаційно небезпечний об'єкт “Укриття” та прилеглий до нього промисловий майданчик ;
- пункти тимчасової локалізації радіоактивних відходів (ПТ-ЛРВ) поблизу станції “Янів”, “Нафтобаза”, “Рудий ліс”;
- пункти захоронення радіоактивних відходів (ПЗРВ) “Комплексний”, “Підлісний” і “Буряківка”;
- території, на яких не проводились дезактиваційні роботи.

Хоч процеси переносу радіонуклідів розчинених солей з ізотопами $^{234,235,238}\text{U}$, $^{238-241}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , $^{134,137}\text{Cs}$ у водопотоках в об'єкті “Укриття” є достатньо не контрольованими і можуть створювати небезпеку виникнення ядерних реакцій поділу в локальних критичних об'ємах систем “фрагменти активної зони - паливомісні маси”, залитих водними розчинами, вони все ж локалізовані геометрією об'єкту. Їх проблема однозначно вирішується шляхом відкачування водних розчинів радіоактивних елементів з об'єкту та наступною переробкою. В принципі, виникнення критичних об'ємів в локальних об'ємах систем “фрагменти активної зони - паливомісні маси”, які можуть акумулюватися, насамперед, залиттям їх водою є позитивним фактором. У таких системах виділена енергія реакцій поділу обмеженої кількості ядер ^{235}U , $^{239,241}\text{Pu}$ затрачується, насамперед, на швидке випаровування води з цього об'єму, що приводить до зникнення критичного об'єму (ефективний коефіцієнт розмноження нейтронів стає меншим за одиницю) і припинення реакцій поділу. Важливо в цьому є те, що певна кількість ядер урану чи плутонію зазнала поділу, а виділена ядерна енергія є безпечною для стійкості конструкцій “Укриття”. Такі процеси достатньо інерційні і в таких умовах можуть носити імпульсний характер появи нейтронних потоків (виникнення нейтронних потоків) та загасання їх (зникнення критичних об'ємів). Масштабність таких локальних ядерних реакцій поділу в системах “фрагменти активної зони - паливомісні маси” при наявності водних розчинів обмежена також значною кількістю нейтронопоглинаючих матеріалів в об'єкті.

З іншої сторони важливим є питання: чи проникають “блочні” води із об'єкта в ґрунтові та підземні води поза ним? Очевидно, що так, оскільки внаслідок припинення дії багатьох дренажних систем на блоці після аварії, рівень ґрунтових вод в районі станції піднявся на 2-4 м. і абсолютна відмітка коливається від 109м. до 111м. (в 1986 році становила 107м.) Із-за значного забруднення радіонуклідами промайданчика ЧАЕС (забруднена в 1986 році територія була покрита товстим шаром бетону і чистим ґрунтом), де відзначалось аномальне відношення ^{235}U до ^{238}U [1], ґрунти забруднені як до рівня ґрунтових вод, так і самі ґрунтові води забруднені на глибину 1.5 -2.5м. Тому важко розрізняти водні розчини радіоактивних елементів в об'єкті “Укриття” і в поверхневих та ґрунтових водах промайданчика, оскільки вони мають однаковий спектр за радіонуклідами: $^{235,238}\text{U}$, $^{238,239}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , $^{134,137}\text{Cs}$, $^{242,244}\text{Cm}$. Можливим індикатором проникнення “блочних” вод в ґрунтові води може бути тритій (окис тритію), концентрація якого у “блочних” водах змінюється від 1000 до 23000 Бк/л [2]. За даними спостережуваних скважин відзначається збільшення концентрації тритію в ґрунтових водах від десятків Бк/л до 100 - 4000 Бк/л у напрямку південь-північ. Однозначно визначити джерело забруднення в такій ситуації, коли “блочні” води та ґрунтові води промайданчика за радіонуклідним складом не відрізняються, очевидно трудно. У зв'язку з цим вкрай важливо встановити спостережувальні скважини, фільтри яких повинні знаходитись в дзеркалі ґрунтових вод, а не нижче його, як знаходяться більшість діючих скважин. Тоді можна буде оцінити, передбачити проникнення радіонуклідів в ґрунтові води та встановити характер міграції їх із зміною рівня ґрунтових вод. Особливу увагу у цих дослідженнях необхідно приділити процесам міграції стронцію ^{90}Sr , ізоотопів плутонію та америцію ^{241}Am , останній з яких із-за своїх геохімічних властивостей мігруватиме найшвидше. Таким чином, процеси міграції радіонуклідів в об'єкті “Укриття” та навколо його промислового майданчика необхідно вивчати спільно, в комплексі [3]. Математичне моделювання міграції радіонуклідів ^{90}Sr , ^{137}Cs із об'єкту в геологічне середовище було запропоноване в роботі [4] на основі сумісної моделі руху вологи та радіонуклідів в насиченому - ненасиченому пористому середовищі. Результати цих розрахунків не отримали належної верифікації внаслідок недостатньої кількості експериментальних досліджень скважин на промайданчику. Однак ґрунтові води території зони і за її межами - забруднені радіонуклідами, зокрема, в напрямку ріки Прип'ять, і тому становлять особливу радіаційно - екологічну не-

безпеку навколишньому середовищу. Такі ж проблеми пов'язані ще з одним активним джерелом радіоактивних елементів у ґрунтових водах чорнобильської зони, якими є пункти тимчасової локалізації радіоактивних елементів (ПТЛРВ). ПТЛРВ - це сукупність траншей та буртів з забруднених частин будівель, радіоактивних ґрунту, лісу, частин металокопункцій та інших матеріалів. Вони були створені в умовах великого радіоактивного фону за дуже стислі терміни без належного технічного забезпечення (відсутність гідроізоляційних шарів) в процесі дезактивації території навколо ЧАЕС.

Особливістю радіоактивних осадів ЧАЕС є наявність у них паливних частинок, якими являються оксиди урану, нептунію, плутонію, америцію, кюрію з продуктами розпаду ^{90}Sr , $^{134,137}\text{Cs}$, ^{144}Ce та домішками хімічних елементів конструкційних матеріалів, матеріалів засипки реактора в процесі аварії. Під час аварії відбувалось також утворення конденсатних надзвичайно рухливих летючих продуктів поділу на частинках пилу, конструкційних матеріалів. Певна частина продуктів поділу випала у вигляді аерозолей. Таким чином, радіоактивне забруднення території в результаті аварійного викиду ЧАЕС характеризується двома типами осадів: твердофазними високоактивними частинками різного дисперсійного складу (з вмістом UO_2 , PuO_2 , NpO_2 , AmO_2) та металічного урану [5,6] і парогазової фази ряду легколетючих радіонуклідів, які в значній мірі визначають їх поведінку в ґрунтах та ґрунтових водах. Необхідно зазначити, що ^{90}Sr виявився у ставку - охолоджувачі вже у 1987 році, а літом 1989 року в ґрунтових водах ПТЛРВ "Рудий ліс" був знайдений плутоній в колоїдній та істинно - розчинній формах [7]. На сьогоднішній час експериментальні вимірювання в 30 - кілометровій зоні показують, що відбувається вертикальна міграція радіонуклідів в ґрунті за рахунок молекулярної дифузії та конвективних потоків вологи і біля 95% радіонуклідів зосереджено у верхніх 5 см. ґрунту. Це означає, що основні процеси поширення радіонуклідів відбуваються в родючому шарі ґрунту і включається ще один небезпечний шлях переносу їх через кореневу систему рослин. Є цілий ряд основних рушійних сил, які викликають активну міграцію радіонуклідів в ґрунтах, а саме: рух води по поверхні ґрунту, фільтрація атмосферних опадів в середину ґрунту, термперенос вологи під дією градієнтів температури, дифузії вільних і адсорбованих іонів, перенос на колоїдних частинках та по кореневій системі рослин, а також господарська діяльність людей.

У даний час кадастр [8] містить інформацію більш ніж про 1400 захоронень у зоні відчуження. Особливу тривогу викликає ПТЛРВ

"Нафтобаза" та "Рудий ліс". Експериментальним дослідженням радіонуклідів в ПТЛРВ присвячена велика кількість робіт [9-17]. Особливістю захоронення "Нафтобаза" є те, що воно знаходиться поблизу ріки Прип'ять і створює найбільшу загрозу з точки зору вносу радіоактивного забруднення у водні масиви. При обстеженні ПТЛРВ "Нафтобаза" виявлено 14 постійно підтоплених траншей з об'ємом радіоактивних відходів 6.9 тис. м³. 25 траншей затоплюються під час повеней. Загальний об'єм радіоактивних відходів у підтоплених траншеях ПТЛРВ складає 23 тис. м³. Практично у всіх ПТЛРВ крім радіоактивних елементів ^{90}Sr , $^{134,137}\text{Cs}$, ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{125}Sb , ^{154}Eu містяться ізотопи урану, плутонію [7]. Спектр α - активності траншей лежить в широкому діапазоні: 70 - 10000 МБк. Особливо тривожним є те, що водний "коктейль" із вище перерахованих ізотопів попадає із затону Прип'яті в ріку Прип'ять і далі в Дніпро. Крім того, експериментальні дослідження (01.12.1991р.) [7] встановили, що поряд з радіонуклідами ^{90}Sr , $^{134,137}\text{Cs}$, $^{238-241}\text{Pu}$, $^{242,244}\text{Cm}$ міститься америцій ^{241}Am в розчинній формі в ґрунтових водах захоронення "Рудий ліс".

Склалась певна невідповідність між великою кількістю фактичного матеріалу про вміст, розподіл і перенесення радіонуклідів у ґрунтах, ґрунтових водах, зокрема вертикальної міграції [18-20], з одної сторони, і недостатнім ступенем узагальнення цього матеріалу на основі представлень про механізми міграції іонів і молекул з радіонуклідами в ґрунтових водах, з другої. Відсутність достатньо аналітичної інформації про складні процеси міграції радіонуклідів у ґрунтах, ґрунтових водах затруднює розв'язання багатьох невідкладних задач, пов'язаних з вибором і здійсненням заходів для непоширення радіонуклідів з об'єкту "Укриття", проммайданчика та ПТЛРВ і ПЗРВ. Для вирішення цієї проблеми необхідно доповнювати географічну інформаційну систему (ГІС) радіоактивних відходів, що розробляється в ВП Аналітичний центр "Якість" наступними параметрами:

- α , β , γ - забруднення;
- середні концентрації радіонуклідів $^{235,238}\text{U}$, $^{238,239}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{90}Sr , $^{134,137}\text{Cs}$, $^{242,244}\text{Cm}$ в ґрунтових водах в залежності від температури, зміни пір року, зміни рівня ґрунтових вод відносно їх джеркала;
- зміни потужності дози випромінювання над поверхнею ґрунту в результаті міграції радіонуклідів з поверхні всередину ґрунту;
- особливості ґрунту, як адсорбента (обмінна адсорбція катіонів) і середовища (полідисперсність, пористість, кислотність, наявність

органічних речовин - гумінових кислот), у якому відбувається міграція радіонуклідів і як впливають дані особливості на взаємодію радіонуклідів з ґрунтами та їх корозію.

У зв'язку з цим для розуміння процесів і їх прогнозування у ПТЛРВ, ПЗРВ і об'єкту "Укриття" - ґрунтові води проммайданчика, необхідні періодичні додаткові обстеження та РОЗРОБКА ФІЗИКО - МАТЕМАТИЧНИХ МОДЕЛЕЙ МІГРАЦІЇ РАДІОАКТИВНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ҐРУНТАХ І ҐРУНТОВИХ ВОДАХ в залежності від температури, змін пір року та зміни рівня ґрунтових вод. Періодичні обстеження та фізико - математичні моделі повинні базуватися на детальному описі складних процесів міграції радіонуклідів ґрунтовими водами з врахуванням специфічних взаємодій з іонами, молекулами, колоїдними частинками, що складають ґрунт.

Періодичні обстеження та фізико - математичні моделі міграції радіонуклідів ґрунтовими і підземними водами в ПТЛРВ, ПЗРВ та проммайданчика ЧАЕС з врахуванням іонно-обмінних, гідратаційних, взаємодифузійних механізмів взаємодії з водою та корозії ґрунтів з врахуванням пористості, кислотності, адсорбційних властивостей, дали б можливість прогнозувати процеси міграції радіонуклідів і виробити рекомендації для створення радіоекологічних бар'єрів - ловушок при консервації, гідроізоляції та перезахоронення ПТЛРВ.

Сучасний стан ПТЛРВ, з яких забруднення радіонуклідами ґрунтових та підземних вод почалося ще в 1988-1989 роках гостро ставить проблеми радіоекологічних бар'єрів - ловушок на шляху поширення радіонуклідів у зоні ЧАЕС та осмислене, науково та економічно обґрунтоване перезахоронення радіоактивних відходів із ПТЛРВ у надійні контрольовані сховища. Одними із ефективних радіоекологічних бар'єрів - ловушок розглядаються глинисті ґрунти класу бентонітів, які застосовувались б як "стіна" в ґрунті. Для практичного вибору глинистих бар'єрів необхідні детальні дослідження впливу хімічного складу ґрунтових вод на стійкість і довготривалість захисних елементів глинистого екрану, його сорбційних властивостей, впливу радіоактивного випромінювання на фізико - механічні властивості в залежності від концентрації радіонуклідів. Створення системи таких глинистих радіоекологічних бар'єрів у місцях локалізації ПТЛРВ вимагає детального періодичного обстеження ПТЛРВ за кожною траншеєю радіоактивних відходів.

Обстеження траншеї повиненно містити:

- місце знаходження в системі ПТЛРВ;
- час побудови, реконструкції;
- геометричні розміри;

- аналіз матеріалів захоронення (радіоактивний ґрунт, будівельні матеріали, металічні конструкції, техніка та ін.), їх кількість, об'єм;

- аналіз радіонуклідного складу радіоактивних відходів:

- за концентрацією ізотопів $^{238,239}Pu$, ^{241}Am , ^{90}Sr , $^{134,137}Cs$, $^{242,244}Cm$;
- потужності дози α , β , γ -випромінювання, дані за роками;
- фізико-хімічні форми, сполуки знаходження радіонуклідів в залежності від рН (кислотність, лужність) ґрунтів;

- хімічний склад ґрунтів траншеї [особливості ґрунту як адсорбента (обмінна адсорбція катіонів) і середовища (полідисперсність, пористість, кислотність, наявність органічних речовин - гумінових кислот)];

- хімічний склад ґрунтових вод, зміна їх рівня з порами року та основний напрям переносу.

Для створення радіоекологічних бар'єрів-ловушок навколо окремих траншей чи цілої їх системи, необхідно провести детальні розрахунки руху компонент водних розчинів радіоактивних елементів через відповідні проектуючі глинисті екрани. При цьому важливо розв'язати ряд фізико-хімічних задач:

- Дослідження процесів переносу водних розчинів радіоактивних елементів через глинистий екран, які зв'язані, насамперед, з фільтрацією розчинів і дифузиею окремих компонент. При цьому важливо врахувати, що при фізико-хімічній взаємодії компонент розчинів з ґрунтами можливі наступні процеси:

- утворення нерозчинних сполук та ущільнення ґрунту;

- перехід складових частин ґрунту у розчин та суффозійні процеси;

- зміна механічних властивостей ґрунту, його дисперсності, пористості та структури внаслідок α , β , γ -випромінювання, що є явищами корозії ґрунту;

- наявність затиснутого повітря в ґрунтах, що суттєво може змінювати фільтраційні характеристики його.

- Розрахунок осмотичних процесів переносу через глинисті екрани, вплив яких особливо залежить від вологості ґрунту екранів та рівня ґрунтових вод в основі екрану.

Всі ці процеси можуть суттєво змінювати властивості ґрунтів у відношенні до їх проникності. Вони мають ще й ту особливість, що відбуваються у полі постійної дії α , β , γ -випромінювання. Тому при розрахунках процесів переносу водних розчинів радіоактивних елементів необхідно враховувати й процеси випромінювання. Особливість радіоекологічних бар'єрів - ловушок в умовах ПТЛРВ повинна бути пов'язана із наявністю в ґрунтових водах ізотопів ^{238,239,241}Pu, ²⁴¹Am, які відрізняються від інших радіонуклідів більшою міграційною здатністю. Тому глинисті екрани повинні містити сорбенти по відношенню до цих радіонуклідів, що як відомо є надзвичайно складною проблемою. В загальному, при визначенні придатності ґрунтів для створення екранів необхідно враховувати наступні вимоги:

- ґрунти не повинні проявляти суффозії при дії розчинів, а навпаки, бажаною є коальтація за рахунок новоутворень;
- коефіцієнт фільтрації ґрунтів повинен бути не більший 10^{-5} м/добу;
- ґрунти повинні мати високу сорбційну здатність до радіоактивних елементів;
- в ґрунтах при проникненні розчинів не повинні розвиватися хімічні процеси, що супроводжуються виділенням газопродуктів.

Для розрахунку швидкості переносу компонент водного розчину через екран необхідно визначити взаємний вплив процесів дифузії, фільтрації, осмосу та сорбції. Феноменологічний опис їх ґрунтується на рівнянні матеріального балансу переносу компонент розчину через одиницю поверхні екрану:

$$m = ctK_p \nabla H + Dt \nabla c - ctK_0 \nabla c - K_d c L \gamma_{ck}, \quad (1)$$

де m -кількість речовини, що переноситься через одиницю площі екрану за час t , K_p - коефіцієнт фільтрації розчину через екран, K_0 - коефіцієнт осмосу для ґрунту; K_d - коефіцієнт розподілу сорбційних центрів, D - коефіцієнт дифузії водних розчинів електролітів в ґрунті, c - концентрація електроліту, L - товщина екрану, γ_{ck} - об'ємна вага скелету ґрунту, H - напір ґрунтових вод. На радіоактивність водних розчинів буде мати вплив також природний радіоактивний розпад. Функції K_p , D , K_0 , K_d визначають основні механізми процесів фільтрації, дифузії, осмосу та сорбції і залежать від характеру взаємодії водних розчинів з компонентами ґрунту. Час фільтрації через екран при одномірній фільтрації може бути визначений за формулою:

$$t = (n - W) / K_p [x - (H - h_k) \ln(1 + x / (H - h_k))], \quad (2)$$

де x - величина просування фронту змочування екрану водним розчином, n - пористість і W - вологість ґрунту, h_k - висота капілярного підняття води в ґрунті екрану. Коефіцієнт фільтрації розчину K_p може бути наближено визначений за його питомою вагою і відносною в'язкістю розчину, якщо K - коефіцієнт фільтрації води через ґрунтовий екран:

$$K_p = K \gamma_p / \gamma_0 \eta, \quad (3)$$

γ_p - питома вага розчину, γ_0 - питома вага води, η - відносна в'язкість розчину. При цьому вплив хімічної взаємодії між компонентами ґрунту та водним розчином на K_p не враховується. Очевидно, що це суттєвий недолік, оскільки характер взаємодії іонів та молекул розчинів із компонентами ґрунту є вирішальними в тому, як адсорбуються чи десорбуються, як швидко дифундують ті чи інші компоненти розчину. Такі задачі є важливі і для їх розв'язку потребують статистичних підходів. При наявності в ґрунті затиснутого повітря коефіцієнт фільтрації для розчину може бути розрахований за формулою:

$$K_p' = K_p [(W - W_m) / (h_k - W_m)], \quad (4)$$

де W_m - максимальна молекулярна вологість. Значення коефіцієнта K_p з часом в результаті взаємодії водних розчинів з ґрунтом змінюється. При підйомі рівня ґрунтових вод в районі сховища, а отже і збільшення напору фільтраційного потоку із нього фронт фільтрації має не сталий характер і K_p є складною функцією параметрів взаємодії. При встановленому русі водного розчину сумарний фільтраційний розхід із сховища через горизонтальний екран можна розраховувати за формулою:

$$Q = K_p (1 + H/L) S, \quad (5)$$

де S - площа екрану. На процеси фільтрації водних розчинів через глинистий екран значний вплив мають осмотичні явища. Процеси осмосу проявляються при довільній упаковці ґрунту і переносу ґрунтової води через екран у ємність сховища. Осмотичне перенесення водних розчинів проходить у напрямку від меншої концентрації до більшої, тобто прісна ґрунтова вода поступає через екран в ємність сховища з концентрованим розчином. При гідростатичному натиску з сторони розчину проходить фільтрація, що супроводжується осмосом. Сумарна швидкість потоку через екран за величиною і напрямком визначається діючим градієнтом тиску. Натиск необхідно розглядати як різницю гідростатичного і осмотичного тисків. Для

системи “водний розчин радіоактивних елементів - глинистий екран - ґрунтова вода” осмотичний тиск може бути визначений за формулою:

$$\pi = \Phi RT(Ic_p - I'c_0), \quad (6)$$

коли глинистий екран вважається напівпроникною перегородкою. Φ - коефіцієнт напівпроникності глинистого екрану, R - газова постійна, T - температура, c_p , c_0 - відповідно концентрації електролітів в розчині і в ґрунтовій воді, I , I' - фактори Вант-Гоффа, що відповідають концентраціям c_p і c_0 . Врахувавши вплив осмосу, формулу для сумарного фільтраційного потоку через горизонтальний глинистий екран можна уточнити:

$$Q = K_p(1 + (H - \pi)/L)S. \quad (7)$$

Необхідний тут для розрахунків осмотичний тиск розчину знаходять, як правило, експериментально для кожного ґрунту при конкретних значеннях густини. При цьому поза дослідженнями залишаються механізми його формування.

На осмотичні процеси та й фільтрацію сильно впливають дифузійні процеси переносу іонів та молекул розчинів. Глинисті ґрунти, що використовуються для екранів, являються сорбентами для багатьох хімічних сполук, в тому числі і для радіонуклідів. По відношенню до водних розчинів електролітів глини проявляють катіонно-обмінні властивості і дифузія електролітів в ґрунті супроводжується обміном катіонів. Тому катіони, що входять до складу розчину дифундують повільніше, ніж аніони, що не взаємодіють з ґрунтом. При цьому електронейтральність розчину не порушується, бо замість сорбованого катіона в розчин поступає обмінний - із ґрунту. Процеси дифузії компонент розчину через глинистий екран, як правило, описують рівнянням Фіка

$$\frac{\partial}{\partial t}c(t) = D \frac{\partial^2}{\partial l^2}c(t) \quad (8)$$

з коефіцієнтом дифузії, який визначають експериментально для кожного водного розчину.

Подібні феноменологічні формули розрахунку фільтрації, дифузійних потоків без врахування осмосу водних розчинів радіоактивних елементів аналізувались в роботі [15]. У ній також були представлені вирази для швидкості та глибини руху фронту забруднення радіоактивними елементами ґрунтових вод за межами сховища при просочуванні водних розчинів крізь глинистий екран:

$$V_\phi = K_p I / (n + C_r / C_0),$$

$$L_\phi = V_\phi \lambda_p 365,$$

де C_r - сорбційна здатність ґрунтів, C_0 - початкова концентрація радіонуклідів у воді, $C_0 = c_0/n_0$, n_0 - пористість захоплюючих відходів, I - гідравлічний нахил ґрунтових вод, λ_p - час природнього радіоактивного розпаду радіонуклідів.

Важливо зазначити, що приведені феноменологічні формули містять певні константи, які визначаються експериментально. І саме цим такий підхід є обмеженим, оскільки не завжди дає можливість добре і систематично проводити експериментальні роботи. Крім того, в такому підході абсолютно відсутнє розуміння механізмів тих чи інших процесів переносу на рівні взаємодії іонів та молекул розчинів з компонентами ґрунту. Однак феноменологія дає якісно правильну оцінку процесів і тому є першим та необхідним етапом досліджень процесів переносу водних розчинів радіоактивних елементів через глинисті екрани. Густина ґрунту та геометричні параметри його порового простору і водонасиченість є факторами заторможування процесів дифузії іонів, молекул розчину. З такої точки зору важлива селективність ґрунту по відношенню до тих чи інших компонент розчину. Це також визначається якістю розчину.

Відомо, що природні глинисті мінерали класу бентонітів можуть бути використані як ефективні сорбенти широкого призначення, зокрема для сорбції радіонуклідів [21-23]. Їх технологічні та сорбційні властивості можуть бути суттєво покращені шляхом термічного та хімічного модифікування [24,25]. Серед природних мінералів найчастіше для сорбції радіонуклідів використовувались клиноптилоліт, вермикуліт та монтморилоніт. Основним їх недоліком є порівняно низька сорбційна ємність (монтморилоніт), різка втрата селективності щодо сорбції радіонуклідів у висококонцентрованих сольових розчинах та відсутність протифільтраційних, водонепроникних властивостей (клиноптилоліт, вермикуліт). Тому їх використання для вирішення специфічних проблем, пов'язаних з радіоактивним забрудненням в чорнобильській зоні є обмеженим, хоч Україна має запаси цієї мінеральної сировини.

В 1995 році в Україні розпочаті дослідження перспективного протифільтраційного та водонепроникного полімерно - мінерального композиту - кавеласту, що є продуктом синтезу природньої бентонітової глини і поліакриламід. Основна мета цих досліджень полягає у виявленні можливості застосування кавеласту як бар'єрного матеріалу в чорнобильській зоні [26]. Однак, використання кавеласту для сворення радіоекологічних бар'єрів в умовах жорсткої радіації є досить сумнівним, оскільки внаслідок деструкції полімерної скла-

дової та процесів радіаційного “зшивання” полімеру, його здатність до набухання, а отже і протифільтраційні властивості будуть втрачатися. Окрім того, кавеласт виробляється в Грузії та Узбекистані за ліцензією Росії, що робить використання цього матеріалу не вигідним з економічної точки зору в Україні.

Найбільш ефективними сорбентами для сорбції радіонуклідів цезію та стронцію, як основних забруднювачів в чорнобильській зоні, є синтетичні матеріали на основі фероціанідів заліза (III), нікелю (II), міді (II) та інших металів або їх сумішей, синтез і приготування та результати апробації яких описані в [27,28]. За сорбційними властивостями вони багатократно переважають відомі синтетичні сорбенти на основі силікагелю [29] та кремнезему [30]. Однак нанесені на силікагелеву, алюмосилікатну та целюлозну матрицю фероціанідні сорбційні матеріали не мають протифільтраційних властивостей. Їх використання є ефективним лише в процесах концентрування радіонуклідів на іонообмінній колонці та дезактивації рідких радіоактивних відходів на іонообмінних фільтрах.

Серйозною альтернативою можуть стати фероціаніди заліза (III), нікелю (II), міді (II) та інших металів або їх сумішей на основі карбонатомісних бентонітових глинах, які широко розповсюджені (зокрема, Язівське родовище, Львівська область). Наявність карбонатної складової в структурі глинистого мінералу дозволяє проводити процес модифікування шляхом незворотнього осадження нерозчинних гідросполук заліза (III), міді (II) на поверхні дисперсних частинок за рахунок руйнування карбонатів кислими розчинами хлоридів. Це суттєво дозволяє збільшити вміст металів - модифікаторів у порівнянні з простим катіонним обміном, а наявність реакційноздатної групи - OH, зв'язаної з металом, робить можливим проведення подальшого процесу модифікування шляхом синтезу на поверхні глинистих частинок фероціанідів при взаємодії залізомідемісної глини з фероціанід - іонами в кислому середовищі. Однак у цьому напрямку необхідно провести ціленаправлені дослідження.

Експериментальні та теоретичні дослідження процесів міграції радіонуклідів в ґрунтах [31,32], які проводились активно й до Чорнобильської катастрофи, показують, що основними механізмами перенесення є процеси дифузії радіонуклідів, які ускладнюються особливістю ґрунту: гетерогенністю, пористістю, властивістю адсорбувати іони та ін. Для теоретичного опису дифузії радіонуклідів у ґрунтах в основному використовується феноменологічний підхід [32] на основі модифікації рівняння дифузії (рівняння Фіка) параметрами, що характеризують особливості ґрунту, розглядуваного, як суцільне сере-

довище з постійним коефіцієнтом дифузії радіонуклідів. Ці коефіцієнти дифузії визначаються експериментальним шляхом. Очевидно, такий підхід не може описувати складні процеси міграції радіонуклідів з врахуванням специфічних взаємодій з іонами, молекулами, колоїдними частинками, що складають ґрунт. Специфічною особливістю водних розчинів, у яких містяться радіоактивні елементи: $^{235,238}U$, $^{238,239}Pu$, ^{241}Am , ^{90}Sr , $^{134,137}Cs$, $^{242,244}Cm$ та інші є те, що радіоактивні елементи можуть утворювати різні форми гідратованих іонів, молекул, подвійних та змішаних комплексів, моноядерні і поліядерні продукти гідролізу, колоїдні частинки та продукти процесів радіолізу [33]. З аналізу форм, у яких перебувають радіонукліди у водних та інших розчинах, випливає, що в основному радіонукліди утворюють складні комплекси в трьох формах: катіонній, аніонній та нейтральній (колоїдні частинки, полімери). Існування таких форм повинно враховуватись при описі процесів міграції радіонуклідів у ґрунтах, ґрунтових та підземних водах. Таким вимогам задовільняють статистичні моделі, у яких розгляд ведеться на мікроскопічному рівні. Тут необхідні статистичні підходи до вивчення міграції радіонуклідів, що ґрунтуються на рівноправному врахуванні як радіаційних частинок, так і іонів, молекул води, колоїдних частинок, наявність яких через взаємодію може сильно впливати на процеси переносу радіонуклідів. Статистична теорія процесів дифузії водних розчинів радіоактивних елементів в ґрунтах, ґрунтових водах була розвинута у роботі [34]. У ній отримані узагальнені рівняння дифузії з врахуванням спонтанних радіоактивних розпадів та розпадів під впливом потоків нейтронів. Вони можуть бути модифіковані з включенням процесів адсорбції та десорбції іонів розчину на частинках ґрунту. Такі рівняння переносу мають вигляд:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \delta n^\alpha(\mathbf{r}_l; t) = & - \sum_{\beta, s} \int d\mathbf{r}'_s \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_l} D^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}'_s; t, t') \quad (9) \\ & \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}'_s} \delta n^\beta(\mathbf{r}'_s; t') dt' - \\ & \sum_{\beta, \gamma} \sum_{s, k} \int d\mathbf{r}'_s \int d\mathbf{r}''_k \int_{-\infty}^t e^{\epsilon(t-t')} K^{\alpha\beta, \gamma}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}'_s; \mathbf{r}''_k; t, t') \\ & \delta n^\beta(\mathbf{r}'_s; t') \delta n^\gamma(\mathbf{r}''_k; t') dt' - \\ & \sum_{\beta} A^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_l; t) \delta n^\beta(\mathbf{r}_l; t) - A^\alpha(\mathbf{r}_l; t) \delta n^\alpha(\mathbf{r}_l; t), \end{aligned}$$

де

$$A^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_l; t) = \int_0^\infty J(\mathbf{r}_l; E; t) \sigma_{\alpha\beta}(E) dE + L_{\alpha\beta} \lambda_\beta,$$

$$A^\alpha(\mathbf{r}_l; t) = \int_0^\infty J(\mathbf{r}_l; E; t) \sigma_\alpha(E) dE + L_\alpha \lambda_\alpha,$$

$\delta n^\alpha(\mathbf{r}_l; t)$ - середні значення флуктуацій іонів (зокрема, UO_2^{+2} , PuO_2^{+2} , Sr^{+2} , Cs^+ , ін.), молекул сортів α водного розчину електrolітів у фазі I, $D^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}'_s; t, t')$ - узагальнені коефіцієнти дифузії, як функції координат та часу і описують дисипативні процеси; $K^{\alpha\beta, \gamma}(\mathbf{r}_l, \mathbf{r}'_s; \mathbf{r}''_k; t, t')$ - узагальнені коефіцієнти реакцій, які описують процеси адсорбції, десорбції та можливих хімічних реакцій гідролізу, радіолізу, комплексоутворень. Останні два доданки у (9) описують зміну густини радіонуклідів у часі, зумовлену нейтронними потоками та спонтанними розпадами. Перший описує появу радіонуклідів сорту α зі всіх інших ядер β внаслідок (n, γ), а також (n, f) реакцій, коли відповідний радіонуклід сорту α належить до продуктів розпаду. Другий доданок описує розпад радіонуклідів сорту α під дією нейтронів та звичайного радіоактивного розпаду. Функції $A^{\alpha\beta}(\mathbf{r}_l; t)$, $A^\alpha(\mathbf{r}_l; t)$ є швидкостями відповідних реакцій. $J(\mathbf{r}_l; E; t)$ - спектр потоку густини нейтронів з енергією E у точці \mathbf{r}_l в момент часу t . $\sigma_{\alpha\beta}(E)$ - мікроскопічний переріз утворення радіонуклідів сорту α при захопленні нейтронів з енергією E ядрами сорту β . $\sigma_\alpha(E)$ - мікроскопічний переріз захоплення нейтронів з енергією E ядрами сорту α . $L_{\alpha\beta}$ - ймовірність утворення радіонуклідів сорту α при радіоактивному розпаді ядер сорту β . $\lambda_\alpha, \lambda_\beta$ - константи розпаду ядер сорту α, β . $J(\mathbf{r}_l; E; t)$ може бути визначена експериментально, або розрахована теоретично, використавши кінетичне рівняння для нерівноважної функції розподілу нейтронів [35].

Складну проблему становить поширення окису тритію у водних басейнах районів, у яких діють атомні електростанції. У роботі [36] приведені дані з динаміки зміни концентрації тритію у пробах води у районах Рівненської, Чорнобильської, Південно - Української, Хмельницької, Запорізької атомних електростанцій. Скрізь відзначається значне перевищення норм вмісту тритію у річках, водоймах, колодязях та водопроводах. Так, наприклад, згідно [36] аналіз даних досліджень у м. Києві свідчить про значне забруднення тритієм питної води безпосередньо після аварії на ЧАЕС у 1986р.; середня концентрація тритію для проб води :

- із колодязів складала 610 ТО при діапазоні значень від 400 до 820 ТО;

- із водопроводів - 1080 ТО при діапазоні значень від 250 до 2510 ТО;
- із скважин - 640 ТО при діапазоні від 70 до 3080 ТО.

Ці дані підтверджуються також результатами вимірювання вмісту тритію у водозаборах: середня концентрація тритію у воді Дніпровського водопостачання становила 1260 ТО при діапазоні значень від 110 до 4000 ТО, у Деснянському водопостачанні -1100 ТО при діапазоні значень від 110 до 3080 ТО. На основі досліджень у 30-кілометрових зонах Рівненської, Чорнобильської, Південно-Української, Запорізької, Хмельницької атомних станцій [36] спостерігається збільшення концентрації тритію у поверхневих і ґрунтових водах з часом. Проблема тритію загострюється й тим, що збільшення його в оточуючому середовищі впливає на екологічний цикл: повітря і вода - рослини, людина; рослини - людина; рослини - тварина; тварини - людина. Тритій є одним з небезпечних радіоактивних ізотопів, оскільки при проникненні у живий організм він легко заміщує водень у молекулах органічних зв'язків. Тому утримування тритію і зведення до мінімуму його витікання за межі реакторного блоку є дуже важливою задачею. Необхідно відзначити, що утворення тритію проходить у різних реакторах ядерного ділення при потрійних діленнях ядер. Більш інтенсивне його виробництво проходить у реакторах на важкій воді при захопленні нейтронів ядрами дейтерію, в такому випадку його дуже важко виділити із пароводяної системи. Для розв'язання проблеми тритію (окису тритію), очевидно, необхідно поставити ряд задач фундаментального характеру про вивчення взаємодії окису тритію у водних розчинах, можливості його мембранного виділення із розчину, впливу на нього магнітного поля.

ВИСНОВКИ. Ми провели аналіз моніторингу міграції радіонуклідів у ґрунтових водах чорнобильської зони з точки зору параметрів вимірювання. Вважаємо, що періодичні систематичні обстеження ґрунтових вод за радіонуклідним складом необхідно проводити в тісному взаємозв'язку з фізико-математичним моделюванням міграції радіонуклідів. Це дасть можливість через виявлення механізмів міграції радіонуклідів прогнозувати такі процеси. Тому, в сукупності періодичні систематичні обстеження та фізико-математичні моделі міграції радіонуклідів ґрунтовими і підземними водами в ПТЛРВ, ПЗРВ та проммайданчика ЧАЕС з врахуванням іонно-обмінних, гідратаційних, взаємодифузійних механізмів взаємодії з водою та корозії ґрунтів з врахуванням пористості, кислотності, адсорбційних властивостей, дадуть можливість прогнозувати процеси міграції ра-

діонуклідів і виробити рекомендації для створення радіоекологічних бар'єрів-ловушок при консервації, гідроізоляції та перезахоронення ПТЛРВ. Ми також проаналізували проблему глинистих екранів, як радіоекологічних бар'єрів та представили феноменологічні і мікроскопічні рівняння переносу водних розчинів радіоактивних елементів через глинисті структури.

Література

1. Собо́тович Э.В., Чаба́ненко С.И. Изотопный состав урана в почвах ближней зоны ЧАЭС. // ДАН СССР, 1990, т.315, No 4, с.885-888.
2. Отчет о состоянии безопасности объекта "Укрытие" за 1 полугодие 1998г. - Чернобыль, 1998.
3. Кумшаев С.Б., Чечеров К.П., Токарчук М.В., Кобрин О.Є. До проблем моніторингу водних розчинів радіоактивних елементів в зоні відчуження. I. Об'єкт "Укриття". - Львів, 2000, (Препринт-00-02U), 26с.
4. Kivva S.L. The mathematical modelling of radionuclide transport in the subsurface environment around the Chornobyl nuclear power plant. // Cond.Matt.Phys., 1997, No 12, p.121-131.
5. Бондаренко Г.Н., Долин В.В., Вальтер А.А., Тихонов Є.К. Строение и состав твердофазных носителей активности в почвах зоны отчуждения ЧАЭС. // Проблемы Чернобыльской зоны Відчуження., Київ, Наукова думка, 1995, вип.2, с.147-152.
6. Бондаренко Г.Н., Кононенко Л.В. Особенности вертикальной миграции радионуклидов топливных и конденсационных выпаданий в почвах. // Радиоизотопы в экологических исследованиях., Киев, Наукова думка, 1992, с.17-28.
7. Копейкин В.А. Геохимические последствия Чернобыльской катастрофы. // Проблемы Чернобыльской зоны Відчуження., Київ, Наукова думка, 1995, вип.2, с.128-137.
8. Кумшаев С.Б., Васильев Ю.О., Майборода С.В., Колодка С.В., Жилинский В.В., Антропов В.М. Кадастр радиоактивных отходов зоны отчуждения ЧАЭС. // Cond.Matt.Phys., 1997, No 12, p.189-205.
9. Джепо С.П., Скальский А.С., Бугай Д.А. и др. Полигонные исследования миграции радионуклидов на участке пункта временной локализации радиоактивных отходов "Рыжий лес" ЧАЭС. // Проблемы Чернобыльской зоны Відчуження., Київ, Наукова думка, 1995, вип.2, с.77-84.

10. Мишутина И.Б., Леденев А.И., Хвесик О.В. Оценка надежности локализации радионуклидов в пункте временной локализации радиоактивных отходов зоны отчуждения ЧАЭС. // Проблемы Чернобыльской зоны Відчуження., Київ, Наукова думка, 1995, вип.2, с.54-57.
11. Леденев А.И., Овчаров П.А., Мишутина И.Б. Результаты комплексных исследований радиационного состояния пунктов временной локализации радиоактивных отходов зоны отчуждения ЧАЭС. // Проблем Чернобыльской зоны Відчуження., Київ, Наукова думка, 1995, вип.2, с.46-51.
12. Собо́тович Э.В., Бондаренко Г.Н., Ольховик Ю.А. и др. Радиохимия в зоне влияния Чернобыльской АЭС. Київ, Наукова думка, 1992, 146с.
13. Чернобыльская катастрофа. (под ред. В.Г. Барьяхтара). Київ, Наукова думка, 1995, 377с.
14. Жилинский В.В., Антропов В.М., Хабрика А.І. Инвентаризация тривалоіснуючих радіонуклідів. // Бюлетень екологічного стану зони відчуження., 1997, No 4(9) лютий, с.29-35.
15. Бородин Л.П., Животенко А.Н. Локализация отходов дезактивационных работ на территории Украины. // Проблемы Чернобыльской зоны Відчуження. Київ, Наукова думка, 1995, вип.2, с.57-64.
16. Агеев В.А., Выричек С.А. и др. Распределение трансураниевых элементов в 30 - километровой зоне ЧАЭС. // ДАН України, 1994, No 1, с.60-66.
17. Арутюнян Р.В., Большов А.А., Васильев С.К. и др. Статистические характеристики пространственного распределения загрязнения территорий радионуклидами вследствие аварии на Чернобыльской АЭС. // Атом.энер., 1993, т.75, вып.6, с.448-453.
18. Силантьев А.Н., Шкуратов И.Г., Бобовникова И.И. Вертикальная миграция в почве радионуклидов, выпавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС. // Атом.энер., 1989, т.66, вып.3, с.194-197.
19. Авраменко В.І., Кузьменко М.В., Сименю І.В., Ситниченко А.І., Сташенко А.Й. Вертикальна міграція радіонуклідів у приповерхневих похованнях радіоактивних матеріалів. // ДАН України, 1994, No 1, с.57-60.
20. Арутюнян Р.В., Большов А.А., Зенич Т.С., Решетин В.П. Математическое моделирование вертикальной миграции в почве ^{134,137}Cs. // Атом.энер., 1993, т.74, вып.3, с.223-230.
21. Герасимов В.В., Касперович А.И. Водний режим атомних елек-

- тростанций. Москва, Атомиздат, 1976, 400с.
22. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М., Близиюкова В.А. Вода в атомной энергетике. Киев, Наукова думка, 1983, 254с.
 23. Кульский Л.А. Основы химии и технологии воды. Киев, Наукова думка, 1991, 554с.
 24. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция в глинистых минералах. Киев, Наукова думка, 1975, 351с.
 25. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. Киев, Наукова думка, 1981, 207с.
 26. Бородин Л.П., Коваленко В.Н., Дехта А.А. К вопросу создания противифльтрационных барьеров на основе кавеласта. // Проблеми Чорнобильської зони Відчуження., Київ, Наукова думка, 1995, вип.2, с.70-74.
 27. Неорганические ионнообменники. Межвуз. сб. науч. тр., Пермь, Пермский политехн. ин-т, 1979, 136с.
 28. Химия и технология неорганических сорбентов. Межвуз. сб. науч. тр., Пермь, Пермский политехн. ин-т, 1980, 160с.
 29. Стрелко В.В. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. Москва, Атомиздат, 1977, 315с.
 30. Айлер Р. Химия кремнезема. Москва, Мир, 1982, т.2, 1127с.
 31. Эйзенбад М. Радиоактивность внешней среды. Пер. с англ./ Под ред. П.П.Лярского/, Москва, Атомиздат, 1967, 332с.
 32. Прохоров В.М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах. Москва, Энергоиздат, 1981, 98с.
 33. Давыдов Ю.П. Состояние радионуклидов в растворах. Минск, Наука, Техника, 1978, 223с.
 34. Yukhnovskii I.R., Tokarchuk M.V., Omelyan I.P., Zhelem R.I. Statistical theory for diffusion radionuclides in ground and subteranean. // Radiat. Phys. Chem., 2000. vol. 59, No 4, p.361-375.
 35. Юхновський І.Р., Кобрин О.Є., Музичук А.О., Токарчук М.В. Проблеми опису ядерно - ізико - хімічних процесів у ядерній магмі в об'єкті "Укриття". III. Статистичний опис процесів переносу в ядерній магмі. Львів, 1996. (Препринт ІСМР - 96 - 07U), 8с.
 36. Коваль Г.Н., Кузьмина А.И., Сваричевская Е.В., Святун О.В., Эйшлин В.З. Результаты экологических наблюдений за содержанием трития в зонах влияния АЭС Украины. Киев, 1993. (Препринт - КИЯИ -93 - 18), 20с.
-

Препринти Інституту фізики конденсованих систем НАН України розповсюджуються серед наукових та інформаційних установ. Вони також доступні по електронній комп'ютерній мережі на WWW-сервері інституту за адресою <http://www.icmp.lviv.ua/>

The preprints of the Institute for Condensed Matter Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine are distributed to scientific and informational institutions. They also are available by computer network from Institute's WWW server (<http://www.icmp.lviv.ua/>)

Михайло Васильович Токарчук
Сергій Борисович Кушмаєв

ДО ПРОБЛЕМ МОНИТОРИНГУ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ РАДІОАКТИВНИХ
ЕЛЕМЕНТІВ В ЗОНІ ВІДЧУЖЕННЯ

Роботу отримано 29 грудня 2000 р.

Затверджено до друку Вченою радою ІФКС НАН України

Рекомендовано до друку семінаром відділу теорії нерівноважних процесів

Виготовлено при ІФКС НАН України

© Усі права застережені