

МИНИСТЕРСТВО УКРАИНЫ ПО ДЕЛАМ ЗАЩИТЫ  
НАСЕЛЕНИЯ ОТ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИИ  
НА ЧЕРНОВЫЛЬСКОЙ АЭС

ОТДЕЛ РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НПО «ПРИПЯТЬ»

---

С. И. РЫБАЛКО, Е. П. СКОРОВОГАТЬКО

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ФОРМООБРАЗОВАНИЯ И МИГРАЦИИ  
РАДИОНУКЛИДОВ**

Препринт НПО «Припять»

*Дорогому  
Галенкину Анатолию  
от авторов с благодарностью  
за помощь*



Черновиль—1992

МИНИСТЕРСТВО УКРАИНЫ ПО ДЕЛАМ ЗАЩИТЫ  
НАСЕЛЕНИЯ ОТ ПОСЛЕДСТВИЙ АВАРИИ НА  
ЧЕРНОВЫЛЬСКОЙ АЭС

ОТДЕЛ РАДИАЦИОННОГО МОНИТОРИНГА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ  
НТЦ НПО "ПРИНЯТЬ"

С. И. ГИВАЛКО, Е. П. СКОРОВОГАТЬКО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМООБРАЗОВАНИЯ  
И МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ

ПРЕЗРИНТ НПО "ПРИНЯТЬ"

Чернобыль 1992

Рыбалко С. И., Скоробогатко Е. П., Физико-химические аспекты формирования и миграции радионуклидов (НПО "Припять", г. Чернобыль, 1992). Препринт. - 43с.

В работе рассмотрены основные данные о вторичном перераспределении долгоживущих радионуклидов в природных условиях 30-км зоны ЧАЭС, полученные различными исследователями в течение пяти послеаварийных лет.

Миграция и локализация радионуклидов цезия, стронция, плутония на протяжении этого времени рассматриваются как результат перераспределения высокодисперсной части топливных выпадений по поверхности и профилю почвы, а также выщелачивания радионуклидов почвенными растворами и их физико-химического взаимодействия с природными комплексообразователями и сорбентами.

Ответственный редактор - проф. Е. В. Сенин

Rybalko S. I., E. P. Skorobogat'ko. Physical chemical aspects of formmaking and migration of radionuclides, RIA Prypiat, Chernobyl, 1992. Preprint, 43 p.p.

The principal data on secondary redistribution of long-lived radionuclides in the environmental conditions of 30 km restricted area of Chernobyl nuclear power plant, obtained by various investigators during the five years after the Accident are discussed.

Migration and localization of Cs, Sr, Pu radionuclides during this time is seemed to be a result of redistribution of highly dispersed part of the fuel release over the soil surface and section, and also a result of leaching of radionuclides by soil solutions and physical chemical interaction with natural complex-making agents and sorbents.

Chief editor prof. E. V. Semin

В результате аварии на 4-м энергоблоке Чернобыльской АЭС произошло диспергирование и выброс в атмосферу части ядерного топлива и продуктов его взаимодействия с материалами конструкций активной зоны реактора, также претерпевших высокотемпературные превращения при аварии.

Диспергированные массы распространились на значительное пространство в виде "горячих" частиц с размерами от долей микрометра до десятков микрометров. В зависимости от стадии выброса, продолжавшегося с переменной интенсивностью в течение девяти суток после взрыва, происходило радионуклидное фракционирование выпадений на разных направлениях и удалениях от аварийного реактора. В наименьшей степени изменилось в матрице топливных "горячих" частиц содержание тех радионуклидов, которым свойственно наиболее прочное химическое связывание с оксидом урана (IV), в частности, циркония-95, церия-141, 144, изотопов плутония, европия и в меньшей степени стронция-89, 90. Радиоизотопы элементов, не обладающих способностью к образованию устойчивых при высокой температуре кислородных соединений (криптон, ксенон, цезий, йод, теллур, рутений и др.) при разрушении твэлов в значительной степени перешли в газообразное состояние (легколетучие ксенон, криптон, йод, теллур, цезий) или выделились в виде более или менее диспергированной в жидком состоянии металлической фазы (рутения, т.пл. 2607°C, т.к. 4900°C). Пары летучих радионуклидов и продуктов их окисления сконденсировались на аэрозольных ядрах и в виде радиоактивных аэрозолей распространились на значительные расстояния от реактора с последующим выпадением, зачастую локального характера (цезиевые "пятна").

Таким образом, в результате аварии на поверхности почвы



и донных отложений водоемов сформировались радиоактивные выпадения с широким диапазоном таких характеристик как дисперсность, химический и радионуклидный состав. Эти характеристики в последующий период явились определяющими в процессах трансформации выпадений под влиянием природной среды и переходе радионуклидов в миграционноспособное состояние. Особенности природной среды, подвергшейся радиоактивному загрязнению, до некоторой степени также определяют прогноз отдаленных последствий чернобыльской аварии в отношении вторичного перераспределения радиоактивных загрязнений по различным путям миграции, однако градиенты природных факторов не столь существенны, как разница в химических свойствах радионуклидов и в формах их выпадений.

Выпавшие на поверхность почвы в результате аварии на ЧАЭС цезий-137 и стронций-90 находились преимущественно в необменном состоянии, о чем свидетельствуют результаты анализов проб атмосферных выпадений, отобранных в апреле-мае 1986 г. на метеостанции г. Чернобыля (Бобовникова И. И.) и данные о формах нахождения стронция-90 в почвах 30-км зоны ЧАЭС в 1986 г. (Ионопов А. В.). В последующие годы были получены многие наблюдения, свидетельствующие о прочном удержании в составе топливных частиц циркония-95, церия-144, европия-155, сурьмы-125, изотопов плутония. Степень выщелачивания таких радионуклидов составляет десятки и сотни доли процента и не имеет тенденции к росту во времени.

Некоторое увеличение содержания обменных форм цезия-137 в пойменных почвах р. Припять ближней зоны ЧАЭС в послеаварийные годы остается в пределах 1%, однако является ли это результатом низкой выщелачиваемости или прочной сорбции пока окончательно не установлено. Имеются противоречивые данные о выщелачивании из топливных выпадений стронция-90, изотопов плутония и соотношении их обменных форм и общего содержания.

В связи с частичной деструкцией "горячих" частиц, происходя-

щей под влиянием факторов внешней среды и их собственной высокой удельной радиоактивности, и высвобождением содержащихся в них радионуклидов, назрела необходимость определения основных влияющих факторов на миграционные процессы, создания количественной схемы миграции и уточнения ее математической модели.

Методы моделирования миграционной способности радионуклидов можно разделить на две группы:

1. Проведение модельных экспериментов на почвах в лабораторных условиях;
2. Математическое моделирование процессов миграции с использованием натуральных экспериментальных данных.

Основным недостатком первой группы методов являются значительные приближения, имеющие место в отличных от естественных условиях. Однако, эти методы были основными для изучения процессов миграции в доаварийный период, поскольку одним из основных препятствий изучения миграции в естественных условиях в тот период являлась работа на пределе чувствительности радиометрической аппаратуры. Территория, загрязненная аварийными выпадениями ЧАЭС, является уникальным объектом исследований поведения радионуклидов в почвах, закономерностей их миграции по почвенному профилю и по поверхности в грунтовые и поверхностные воды. После аварии 1986 г. на ЧАЭС различными организациями, проводящими натурные исследования в зоне ликвидации аварии, получено значительное количество результатов, послуживших основой геохимических моделей миграции радионуклидов. При этом учитываются хорошо известные физические процессы: сорбция радионуклидов почвой, их миграция по почвенному профилю, поступление из почвенного раствора в поверхностный сток, вынос поверхностным стоком эродированных частиц почвы с сорбированными на них радионуклидами. Для каждого из этих процессов в отдельности строились математические модели, которые сводились воедино. Основным недостатком такой модели является



чисто механико-математический подход к процессам миграции, без учета их физико-химического и геохимического механизма. В основу модели положен коэффициент смыва, для определения которого в различных местах 30-км зоны были проведены специальные эксперименты на стоковых площадках. Эти эксперименты показали, что имеется линейная связь между коэффициентами смыва радионуклидов в растворенном и сорбированном на частицах почвы состояниях и массой, вынесенной с единицы поверхности почвы. Однако, значения коэффициентов пропорциональности варьировали в широких пределах и не обнаружили связи с типом почв и характером загрязнения.

Несмотря на недостатки этих моделей, для преимущественного загрязнения слаборастворимыми "горячими" частицами на первые годы после аварии получены достаточно точные прогнозы.

Однако, в связи с процессом деструкции "горячих" частиц различной морфологии и включением радионуклидов в геохимические, биохимические и другие процессы, происходящие в почвах, стала очевидной необходимость изучения на молекулярном уровне формообразования радионуклидов и физико-химических механизмов их миграции.

Одним из основных факторов этого процесса являются индивидуальные химические свойства каждого из химических элементов, радионуклидов которого представлены в аварийном выбросе.

#### 1. Миграционная способность долгоживущих радионуклидов в природной среде

Цезий-137 в выпадениях может находиться в растворимой и нерастворимой формах, соотношение которых различно в выпадениях различного происхождения.

Исследование радиоактивных выпадений, собранных на марлевые планшеты в первые 10 дней после аварии показали высокую долю

растворимых и обменных форм цезия-137 (от 10 до 42%). При выпадении изотопов цезия на почву произошло существенное перераспределение их форм - наблюдалось уменьшение доли обменной и растворимой фракций от десятков процентов до единиц и десятых долей.

При исследовании выведения цезия-137 из топливного оксида урана (IV) при его окислении на воздухе показано, что примерно 50% цезия-137 переходит в подвижную форму и может быть декоагулировано в жидкую или газовую фазу (Власов В. К.). Этот результат находится в согласии с реально наблюдаемым "пятнистым" распределением цезия-137 в выпадениях. Растворимые продукты выпадения радиоцезия представлены, главным образом, катионными формами, в меньшей степени - анионными и незначительно - нейтральными. В водорастворимой фракции цезий может присутствовать в виде солей катионов  $Cs^+$ , комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами (анионные и нейтральные формы). Нерастворимая фракция может быть представлена формами, адсорбированными на поверхности минеральных или органических частиц почвы, а также в инкапсулированной в цеолитных полостях форме. Внедряясь в кристаллические решетки глинистых минералов, цезий прочно связывается самой мелкодисперсной частью почвы. Наиболее интенсивно цезий поглощается вермикулитом, клиноптилолитом, флогопитом, гидрофлогпитом, асканитом, гумбрином.

Цезий является одним из немногих катионов способных необратимо сорбироваться на глинистых породах и минералах. Существенное влияние на этот процесс оказывает структурный тип минерала, избыточный отрицательный заряд алюмосиликатного слоя. Основным фактором, определяющим фиксацию цезия (и ряда других катионов -  $K^+$ ,  $Rb^+$ ) на глинах является низкая энергия гидратации  $Cs^+$ .

Выпавший на почву цезий-137 в первые годы прочно удерживается в верхнем гумусированном слое. В дальнейшем происходит его физико-химические превращения, осуществляется миграция по почвен-



ному профилю, накопление растительностью.

Ввиду медленного самоочищения почв прогнозируется малая степень загрязнения грунтовых вод цезием-137. По некоторым прогнозам эффективный период полувыведения для этого радионуклида составляет 17 - 23 года. Время выщелачивания цезия-137 из топливных частиц оценивается от одного до нескольких лет, в зависимости от типа почв.

При изучении состояния и распределения цезия-137 в образцах супесчаной почвы, отбираемых послойно в 10-км зоне ЧАЭС в течение последующих после аварии лет, установлено, что основное количество радиоцезия сосредоточено в верхних нескольких сантиметрах почвы, содержащих значительное количество растительных компонентов. Доля водорастворимых форм радиоцезия в этом слое составляет всего лишь 0.1%. Содержание обменных форм существенно выше и колеблется в пределах 1.5 - 5.0%. Подвижных форм изотопов Cs-137 и Cs-134, вымываемых 1N. HCl, найдено от 0.5 до 3.0%. Обработка образцов почвы 6N. HCl позволяет перевести в раствор 30 - 60% радиоцезия. После четырех обработок в образцах почв остается 30 - 70% радионуклидов цезия в нерастворимом состоянии, причем доля прочнофиксированного цезия в образцах, отобранных в 4 км от ЧАЭС, на 15 - 20% выше, чем в образцах, отобранных на расстоянии 10 км от источника загрязнений. Вероятно, эти различия проявляются в результате загрязнения почвы в момент аварии радиоактивными выпадениями различной природы и объясняются различными фазами аварийного выброса, метеос условиями и удаленностью от ЧАЭС.

Пробы почв, отобранные по северному следу в 6, 80, 150 и 260 км от станции исследовались методом ультрафильтрации растворов, образовавшихся в результате десорбции цезия из почвы, через различные ядерные фильтры с диаметром пор от 0.05 до 1 мкм. Результаты позволили сделать вывод, что цезий-134 и цезий-137 находятся в почвах различных районов Белоруси как в ионном виде, так и виде

частиц, матрицей которых является либо двуокись урана, либо графит.

Водное выщелачивание в статических (5-ти кратный объем воды при периодическом перемешивании), динамических (промывание колонки с почвой дистиллированной водой) и экстремальных (выщелачивание паро-водяной смесью в аппарате Сокслета) условиях свидетельствует о малой подвижности изотопов цезия, содержащихся в почве. Выщелачивание радионуклидов в динамических и статических условиях возрастает в ряду: цезий-134,137 < суммарная бета-активность < рутений-106 < стронций-90. Для различных форм в этом ряду наблюдается инверсия рутения-106 и стронция-90. В экстремальных условиях наблюдалась инверсия радиоцезия и рутения. Количество выщелоченных радионуклидов в динамических условиях прямо пропорционально количеству колоночных объемов, что позволяет произвести линейную аппроксимацию результатов по методу наименьших квадратов и рассчитать среднегодовое вымывание продуктов деления из почв. При имитации среднегодовой нормы осадков (520 мм) среднегодовое вымывание цезия-137 из дерновой слабоподзолистой почвы прогнозируется равным 0.8%, и из дерновой слабоподзолистой оглеевой песчаной - 0.7%.

Влияние режима почвенного увлажнения на подвижность цезия-137+134 в системе почва-раствор изучалось на образцах, отобранных в 3-х км от ЧАЭС. После 4-х месяцев выдержки увлажнения в различной степени почва определялась содержание радионуклидов в гравитационной и сорбционно-связанной категориях почвенной влаги.

Содержание радиоцезия в жидкой фазе почвы при всех уровнях ее увлажнения составляет  $2 \cdot 10^6$  (-2)%. В условиях полного затопления почвы изотопы цезия в основном (86%) находятся в той категории почвенной влаги, которая удерживается почвенными частицами посредством капиллярно-сорбционных сил. За период опыта с фильтрующейся через почву влагой вынесено 0.1% цезия-137+134 от



исходного содержания в почве. Установлено, что содержание водорастворимого радиоцезия в почве составляет 0.3, обменного 2.7, необменного 97.0% независимо от режима почвенного увлажнения (от 50% полной влагоемкости почвы до ее полного затопления).

В щелочную вытяжку (0.1 н. NaOH) из дерново-подзолистых и торфяно-болотных почв переходит также незначительное количество радиоцезия (3%), причем основная его часть находится во фракции гуминовых кислот. Методом последовательного выщелачивания из почв, установлено, что радиоизотопы цезия присутствуют в почве в основном в фиксированном состоянии (от 40 до 98%). Содержание водорастворимой, обменной и подвижной форм радиоцезия составляет, соответственно, 1, 22, 40%. За период после аварии значительных изменений в соотношении форм радиоактивных изотопов цезия в большинстве исследованных почв не обнаружено, и поведение этих изотопов в изученных образцах почв не зависит от расстояния до ЧАЭС. Установлено также, что фиксированное состояние радиоцезия преобладает по всему почвенному профилю и соотношение его различных форм в большинстве случаев не меняется с глубиной.

В зависимости от характера разреза вертикальное перераспределение радиоцезия могут определить изотопы в обменном или фиксированном состоянии. В последнем случае вертикальная миграция цезия может быть связана с переносом в виде мелкодисперсных активных частиц, уже присутствовавших в выпадениях до поступления в почву, или образовавшихся в ней в процессе взаимодействия с компонентами почвенного комплекса (например, глинистыми минералами).

В противоположность описанным выше данным, в почвах из пунктов отбора проб реперной сети Госкомгидромета, расположенным как в 30-км зоне на территории Полесского радиозоологического заповедника, так и в пределах зоны жесткого контроля, отмечена высокая подвижность цезия-137 в вертикальном направлении. Наличие этого радионуклида в слое 15 - 20 см наблюдалось в 9 точках. От

79 до 94% цезия-137 сосредоточено в корнеобитаемом слое 0 - 6 см. Величина коэффициента перехода цезия-137 имеет значительный разброс - от 0.4 до 3600 Ки/кг/Ки/км<sup>2</sup>, что в значительной степени связано с характером растительного покрова. Так, наибольшие коэффициенты перехода отмечены для хвойного и смешанного лесов, наименьшее - для окультуренных пастбищ (Химич С.П.). В качестве интегральной характеристики подвижности радионуклидов в почвах может рассматриваться радионуклид почвенного раствора. Почвы районов Киевской, Житомирской, Черниговской и Ровенской областей имеют pH солевой вытяжки от 4.5 - 5.5 (кислые дерново-подзолистые почвы Полесья) до 5.6 - 7.2 (оподзоленные серые лесные и оподзоленные черноземы). На основании этого признака выделены 3 группы почв: 1 - pH от 4.5 до 5.5; 2 - от 5.6 до 6.5; 3 - от 6.5 до 7.2 (Пристер В.С. и др., УНИИХР). Повышенная кислотность почв приводит к тому, что при равной плотности загрязнения почв 1 и 3 групп концентрация цезия-137 в продуктах, производимых на почвах 1 группы, в 4 - 25 раз выше, чем на почвах 3 группы.

Другим фактором, влияющим на подвижность цезия-137 в донных отложениях (пойма р. Припять, водоем-охладитель ЧАЭС), является содержание в них органических веществ. Выход цезия-137 варьирует от 0.4 до 1.6% и наибольшая степень выхода отмечается для донных отложений с минимальным содержанием органики.

Таким образом, связывание радиоцезия почвенным поглощающим комплексом после его попадания на почву с глобальными выпадениями осуществляется как посредством сорбции на минеральной части почвы, так и посредством взаимодействия с почвенной органикой с образованием, в частности, гуматов и фульватов. Последние отличаются значительно большей подвижностью. Увеличивают подвижность радиоцезия и другие водорастворимые органические вещества, образующиеся при разложении растительности.

В среднем накопление цезия-137 на 1 м<sup>2</sup> оказывается значи-



тельно выше в лесной почве, чем на полевой или луговой, которые между собой в этом отношении почти не различаются. Цезий-137 аккумулируется в верхнем слое почвы на 15 - 20 см и практически не передвигается вниз по профилю. В то же время на основании данных о содержании подвижных форм цезия-137 в почвах, наряду с данными об отсутствии сильных корреляционных связей между коэффициентами накопления цезия-137 растениями с содержанием радионуклида в аммоний-ацетатной (1н., pH=4.8) вытяжке, сделан вывод о необходимости критического подхода к использованию известного теста на содержание в почве обменных форм цезия-137 для прогнозирования его биологической доступности растениям (Иванов Ю. А.).

Цезий-134 по своим химическим свойствам и миграционной способности практически не отличается от цезия-137. Из-за различия в топографии нахождения этих радионуклидов в топливной матрице иногда наблюдаются различия в формах поступления и миграции радионуклидов цезия аварийного выброса в окружающей среде.

Исследование радиоактивных выпадений, собранных на марлевые планшеты в первые 10 дней после аварии на ЧАЭС показало относительно высокую долю растворимых и обменных форм стронция-90 (от 1.3 до 18%). При выпадении этого радионуклида на почву в первый год не происходило заметного перераспределения подвижных форм по сравнению с таковыми в выпадениях. В течение 1989-90 гг. наблюдается значительное увеличение обменных форм стронция-90, что связано, по-видимому, с частичным разрушением топливных частиц. Рассчитанное характерное время выщелачивания стронция-90 из топливных частиц составляет от одного до нескольких лет в зависимости от типа почв.

Стронций-90 отличается большей подвижностью в почвах по сравнению с радиоцезием. Поглощение стронция-90 в почвах в основном обусловлено ионным обменом, причем большая часть его задерживается в верхних горизонтах. Скорость миграции его по почвенному

профилю сильно зависит от физико-химических и минералогических особенностей почвы. При наличии в почвенном профиле перегнойного горизонта, расположенного под слоем подстилки или дернины, стронций-90 концентрируется в этом горизонте, что объясняется высоким содержанием гумуса, большой величиной емкости поглощения катионов и образованием малоподвижных соединений с органическим веществом почвы. В почве под сосновым лесом вследствие меньшего содержания гумуса и меньшей катионнообменной емкости этот радионуклид подвижнее, чем в почве под лиственным лесом.

Сравнение параметров распределения стронция-90 между твердой и жидкой фазами лесных почв 30-км зоны ЧАЭС с аналогичными параметрами для цезия-137 показало, что для стронция-90 оно на 1-2 порядка выше. Это подтверждает большую подвижность стронция-90 по сравнению с цезием-137 в почвах, а также позволяет прогнозировать интенсивную миграцию его по почвенному профилю.

В полевых и модельных экспериментах установлено усиление миграционной способности стронция-90 в почвенном профиле при увеличении содержания кальция, повышении кислотности и содержания органического вещества. Внесение удобрений вызывает значительное увеличение подвижности стронция-90 вследствие вытеснения его из почвенных комплексов катионами, входящими в состав удобрений.

Изучение перехода стронция-90 из почвы в сельскохозяйственную продукцию показывает, что миграция его по пищевой цепи происходит значительно интенсивнее, чем радиоцезия. Коэффициент перехода стронция-90 из почв с более низким значением pH солевой вытяжки (4.5 - 5.5) в 6 - 15 раз выше, чем из менее кислых почв (pH = 6.5 - 7.2) (Пристер Б.С.).

В почвах, как луговых, так и лесных ландшафтов до 98% стронция-90 сосредоточено в верхних 5 см. С глубиной его содержание резко падает и в слое 5 - 10 см оно уже на порядок ниже -  $2.2 \cdot 10^{-2}$  Бк/кг под лесом и  $2.7 - 10.9 \cdot 10^{-2}$  Бк/кг под травя-



нистой растительностью. В почвах луговых биосенсов глубина проникновения радионуклида зависит от степени увлажнения почв. Так, в пойменных дерново-глебовых почвах содержание радиостронция в слое 5 - 10 см в 3,5 раза выше, чем в дерновых почвах автоморфного ряда, расположенных на террасе. С глубины 40 см уровень содержания стронция-90 для всех типов почв одинаков и составляет около  $1 \cdot 10^6(-2)$  Бк/кг.

Содержание стронция-90 в верхнем 5-ти см слое уменьшилось за период после аварии в среднем на 10 - 15% от общего. Одновременно заметно увеличилась его активность в нижележащем слое ( 5 - 10 см ). На легких почвах активность ( до 2% от выпавшей ) обнаруживается на глубине до 20 см. Значительно ниже миграция на суглинистых и торфяно-болотных почвах. В первые послеаварийные годы стронций-90 мигрирует в почвах быстрее, чем цезий, причем более заметно это выражено в автоморфных почвах, характеризующихся обычно невысоким содержанием гумуса.

Способность стронция-90 образовывать органические и органо-минеральные комплексные соединения с водорастворимыми гумусовыми кислотами проявляется в том, что до 45% радиостронция переходит в щелочную почвенную вытяжку, причем основное его количество содержится в фульвокислотной фракции. Показано ( Петряев Е.П. ), что увеличение содержания почвенного гумуса и обменного кальция способствует этому процессу. Органическое вещество оказывает существенное влияние на миграцию стронция-90 в почве, его роль в миграции радиоцезия значительно меньше.

Соотношение форм радиостронция в почвах существенно зависит от расстояния до места аварии. В ряде случаев относительное содержание обменного стронция-90 в поверхностных слоях почвы увеличивается с течением времени. Особенно заметно это происходит на полигонах, расположенных ближе к 4-му реактору. Это может быть обусловлено частичным разрушением фиксированной формы под

действием органических соединений почвы, в том числе за счет ее распада в результате структурных напряжений нерастворимых активных частиц выпадений.

Содержание в почве стронция-90 в обменной форме увеличивается также с глубиной, а доля его в фиксированном состоянии, наоборот, уменьшается. Миграция радиостронция в почве осуществляется преимущественно в обменной форме и подвижность его выше по сравнению с радиоцезием.

Коэффициенты миграции близки для топливного и конденсационного характера загрязнения и варьируют в пределах (0,4 - 10)  $\cdot 10^6(-8)$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> для медленного и быстрого типов переноса. Ввиду медленного самоочищения почв ( эффективный период полувыведения для стронция-90 составляет 17 - 23 года ) прогнозируется малая степень загрязнения грунтовых вод.

В почвах Украинского Полесья в послеаварийный период были обнаружены различные формы стронция-90 - легкообменная, сорбированная, на аморфных гидроксидах, карбонатная, органическая ( 20 - 40% от выпадения ) и труднорастворимая ( 40 - 50% ). Содержание водорастворимых форм иногда оценивается до 90%, что позволяет предположить возможность поступления стронция-90 не только в трофические цепи, но и в подземные воды, в том числе грунтовые.

Что касается карбонатной формы стронция-90, то ее распределение в речных осадках и различных типах пойменных почв юга Белоруси сравнивалось для глобальных выпадений до 1986 г. и аварийных поступлений радиостронция (Кузнецов В.А. ).

В первый год после аварии на ЧАЭС содержание карбонатных соединений радиостронция достигало 15 - 30% его валового содержания и постепенно уменьшалось к 1988 г. в 1,5 - 2 раза. Растворимость карбонатов стронция объясняется, исходя из термодинамических констант - произведения растворимости, величин pH, активностей катионов, равновесных отношений карбонатных ионов и данных соста-



ва природных вод. Статистическая обработка гидрохимических характеристик поверхностных, почвенно-грунтовых, торфяных вод и теоретический расчет равновесных концентраций ионов стронция и кальция позволили установить, что природные воды с pH не выше 7 и содержанием кальция не более 50 мг/л выщелачивают ион стронция из кристаллической фазы карбоната стронция.

Состояние стронция-90 в почве определяется его взаимодействием с компонентами почвы: органическими и минеральными комплексами, глинистыми частицами, малорастворимыми солями кальция и др. Можно объединить различные взаимодействия в три типа: сорбционно-обменное, ионнообменное и вхождение в решетку малорастворимых солей кальция, которые, в основном и определяют подвижность ионов  $\text{Sr}^{2+}$  в почве.

При поступлении в почву радиостронция, он сначала фиксируется в сорбционно-обменном состоянии, а затем переходит в другие состояния, вследствие чего содержание его в почвенном растворе уменьшается и миграция по профилю почвы замедляется.

Информация о водорастворимых формах долгоживущих техногенных радионуклидов имеет большое значение для оценки их миграционной способности и путей поступления в биогеохимические цепи. Исследование кинетики вымывания стронция-90 и других радионуклидов из донных отложений р. Припять и илов водоема-охладителя ЧАЭС в послеаварийный период показало, что степень вымывания радионуклидов в значительной мере зависит от вида донных отложений и варьирует для стронция-90 от 2 до 50%, что значительно больше, чем для цезия-137 (0.4 - 1.6%).

Ряд параметров (температура, парциальное давление углекислоты, концентрация главных ионов, pH) влияют на поведение радиостронция в системе вода - донные отложения и процессы ее самоочищения от радиостронция в зависимости от гидрохимического состава. В качестве обобщенных гидрохимических показателей, ха-

рактеризующих закономерности поведения стронция-90 в системе вода - донные отложения, могут служить такие характеристики как степень насыщения воды малорастворимыми солями ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ) и парциальное давление углекислоты ( $p\text{CO}_2$ ).

При условии  $[\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4] > p\text{CO}_2$  происходят процессы самоочищения воды от радиостронция, при  $[\text{CaCO}_3 + \text{CaSO}_4] < p\text{CO}_2$  наблюдаются процессы вторичного загрязнения воды за счет его десорбции из донных осадков.

При аварии на ЧАЭС плутоний поступил в земную поверхность в различных формах топливных выделений.

По вертикальному профилю почвы в южных районах Гомельской области основная часть плутония находится в нерастворимом негидролизуемом остатке (в то время как америций проявляет высокую подвижность). В песчаных почвах доля мобильных форм (водорастворимой, обменной, подвижной кислотной) примерно в 10 раз выше, чем в почвах с большим содержанием органических веществ (торфяной, дерново-подзолистой).

Исследование "горячих" частиц показало, что содержание в них плутония-239,240 составляет 0.5 - 1.0 Бк/частицу. Методом селективного растворения в дистиллированной воде, ацетате аммония (1М), соляной кислоте (1М и 6М) с последующей обработкой остатка фтористоводородной кислотой получены предварительные результаты (Горяченкова Т.А.), указывающие на то, что радионуклиды могут находиться в "горячих" частицах в нескольких формах, в том числе и в виде растворимых соединений.

Исследование выщелачивания радионуклидов из "горячих" частиц водой, щелочами, кислотами и комплексобразователями позволило отнести изотопы плутония к слабо растворимым, а кюрий-241,244 и америций-241,243 - к обладающим средней растворимостью (Мионов В.П.). Отношение активности плутония-238 к активности плутония-239,240 во всех изученных частицах состав-



ляет 0,48-0,21. Содержание америция на январь 1990г. составляло 23± 5% от активности плутония. Америциевая фракция состоит из изотопов америций-243 и америций-241 в соотношении 1:3. Также во всех частицах обнаружены изотопы курий-242 и курий-244.

В подзолистых почвах, как и ранее, более 95% плутония приходится на слои 0 - 1 и 1 - 2 см. В то же время, в торфяно-подзолистой почве отмечен более существенный вынос плутония из верхней части почвенного профиля. Так, здесь на слои 0 - 1, 1 - 2, 2 - 3, 3 - 4, 4 - 5 и 5 - 10 см приходится соответственно: 28, 15, 33, 20, 5 и 0,5% плутония.

При исследовании "горячих" частиц топливного происхождения и образцов топлива 4-го блока ЧАЭС методами альфа- и гамма-спектрометрии, масс-спектрометрии и рентгеновского микроанализа установлены атомные отношения и соотношения активностей, накопленных в ядерном горючем к моменту выброса трансурановых элементов. Атомные отношения Pu-239/Pu-240 и Pu-240/Pu-241 равны 5 и 3,9 соответственно; таким образом рассчитанная активность изотопов плутония составляет для Pu-238, Pu-239, Pu-240 и Pu-241 соответственно 4Бк, 4,6Бк, 3,4Бк и 410Бк на 1 мкг UO<sub>2</sub>.

Плутоний-241 является короткоживущим альфа-излучателем (T<sub>1/2</sub>=14 лет) в мягкой области (E = 20 КэВ) и в дальнейшем расчете не учитывался. Однако, уже к 1994г. активность америция-241, образующегося из плутония-241, сравнивается с активностью плутония-241, а суммарная альфа-активность топлива удвоится к 2040г.

При указанной удельной активности изотопов плутония суммарное энерговыделение с альфа-частицами составляет 63,3МэВ·с/1мкг-1. Для альфа-частиц с энергией 5 - 5,5МэВ пробег в UO<sub>2</sub> (ρ = 10,5 г/см<sup>3</sup>) составляет 11 - 12 мкм; таким образом, для частиц диспергированного топлива диаметром менее 10 мкм все образующиеся альфа-частицы выйдут из матрицы диоксида урана и вступят

во взаимодействие с водой. С учетом самопоглощения альфа-излучения матрицей, энергия альфа-частиц на фазовой границе UO<sub>2</sub> - вода составит в среднем 3,5 - 4,0 МэВ. Из известного соотношения "1,28 молекул пероксида водорода на 100 эВ" и малого пробега альфа-частиц в воде (не более 16 мкм), следует, что окисление диоксида урана по реакции  $UO_2 + H_2O_2 = UO_3 + H_2O$  приведет к постепенному растворению частиц ядерного топлива вследствие наличия в природных водах сильных комплексообразователей для урана (VI) (гидрокарбонат-ионы, фульвокислоты и др.). Рассчитанная скорость растворения матрицы топливных частиц составляет  $2-4 \cdot 10^{-10}$  с<sup>-1</sup>.

Ряд факторов может как усиливать, так и подавлять процесс растворения диоксида урана, например, вклад ионизации воды под влиянием бета- и гамма-излучений и наличие в природных водах компонентов, конкурирующих с UO<sub>2</sub> в реакциях взаимодействия с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (ионы Fe<sup>2+</sup>, органическое вещество). Однако, реальная возможность опосредствованного через воду влияния альфа-, бета- и гамма-активных радионуклидов на скорость растворения UO<sub>2</sub> в составе топливных "горячих" частиц заслуживает внимательного изучения.

## 2. Сорбционное и химическое формообразование радионуклидов в природной среде

Первой лимитирующей стадией миграции радионуклидов аварийного выброса на ЧАЭС в геохимической обстановке является диффузия продуктов деления в "горячих" частицах и за их пределы. Растворимость топливных частиц на основе оксидов урана (IV, VI) в различных химических расчетах невелика. Они нерастворимы в минеральных кислотах и лишь после сплавления со щелочными реагентами переходят в растворимое состояние.

Рассмотрение химической сущности явления выщелачивания ради-



онуклидов почвенными растворами дает основание полагать, что стадией, определяющей интенсивность этого процесса, является диффузионное перемещение продуктов деления по толще частицы к ее поверхности. На основе данных трехлетнего эксперимента по водному выщелачиванию радионуклидов из трех почв, загрязненных топливными частицами размером около 50 мкм (ст. Янов), хранившихся в воздушно-сухом состоянии, рассчитаны коэффициенты диффузии для стронция-90, цезия-137 и суммарной бета-активности (Долин В.В.). Соответственно они равны  $0,1 - 8 \times 10^{-15}$ ,  $0,1 - 6 \times 10^{-16}$  и  $0,1 - 1 \times 10^{-16}$ .

Эти данные позволяют прогнозировать скорость "высвобождения" радионуклидов стронция и цезия из топливных частиц, поступления их в комплексный поглощающий комплекс, включения в геохимические и пищевые цепочки. Наиболее значимые содержания стронция-90 в миграционноспособном состоянии в почвах, загрязненных топливными частицами размером около 50 мкм, можно ожидать в течение 5 - 10 лет после аварии, что соответствует диффузии 50 - 80% радионуклида. При размере частиц менее 10 мкм основное количество радиостронция продиффундирует в течение пяти лет после аварии.

Диффузия цезия-137 на топливных частиц происходит более медленно. При уменьшении размера частиц до 5 мкм радиоцезий перейдет в почву за 5 лет, до 1 мкм - за 1 год.

Поступление миграционных форм стронция-90 и цезия-137 из почвы в растительность в свою очередь определяется плотностью загрязнения территории, вещественным составом и размером "горячих" частиц, физико-химическими свойствами почв, особенно количеством и составом глинистых минералов, кальция, органических веществ, обменных катионов и анионов.

Таким образом, в 1991 - 1995г.г. на территории Киевской и Житомирской областей (преимущественно топливные загрязнения) можно ожидать наиболее значимые содержания стронция-90 и цезия-137

в миграционноспособном состоянии. Этот период может быть периодом наиболее интенсивного поступления радионуклидов в продукты питания и питьевые воды.

Особенности поведения радионуклидов в значительной степени определяются состоянием и формами нахождения их в атмосферных выпадениях и процессами их трансформации в системе "почва - вода". Среди основных физико-химических форм нахождения радионуклидов обычно выделяют: в растворе 1) катионную (P1) и 2) комплексные соединения с природными органическими соединениями (P2); в твердой фазе: 1) обменную форму, в которую входят радионуклиды, закрепленные по механизму ионного обмена и сорбции органических комплексов (T1), и 2) несменную форму, которую составляют радионуклиды, входящие в состав топливных частиц (T2), и необратимо сорбированные частицами почвы (T3). Совокупность процессов трансформации форм радионуклидов в первые годы после ядерной аварии может быть представлена в виде схемы:



Основным механизмом миграции форм P1 и P2 является движение почвенного раствора, однако скорость движения P1 существенно меньше, чем P2, благодаря адсорбционно-десорбционному замедлению при ионнообменном взаимодействии с твердой фазой. Формы T1, T2 и T3 мигрируют только с частицами, в состав которых они входят. Основными механизмами их миграции являются просыпание частиц и их захват инфильтрационными токами воды по порам, трещинам и т.п., а также процессы бистурбации, т.е. перемешивание частиц почвы в результате жизнедеятельности почвенных организмов и в том числе корней растений и почвенной фауны.



Основными факторами природной среды, способствующими распространению радионуклидов в зоне аварии и грунтовых водах, являются фильтрация атмосферных осадков, капиллярный поток влаги к поверхности земли в результате испарения, диффузии ионов, физико-химический обмен в системе "грунт - вода". Имеют значение как физико-химические параметры почвы, так и радиоактивных мигрантов.

Сравнительно малый вынос радионуклидов из почв в реки и другие природные воды связан с тем, что их основная часть поступила в почву в виде "горячих" частиц микронного размера, малорастворимых в настоящее время в почвенных растворах. Их устойчивость свидетельствует о более высоком изобарно-изотермическом потенциале ионов радионуклидов в фазе этих частиц по сравнению с почвенными растворами. Степень удержания также существенно зависит от "ионноситовых" ограничений, препятствующих выходу ионов радионуклидов из фазы "горячей" частицы.

Ионы радионуклидов, потерявшие связь с матрицей топливных частиц, под воздействием указанных физико-химических и геохимических процессов в настоящее время постоянно перераспределяются в природной среде с преобладанием тенденции к вертикальной миграции в почву. Интенсивность последней варьирует в зависимости от почвенных разновидностей, ландшафтных ситуаций и физико-химического состояния радионуклидов. Как правило, основная доля радионуклидов концентрируется в верхних 5 см почвы, где они прочно связываются с органической составляющей и в кристаллических структурах глинистых минералов, хотя за истекший с момента аварии период в некоторых случаях зафиксировано заглубление радионуклидов в почву на 10 - 30 см от поверхности. Натурные исследования миграционной способности радионуклидов на ландшафтно-геохимических полигонах, типичных для физико-географических провинций Припятское Полесье и Оршанско-Могилевская равнина показали (Петряев Е. П.), что уровень

загрязнения подстилающей поверхности уменьшился с 1987 по 1990г. на 10 - 40%, изменение содержания радионуклидов в пяти верхних односантиметровых слоях почвы не превышало 10%, в нижележащих - 1 - 2%. Коэффициенты миграции в почвенном профиле близки для топливного и конденсационного характера загрязнения и варьируют в пределах  $(0.4 - 10) \cdot 10E(-8) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  и  $(10 - 90) \cdot 10E(-8) \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  для медленного и быстрого типов переноса.

Наблюдения послеаварийных лет свидетельствуют, что процессы горизонтального перераспределения радионуклидов от водоразделов к долинам прогрессивно затухают, уступая место вертикальной миграции. К настоящему времени мощность экспозиционной дозы поверхностной гамма активности (МЭД) претерпевает тотальное снижение, что сопровождается усреднением ее величин в пределах однотипных ландшафтов. Общее падение МЭД от уровня "июль 1987" составляет в основном от 20 до 50%. Наиболее интенсивное природное самоочищение дневной поверхности (до 60% и более) связано со стоковыми процессами.

Существенно учитывать щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные обстановки в почвах, илах, корках выветривания, водоносных горизонтах, поверхностных водах и др. компонентах ландшафта. Особенно важно фиксировать геохимические барьеры - участки, на которых возможна концентрация радионуклидов и локализация радиоактивного загрязнения (карбонатные породы, глины, оксиды железа и марганца, торфяники и др.).

В районах, наиболее пострадавших от радиоактивного выброса на ЧАЭС, можно выделить следующие гидро-геохимические типы провинции: 1) гидrolитобогенный; 2) гидrolитогенно-карбонатный; 3) гидrolитобогенный и 4) гидrolитогенный. Значительная часть пострадавших районов находится в зоне гидrolитогенной провинции, где ведущее значение приобретает органическое вещество, которое может оказывать большое влияние на миграцию радионуклидов. Например,



радиоизотопы плутония могут образовывать хелатные соединения, а стронций-90 и радиоцезий - ассоциироваться с полярными органическими соединениями типа карбоксильных кислот.

Для оценки миграционной способности долгоживущих радионуклидов и возможности их концентрирования в определенных фазах природных сред важнейшими являются данные о взаимодействии этих РИ и их изотопных носителей с гумусовыми кислотами и данные о содержании и соотношении гуминовых и фульвокислот в водах и почвах. В модельных экспериментах получены данные по составу, константам устойчивости, молекулярно-массовому распределению и знаку заряда комплексных соединений стронция-90, церия-144, иттрия-90, рутения-106 (IV) с фульвокислотами (ФК) (Варшал Г.М.).

В системах образуются растворимые высокомолекулярные комплексы анионного типа состава  $Me : ФК = 1:1$ , соответственно характеризующиеся следующими значениями условных констант устойчивости ( $lg \beta$ ) при  $pH = 5,0$ : 3,57; 4,78; 4,91; 5,86.

На основе этих данных теоретически рассчитаны равновесия в растворах в широком диапазоне их составов и показано, что вклад фульватных комплексов в общий баланс форм радионуклидов сосуществующих в фазе раствора природных вод может варьировать от 0,02 до 92%. Три главных фактора определяют этот вклад: природа элемента, pH вод и концентрация растворимых органических веществ. Высокое содержание ФК способствует рассеянию радионуклидов в природной среде, тогда как доминирование гуминовых кислот - наиболее высокомолекулярной и малорастворимой совокупности гумусовых кислот - способствует концентрированию радионуклидов в почвах, равесиях вод и донных отложениях.

Данные по фильтрации через целлюлозные иониты и сефадексы показали, что главная доля радионуклидов в этих водах представлена анионными высокомолекулярными комплексами.

Данные по составу гумусовых кислот почв и вод районов Го-

мельской, Киевской и Черниговской областей позволяют прогнозировать слабую миграцию радионуклидов в фазу раствора природных вод. Сравнительные данные по радиоактивности проб вод, отобранных в этих районах, показывают, что повышение радиоактивности наблюдается лишь в пробах с высоким содержанием ФК.

Тем не менее, комплексы с гумусовыми веществами, по-видимому, следует рассматривать как основные формы радионуклидов в процессах их миграции и локализации. Малоподвижные продукты деления, составляющие основную часть загрязнения обнаружены в природной среде в составе глино-гумусовых конгломератов.

Органическое вещество почвы разделяют на группы по методам выделения и растворимости в кислотах и щелочах. Обычно выделяют три основные группы почвенного органического вещества: битумные вещества, гуминовые вещества и органо-глинистый комплекс.

Битумонды и битумные вещества представляют собой смесь нормальных, изо- и циклоалканов, растворимых в органических растворителях. Традиционный метод их выделения основан на прямой экстракции из почвы спирто-бензольной азеотропной смесью.

Гумусовые вещества широко распространены в почвах, природных водах, морских и озерных осадках, торфах и других разнообразных отложениях. Количество органического углерода на Земле, входящего в состав гумусовых веществ ( $6 \times 10^{21}$  т), превышает количество углерода в живых организмах ( $7 \times 10^{11}$  т).

Гумусовые вещества рассматриваются как продукт разложения растительных, животных и микробных остатков под влиянием деятельности микроорганизмов. Они представляют собой комплекс кислотных полимеров с окраской от желтой до черной и умеренно высоким молекулярным весом. Гуминовые вещества являются весьма разнообразной смесью соединений с молекулярной массой от 2000 до 300000 и выше, отличающихся растворимостью в щелочи, большим содержанием кислорода и функциональных групп.



С геологической точки зрения гуминовые вещества играют важную роль в переносе и концентрации микроэлементов в различных органических породах. Предполагается что перемещение ионов металлов в почве и природных водах происходит в форме устойчивых гуминовых комплексов.

Гуминовые вещества обычно извлекают из почвы щелочами (0,1N. NaOH) или пирофосфатом натрия той же концентрации. По характеру растворимости они подразделяются на : 1) гуминовые кислоты , растворимые в щелочи и нерастворимые в кислоте ; 2) фульвокислоты , растворимые как в щелочи , так и в кислоте ; 3) гиматомелановые кислоты , представляющие собой растворимую в спирте часть гуминовых кислот. Отдельные группы гуминовых веществ рассматриваются как части системы полимеров , различающиеся по элементарному составу , кислотности , степени поляризации и молекулярной массе.

Наибольшее внимание привлекают гуминовые и фульвокислоты , между которыми нет резкого различия , и сравнительно более низкомолекулярные фульвокислоты, которые можно рассматривать как простейшие из представителей гуминовых кислот. Одной из отличительных характеристик гуминовых и фульвокислот является содержание карбоксильных групп. Общая кислотность фульвокислот ( 890 - 1420 мг-экв/100г). выше , чем гуминовых кислот ( 485 - 870 мг-экв/100г ).

Кислотный характер этим веществам кроме - COOH - групп , которым принадлежит основная роль , придают также - OH - группы ( фенольные гидроксилы). При увеличении pH ( свыше 8 ) начинает происходить обмен между водородом фенольных групп и катионами металлов , приводящий к наиболее полному замещению водорода при pH - 10 - 12.

Гуминовые вещества состоят из многократно замещенных ароматических колец, соединенных между собой различными атомами или группами атомов : -O- , -CH<sub>2</sub>- , -NH- ; -N- , -S- и др. Во всех

гуминовых веществах присутствуют метоксильные -OCH<sub>3</sub> и карбонильные группы -C=O. Количество периферических кислотных функциональных групп в фульвокислотах намного выше , чем в любом другом природном органическом полимере.

Часть гуминовых и фульвокислот , прочно связанная с минеральными компонентами почвы и нерастворимая в щелочах и кислотах, составляет фракцию гуминов. Гуминовые вещества , закрепленные на глинистых частицах, и свободные имеют определенные различия в структуре. Большую склонность к сорбции на глинах имеют гуминовые вещества с относительно высоким содержанием амидно-углеводного комплекса. При низком содержании амидных -CO(NH<sub>2</sub>) и аминных -NH<sub>2</sub> групп взаимодействие с глинами может происходить также при участии карбоксилат-ионов -COO-. Основную трудность при выделении органо-глинистых веществ представляет отделение их от минеральной части почвы. Для этого обычно применяют метод разделения в тяжелых жидкостях.

Изучение влияния органического вещества почв на миграцию радионуклидов и поступления их в растения показало , что его роль в биологической доступности стронция-90 и радиоцезия весьма существенна. Однако , представляет ли механизм его взаимодействия с радионуклидами только сорбцию последних или более глубокое взаимодействие , приводящее к образованию металлорганических комплексов , пока неясно.

По мере увеличения содержания органического вещества от дерново-подзолистой почвы к чернозему наблюдается увеличение количества изотопов , связанных с гуминовыми кислотами. Для фульвокислот с увеличением содержания гумуса уменьшается доля связанных с ними радионуклидов. Так как содержание гуминовых кислот возрастает от дерново-подзолистой почвы к чернозему , а для фульвокислот наблюдается обратная картина - увеличение их содержания от чернозема к дерново-подзолистым почвам , то количество РН , свя-



занных с соответствующей фракцией, по-видимому, зависит от ее количества.

Результаты исследования искусственно загрязненных изотопами стронция и цезия почв указывают на зависимость содержания РН в почвенных экстрактах от количества экстрагированного органического углерода. Так, в ряду почв: дерново-подзолистая, серая лесная, чернозем - количество углерода в водном экстракте уменьшается и, соответственно, уменьшается содержание РН.

При внесении растворов неизотопных носителей наблюдается ослабление связи РН с органическим веществом почвы. В отсутствие носителей проявляется следующая закономерность относительно прочности связывания различных РН:

для гуминовых кислот: цезий-137 > иттрий-90 > стронций-90;

для фульвокислот: иттрий-90 > стронций-90 > цезий-137.

Эти ряды, однако, могут видоизменяться в зависимости от типа почвы и содержания в ней органики.

Цезий-137 предпочтительно связан с гуминовыми кислотами, иттрий-90 - как с гуминовыми, так и с фульвокислотами, в зависимости от их содержания в почве. Стронций-90 в дерново-подзолистой почве примерно одинаково распределен между гуминовыми и фульвокислотами, в серой лесной почве - отдает предпочтение гуминовым кислотам, в черноземе его в три раза больше содержится в гуминовой фракции, чем в фульвокислотной.

Вообще, доля большинства РН, переходящих из почв в водные вытяжки, невелика. Она сравнительно выше для стронция-90, достигая в дерново-подзолистой почве 20%, а в торфяно-болотной - 60% от количества в почвенном слое. Это соответствует и более глубокому проникновению стронция-90 вглубь по профилю почвы, что свидетельствует о миграции его в виде растворимых фульвокомплексов. Так, до четверти стронция-90, содержащегося в слое 3-6 см торфяно-болотной почвы находится в водорастворимом состоянии.

Для других РН характерно преобладание их гуминовых комплексов по сравнению с фульватными, причем гуминовые комплексы участвуют в образовании малоподвижных органо-глинистых ассоциаций. Количество этих ассоциаций в почве и содержание в их составе органических веществ возрастает от дерново-подзолистой к торфяно-болотной почве.

При изучении молекулярно-массового распределения фульватных комплексов радиостронция и радиоцезия установлено, что стронций-90 содержится, главным образом, во фракции с молекулярной массой 280 - 400, а радионуклиды цезия - во фракции 600 - 3000. В подстилках смешанных лесов основная часть стронция-90 и цезия-137 представлена фракциями фульватных комплексов с молекулярной массой 280-320 и 600 - 3000, а в луговой дерново-подзолистой почве 340 - 880 и 1800 - 2600 соответственно. Эти данные также свидетельствуют о более высокой миграционной способности стронция-90 по сравнению с радионуклидами цезия. Органические вещества с более низким значением диапазона молекулярных масс способствуют переходу РН в подвижное состояние, вследствие образования более растворимых соединений.

В почвах Полесья доля гуминовых кислот по отношению к фульвокислотам, как отмечалось ранее, резко преобладает в составе органического вещества и может достигать 90%. Естественно полагать, что в таких условиях тенденция к накоплению РН в верхних почвенных горизонтах существенно выше, чем тенденция к их рассеиванию.

Таким образом, по отношению к РН гумусовые вещества и органо-минеральный комплекс могут играть двойную роль: с одной стороны, связывая микрокомпоненты в высокомолекулярные комплексы, могут препятствовать их подвижности, с другой - способствовать разложению слабогидролизуемых "горячих" частиц с образованием более подвижных соединений.



Наибольшее содержание РН в донных отложениях также приурочено к низкомолекулярным фракциям органических соединений, причем влияние молекулярной массы на комплексобразование с различными РН неоднозначно. Так, уменьшение молекулярной массы приводит к уменьшению содержания во фракциях церия-144, но увеличению цезия-137 и особенно рутения-106 (Ольховик Ю. А.). Эти РН связаны в недиссоциированные координационные соединения хелатного типа. Радиоцезий может находиться в форме сложных железо или алюмогумусовых комплексных соединений, замещая в результате катионного обмена водородные ионы функциональных групп. Это дает возможность прогнозировать формирование совмещенных глеевых и окислительно-восстановительных (железоокисдных) геохимических барьеров в зоне возвратно-нисходящей циркуляции почвенных растворов.

Механизм образования повышенных концентраций микроэлементов сорбционной природы в процессе формирования геохимического барьера (сингенетическое концентрирование) имеет преимущество по сравнению с использованием уже существующих к настоящему времени в почвенном профиле геохимических барьеров глеевого типа (эпигенетическое концентрирование), так как сорбционная емкость последних ограничена вследствие их слабой водопроницаемости и обусловленной этим малой площадью контакта почвенных растворов с глеевой составляющей почвы. Изучение механизма и роли железистого оксидогенеза в концентрировании радиоцезия подтверждают такие представления.

Результаты многочисленных исследований свидетельствуют о том, что вертикальное распределение РН в почвах непосредственно зависит от генетических особенностей последних. Эти особенности проявляются в различном минералогическом составе, составе органического вещества почвы и образованных с их участием устойчивых малоподвижных органоминеральных соединений: алюмо-железо-гумусовых и глинисто-гумусовых комплексов. Роль каждой из указанных

составных частей почвы в процессах переноса, рассеяния и локализации РН в разнообразных ландшафтно-геохимических условиях еще требует детального изучения и обобщения.

В общем, подвижность РН в почвах определяется как равнодействующая двух взаимообратных процессов - сорбции и десорбции. Что касается участия в этих процессах минеральной составляющей, то и в этом случае необходимо учитывать ее многокомпонентный состав, варьирующий в широких пределах. Главными минеральными компонентами почв Полесья являются кварц, полевые шпаты, монтмориллонит, вермикулит, гидрослюда, гипс, хлорит, кальцит, со. и оксиды и гидроксиды железа, марганца и алюминия и др. С участием этих компонентов возможны три основных механизма поглощения РН: изоморфное замещение в кристаллических решетках минералов; химическое соосаждение с образованием труднорастворимых соединений; адсорбция.

Изоморфное замещение элементами друг друга в кристаллической структуре происходит при условии близости размеров и характера химической связи составляющих кристалл простых и сложных ионов (атомов, молекул). Различают изовалентное и гетеровалентное изоморфное замещение. Изовалентный изоморфизм состоит во взаимозамещении одинаково заряженных ионов разных химических элементов в эквивалентных позициях в данной кристаллографической системе. Гетеровалентный изоморфизм представляет собой взаимозамещение неодинаково заряженных ионов разных элементов. Оно может происходить как без изменения, так и с изменением числа частиц в кристаллической структуре при обязательном условии баланса (или компенсации) зарядов.

Одно из основных эмпирических правил изоморфизма (правило Гольдшмидта) устанавливает максимальную возможность различия в радиусах взаимозаменяемых структурных единиц (10 - 15% относительно меньшего). Процессы адсорбции РН могут относиться к



объемному или поверхностному виду распределения. К объемному относятся процессы осаждения на изотопных и специфических носителях, к поверхностному - процессы осаждения на неспецифических носителях.

По-видимому, более широкие возможности для поглощения РН дают механизмы адсорбции, а также ионного обмена в достаточно лабильном наружном слое коллоидных частиц почвы, донных отложений или водных взвесей. В этом случае легко происходит обмен между различного размера одновалентными катионами цезия, калия, натрия, аммония, водорода. При этом катионы цезия способны вытеснять любой из щелочных катионов, расположенных в активном слое коллоидных частиц. Таким способом обогащаются радиоцезием илы, высокодисперсные фракции почв, а также коллоидные гидратированные оксиды железа, алюминия, марганца.

Стехиометрический обмен ионами между поверхностью кристалла и раствором не приводит к изменению заряда поверхности и в классификации соосаждения с неспецифическими носителями относится к первичной обменной адсорбции. При вторичной обменной адсорбции адсорбированные ионы остаются в прилегающем к кристаллу тонком слое раствора, представляющем внешнюю обкладку двойного электрического слоя носителя.

В процессе вторичной адсорбции могут принимать участие все находящиеся в растворе ионы со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности кристалла (т.е. одинаковым с ионами, находящимися во внешней обкладке двойного слоя).

Наиболее часто употребляемой характеристикой процесса адсорбции является значение коэффициента адсорбции, определяемого отношением  $x/(1-x)$ , где  $x$  - доля адсорбированного РН,  $(1-x)$  - доля РН, оставшегося в растворе. Одним из факторов, оказывающих наиболее сильное влияние на процесс осаждения на неспецифических носителях является величина заряда адсорбируемого иона радионук-

лида. Коэффициент адсорбции находится в экспоненциальной зависимости от величины заряда сорбируемого иона и, следовательно, наиболее подвержены процессам вторичной адсорбции многозарядные ионы.

Наиболее важная особенность процессов осаждения на неспецифических носителях - их неизбирательность, т.е. способность этих носителей адсорбировать любые ионы со знаком заряда, противоположным знаку заряда поверхности носителя. Другими особенностями этих процессов является быстрое установление адсорбционного равновесия и отсутствие нижней границы смешиваемости. Верхняя граница концентрации адсорбируемых ионов определяется емкостью внешней обкладки двойного слоя.

Для процессов осаждения на неспецифических носителях характерна чувствительность к изменению величины и знака заряда поверхности, состава раствора, температуры и условий образования осадка носителя. В отличие от процессов адсорбции, обусловленных изоморфным замещением, для процессов осаждения на неспецифических носителях характерна легкость отделения адсорбированных РН от вещества носителя.

Природные неспецифические носители часто представляют собой гидроксиды тяжелых металлов, глинистые минералы и другие аморфные или микрокристаллические компоненты почвы, донных отложений и водных взвесей, отличающейся сильно развитой поверхностью, непостоянством во времени состава, строения и величины этой поверхности. Кроме того процессы вторичной адсорбции могут осложняться полимеризацией, ионным обменом в поверхностном слое адсорбента, процессами хемосорбции, окклюзии и др. Имеет также значение, происходит ли адсорбция на ранее образовавшихся осадках или на осадках, образующихся в процессе осаждения.

Помимо сильно развитой поверхности твердой фазы носителя оптимальными условиями адсорбции РН являются возможно малая кон-



центрация и большой заряд сорбируемого иона, а также отсутствие конкурирующих ионов.

Процессы поверхностной адсорбции представляют наибольший интерес с точки зрения миграции и локализации РН в природных средах, хотя зависимость от многих факторов осложняют их интерпретацию и количественное описание.

Некоторые закономерности процесса сорбции РН изучены на техногенно чистых почвах, отобранных в типичных элементарных ландшафтах Киевского Полесья (Садолько И. В.). Установлен ряд почв по уменьшению степени сорбирования радиоцезия: донные отложения - пойменная дерновая оглеенная почва - пахотная дерново-подзолистая - песчаная почва - лесная дерново-подзолистая почва, т.е. максимально удерживают радиоцезий более илистые разновидности почв (торфяно-болотные или) и почвы, обогащенные органическим веществом (пойменные).

Что касается высокой избирательности по отношению к радиоцезию глинистых и слюдяных минералов, таких как клиноптиллолит, монтмориллонит, вермикулит, то причина ее лежит в структурных особенностях этих минералов - наличии смешаннослойных слоев с большим параметром "с", равным 1 нм. Это расстояние обуславливает свободное вхождение крупных катионов, в том числе и цезия, в межслойное пространство. Кроме того, цезий может занимать вакантные места в кристаллических решетках минералов, а также обмениваться с катионами калия, натрия, аммония в структуре этих минералов. Полная сорбционная емкость клиноптиллолита по отношению к цезию (или калию, натрию) составляет около 2 мг-экв/г сорбента.

Коэффициент распределения и степень извлечения радиоцезия возрастает в ряду природных сорбентов: полевой шпат - мергель-биотит - бентонит - монтмориллонит - клиноптиллолит. Почвы, содержащие глинистые минералы, а также с повышенным содержанием

органического вещества, характеризуются большим значением коэффициентов распределения по сравнению с песчаными. Оптимальными условиями для поглощения радиоцезия являются величины pH в интервале 6,5 - 7,5; при снижении pH менее 4 и повышении более 8 сорбция радиоцезия снижается.

В ландшафтах Полесья следует ожидать активного проявления процессов сорбции радиоцезия гидроксидами железа, алюминия, марганца. В ряде элювиальных лесных ландшафтов этот процесс представляется основным в качестве геохимического барьера для РН, дающим возможность долговременного депонирования радионуклидных загрязнений на глубинных горизонтах зоны аэрации.

Сорбции радиоцезия на гидроксидах способствует усиление их кислотных свойств и соответствующее повышение подвижности водородных атомов в гидроксильных группах, что облегчает их замещение катионами цезия. В связи с этим сорбционная способность гидратированного оксида или гидроксида алюминия оказывается существенно выше, чем для соответствующих соединений железа (III).

Сравнение син- и эпигенетической сорбции на гидроксиде железа позволяет сделать вывод о том, что уже существующие к настоящему времени в почвах и грунтах железистые пленки, соли, ортштейны и пр. не могут принять на себя значительное количество РН по эпигенетическому сорбционному механизму и значительно уступают в этом отношении природным сорбентам - слюдам, цеолитам и органическому веществу. Что касается концентрирования радиоцезия в момент совместного осаждения с гидроксидами железа в результате периодических колебаний окислительно-восстановительных условий (сингенетический механизм), то роль этого процесса в очистке почвенных растворов от радиоцезия может быть значительной, однако требуются дополнительные исследования для ее количественной оценки.

Исследование десорбирующей активности различных растворов



при извлечении РН из почвенных колонок свидетельствует о повышенном влиянии на вынос радиоцезия катионов калия по сравнению с катионами натрия, карбонат- и хлорид-ионов - по сравнению с сульфат- и фосфат-ионами. Значительное усиление перехода радиоцезия в раствор происходит под влиянием в качестве десорбата растворов фульфовых кислот и их комплексов с железом и алюминием (Павлюк Ф.И.). Основная часть радиоцезия переходит во фракцию фульвокислот или фульватных комплексов с молекулярной массой 3000 - 5000 и максимумом светопоглощения при 270 нм. Связывание ионов цезия и других РН в этом случае происходит, вероятно, при участии карбоксильных, фенолгидроксильных, гидроксильных анионных групп, взаимодействующих по принципу хелатообразования.

Изучение сорбционно-десорбционных равновесий позволяет сделать выводы в отношении форм нахождения РН в почвах различных ландшафтов Киевского Полесья. Что касается радиоцезия, то его водорастворимая форма из всех является наименее выраженной, ее содержание колеблется от 3 до 13 %. Минимальные из этих значений характерны для дерново-подзолистых песчаных почв, что объясняется их легкопроницаемым механическим составом, способствующим миграции водорастворимой формы радиоцезия в более глубокие горизонты.

Обменная форма радиоцезия, десорбируемая раствором ацетата аммония, представлена в количестве 15 - 42 %, причем минимум приходится на донные отложения. Дерново-подзолистые почвы всех ландшафтов обогащены обменным радиоцезием по сравнению с субарктическими ландшафтами. Объясняется это наличием обменного комплекса катионов в коллоидной фракции почв, реагирующего по обменному механизму с катионами цезия. Катионная же форма радиоцезия является основной для этого нуклида.

Подвижная форма радиоцезия, десорбируемая с помощью 1 н. хлористоводородной кислоты, содержится в почвах в количестве 20 - 40 %. Минимальный предел также соответствует донным отложениям

Эта форма нахождения радиоцезия главным образом определяется присутствием в почвах оксидов и гидроксидов железа, алюминия и марганца, а также их органо-минеральных соединений. Содержание этих сорбентов в почвах различно и зависит от их генетических и ландшафтных особенностей.

Фиксированная форма радиоцезия является достаточно представительной во всех дерново-подзолистых разновидностях почв полесских ландшафтов (20 - 40 % от общего количества). В максимальной степени фиксированная форма присутствует в донных отложениях, что объясняется повышенным содержанием в них высокодисперсной фракции. За счет илистой фракции осуществляется механизм прочной физической сорбции радиоцезия в межплоскостном пространстве гидрослюдистых и смектитовых минералов. Кроме того, эта форма нахождения радиоцезия может быть связана и с некоторыми фракциями практически нерастворимых гуминовых кислот и их органо-минеральных комплексов.

Что касается стронция-90, то по сравнению с радиоцезием для него характерно более высокое содержание в водорастворимой (до 11 %) и обменной (до 98 %) формах. Наблюдается корреляция между содержанием гумуса, емкостью поглощения почвенного комплекса и долей стронция-90 в обменном состоянии. Это свидетельствует о сравнительно более высокой миграционной способности стронция-90. Характерно, что доля стронция-90 в обменном состоянии возрастает по мере удаления от места аварии на ЧАЭС, в то время, как содержание этого РН в фиксированном состоянии, наоборот, существенно убывает.

Спектральный состав активности проб почв, отобранных по профилю в послеаварийные годы, свидетельствует о том, что заметного фракционирования РН топливных выпадений по мере заглубления не наблюдается, хотя общая активность уменьшается с глубиной на 3 порядка, подчиняясь при этом логнормальной или близкой к



ней зависимости. Поскольку различные радионуклиды, водорастворимые формы которых ассоциируются со своими изотопными и неизотопными носителями, существенно различаются в химическом отношении, а, следовательно, и адсорбционными свойствами, их миграция в водорастворимом состоянии должна была бы привести к обогащению нижних горизонтов почвы наиболее подвижными в данных условиях радионуклидами.

Отсутствие существенного фракционирования РН в процессе вертикальной миграции через толщу почвы указывает на преимущественное перемещение активности в виде твердой фазы (лессиваж). Частицы размером 0,5 - 20 мкм способны перемещаться в почве с током свободной влаги по типу механического переноса, а частицы меньшего размера - совместно с движением пленочной влаги. Некоторое фракционирование РН проявляется лишь для почв "дальней" зоны, загрязненных преимущественно конденсационными аэрозольными радиоактивными выпадениями, и в нижних (до 10 см) слоях почвы.

Слабое проявление эффекта фракционирования РН в процессе их нисходящей вертикальной миграции в почвах является весьма многозначительным обстоятельством. С одной стороны, это может свидетельствовать о том, что частицы микронного размера радиоактивных выпадений не претерпевают в течение длительного времени под влиянием почвенных растворов существенного изменения своего радионуклидного состава. С другой стороны, к такому же эффекту может привести "разгрузка" из горячих частиц осколочных и трансурановых радионуклидов с последующей "пересадкой" последних на наиболее высокодисперсную составляющую часть почвы и образованием псевдо-радиокolloидов. Размеры мицелл псевдо-радиокolloидов составляют десятки-сотни нанометров и определяются степенью дисперсности частиц-носителей.

Химическая форма радионуклида, в виде которой он адсорбируется на коллоидных носителях, зависит от состава раствора. Та-

кими формами в водном растворе могут быть как гидратированные ионы  $[Me(H_2O)_n]^{+}$ , так и сложные продукты гидролиза - одноядерные  $[Me(OH)_n]^{(Z-n)+}$  или многоядерные  $[Me_p(OH)_n]^{(Zp-n)+}$ . Возможность образования псевдо-радионуклидов с участием полиядерных гидролизных форм в крайне разбавленных растворах мало вероятно. Это обусловлено тем, что скорость процесса полимеризации, как правило, значительно меньше скорости адсорбции многоядерных комплексов.

Устойчивость псевдо-радиокolloидов определяется, с одной стороны, адсорбируемой формой и химической природой радионуклида, с другой стороны, зарядом и адсорбционной емкостью частиц-носителей.

Процессы радиокolloидообразования прежде всего зависят от химической природы радиоактивного элемента. Так, для щелочных металлов (в том числе и радиоцезия), находящихся в растворе в микроконцентрации, наиболее характерно ионное состояние  $[Me(H_2O)_n]^{+}$ . В присутствии значительных количеств носителей возможно образование ими псевдокolloидов, причем это состояние обратимо и легко может переходить в ионное в присутствии электролитов.

Псевдокolloидное состояние микроколичеств щелочно-земельных элементов (в том числе стронция-90) проявляется в водных растворах при достаточно больших значениях pH и в тем большей степени, чем ярче выражена сорбционная способность данного элемента по отношению к адсорбенту.

Радионуклиды III - VIII групп периодической системы (в том числе иттрий-90, церий-106, рутений-106, TУЭ и др.) проявляют значительную склонность к гидролизу и потому могут находиться в водных растворах как в виде ионов, так и в виде коллоидных систем различной природы и различной степени дисперсности.

Другим фактором, влияющим на процесс радиокolloидообразова-



ния, является состав жидкой фазы. Изменение ее состава приводит к изменению химической формы РН, а также к изменению степени дисперсности и знака заряда коллоидных частиц. Наиболее важными характеристиками состава водной фазы являются рН, природа и концентрация присутствующих в растворе посторонних электролитов и частиц взвеси. В отношении влияния электролитов необходимо иметь в виду комплексообразующее действие анионов и конкурирующее действие катионов, а также их влияние на строение двойного электрического слоя взвешенных частиц.

Возможность образования радиоколлоидов и их природу в значительной степени определяет концентрация ионов водорода в растворе. Кроме того, рН раствора влияет на скорость образования псевдо-радиоколлоидов, поскольку скорость установления адсорбционного равновесия для гидратированных ионов, как правило, значительно больше, чем для многоядерных гидроксокомплексов.

На процессы радиоколлоидообразования влияет также возраст раствора, что связано с медленным достижением равновесий реакций гидролиза, изменением во времени заряда коллоидных частиц и степени их дисперсности.

Определенное влияние на устойчивость радиоколлоидных систем может оказывать радиоактивное излучение. Под действием радиоактивного излучения наблюдается коагуляция положительно заряженных коллоидов и стабилизация отрицательно заряженных.

Для радиоактивных элементов, существующих в форме радиоколлоидов, характерно аномальное поведение в различных физико-химических процессах. Поэтому очень важно установить, в каком состоянии находится изучаемый радионуклид в исследуемой системе.

Существует две группы методов исследования радиоколлоидов: прямые и косвенные. Прямые методы позволяют установить факт радиоколлоидообразования и оценить степень дисперсности коллоидных частиц. Эти методы включают обычные методы коллоидной химии:

диализ, ультрафильтрацию, центрифугирование и ультрацентрифугирование, диффузию, электромиграцию в электрическом поле, а также метод радиографии.

Косвенные методы исследования радиоколлоидов основаны на неодинаковом поведении ионов и молекул, с одной стороны, и коллоидных частиц - с другой, в различных физико-химических процессах. К этим методам относятся методы адсорбции, электрохимические методы, методы изотопного и ионного обмена и др. Комплексное

использование указанных методов в сочетании с радиохимическими, радио- и спектрометрическими методами дает возможность организовать мониторинг окружающей среды, как систему слежения и контроля за ее радиационным состоянием с целью прогноза путей и объема поступления и выхода радионуклидов из геосистем.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За пять с лишним лет, прошедших с момента аварии на Чернобыльской АЭС, был осуществлен комплекс широкомасштабных технических мероприятий по ограничению и ликвидации ее последствий. За это же время большинство радионуклидов чернобыльского выброса подверглось естественному распаду. Несмотря на продолжающееся улучшение экологической ситуации, наличие долгоживущих радионуклидов (стронция-90, цезия-137, изотопов урана, плутония и трансплутониевых элементов) в природной среде обуславливает существование зон отчуждения, непригодных для постоянного проживания людей и ограниченно пригодных для осуществления хозяйственной деятельности в ближайшие десятилетия.

Кроме того, сохраняется опасность самопроизвольного распространения (миграции) радионуклидов в верхних слоях земной коры и на ее поверхности в латеральном и вертикальном направлении



вследствие механического перемещения "горячих" частиц, физико-химического и биохимического преобразования форм радиоактивных выпадений под влиянием атмосферы, растительности и живых организмов. Миграция радионуклидов в окружающей среде может приводить к отчуждению новых территорий и радиоактивному загрязнению подземных и поверхностных вод.

Этим объясняется участие многих научных коллективов в изучении и прогнозировании трансформации радиоактивных выпадений и миграции радионуклидов аварийного выброса на ЧАЭС. Как следует из накопленного экспериментального материала, до настоящего времени топливные выпадения не претерпели существенного перераспределения в природной среде - ни в результате поверхностного смыва или ветрового переноса, ни в результате миграции по профилю почв. Однако было бы преждевременным утверждать, что уже достигнуто однозначное понимание поведения радионуклидов в природных средах, достаточное для получения надежных прогнозов радиэкологической обстановки в зоне отчуждения и за ее пределами.

Такое положение может быть оправдано беспрецедентным характером чернобыльской катастрофы и оно может быть улучшено благодаря организации регионального и локального радиационного мониторинга - как комплекса систематических натурных и лабораторных радиохимических и радиоспектрометрических исследований формирования и динамики перераспределения радионуклидов в объектах природной среды ( в атмосфере, почвах, водах, биотеносах ). Прогрессу в этом направлении будет способствовать более широкое привлечение методов и концепций физической и коллоидной химии, открывающих перспективы понимания механизмов миграционных процессов на молекулярном уровне и ведущих к обоснованным радиэкологическим прогнозам.

Пытаясь обобщить часть полученных к настоящему времени результатов, авторы настоящего обзора отчетливо представляли, что

по мере накопления новых данных появится возможность и необходимость их обобщения на более высоком уровне понимания и прогнозирования миграции радионуклидов в природных средах. Авторы предлагают реализовать такую возможность в последующих обзорах.



ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
1. Миграционная способность долгоживущих радионуклидов в природной среде .....	6
2. Сорбционное и химическое формообразование радионуклидов в природной среде .....	19
Заключение .....	41

Подписано к печати 3.03.92г.

Формат 60x84/16. Усл. печ. л. - 2,5 Уч. изд. л. - 1,8

Тип. КВБМУ

Зак. 44-92г.