

УДК 556.314: (528.88+528.92):004.93

О. Шевченко, д-р геол. наук, ст. наук. співроб., проф.,
E-mail: shevch62@gmail.com
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, Київ, 03022, Україна
В. Долін, д-р геол. наук, проф., гол. наук. співроб.,
E-mail: vdolin@ukr.net
ДУ "Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України"
пр. Акад. Палладіна, 34-а, Київ, 03680, Україна

САМООЧИЩЕННЯ ПІДЗЕМНИХ ВОД ВІД ⁹⁰Sr НА ФОНОВИХ ДІЛЯНКАХ ТА ПРИ ШТУЧНОМУ ЗАБРУДНЕННІ

(Рекомендовано членом редакційної колегії д-ром геол. наук, проф. О.Є. Кошляковим)

Головним завданням даної статті було довести значимість процесів самоочищення підземних вод за рахунок водообміну та сорбції, визначити показники самоочищення ґрунтових вод від ⁹⁰Sr в умовах лише поверхневого забруднення (фонові ділянки) та при безпосередньому штучному забрудненні водоносного горизонту через свердловину. Для аналізу даних моніторингових спостережень обґрунтовано коректність застосування кінетичних залежностей I порядку (для незворотного процесу). Розглянуто процеси самоочищення підземних вод від радіоактивного забруднення: сорбцію, як функцію дисперсності водомісткого середовища, розсіювання внаслідок водообміну, розбавлення концентрації (розчинення) радіонукліду у виділеному об'ємі, фізичний розпад. Доведено доцільність представлення самоочищення як складової захищеності або вразливості підземних вод. Проаналізовано дані щодо вмісту ⁹⁰Sr у підземних водах фонових ділянок, зон впливу поховань радіоактивних відходів, області живлення від стаєу-охолоджувача ЧАЕС, плям первинного радіоактивного забруднення, ореолів вторинного забруднення внаслідок буріння свердловин. Визначено константи швидкості самоочищення підземних вод від ⁹⁰Sr для неусталеного (швидкого) та усталеного (повільного) процесу. Встановлено, що період напівочищення не перевищує 0,5 року, константа швидкості неусталеного процесу на два порядки, а усталеного – на порядок, перевищує величину константи розпаду. Визначено показники самоочищення підземних вод від ⁹⁰Sr внаслідок водообміну та геохімічних процесів іммобілізації. Рівновага процесів сорбції-десорбції у водонасиченій зоні цілком залежить від швидкості водообміну та концентрації радіонукліду у воді вище за потоком, тобто від градієнтів концентрації.

Ключові слова: підземні води, радіоактивне забруднення, самоочищення, константа швидкості, період напівочищення.

Вступ (постановка проблеми та теоретичні положення). У сучасній практиці водокористування та гідрогеоекологічних досліджень почастишали випадки техногенного забруднення захищених експлуатаційних водоносних горизонтів. Очевидно, геологічна захищеність не завжди забезпечує збереження якісного складу підземних вод, у зв'язку із чим більш надійним показником перспективного використання водоносного горизонту може виявитись здатність вод до самоочищення.

Під самоочищенням підземних вод від техногенних радіонуклідів будемо розуміти відновлення притаманного водоносному горизонту гідрохімічного режиму, в тому числі, регіонального фонового вмісту радіонуклідів на доаварійному рівні, без застосування спеціальних заходів дезактивації, а виключно за рахунок природного розпаду та процесів масообміну в геологічному середовищі. Зауважимо, що самоочищення не є повністю тотальним поняттям автореабілітації (Іванов та ін., 2001), яке здебільшого застосовується до ландшафтів або систем із взаємозалежними компонентами. Автореабілітація підземних вод, як складової ландшафту, включає також відновлення рівневого режиму водоносного горизонту, що, для території Полісся з близько розташованими до поверхні ґрунтовими водами, може позначатись на ґрунтоутворчих та ландшафтовідновних процесах.

Самоочищення підземних вод від радіонуклідів переважно визначається трьома процесами: 1) сорбцією, величину якої можна визначити за ізотермами сорбції (у т. ч. через коефіцієнт розподілу) або як функцію дисперсності водомісткого середовища (породи), вмісту в ньому органічної речовини, колоїдних та глинистих частинок тощо; 2) розсіюванням завдяки водообміну (живленню) з "чистими" водами, що описується моделями заміщення чи розбавлення концентрації радіонукліду у виділеному об'ємі; 3) природним фізичним розпадом радіонуклідів. Останній є єдиним процесом, що веде до вилучення радіоактивного ізотопу з навколишнього середовища. У залежності від гідрогеологічних умов та складу водомісткого середовища буде домінувати один з перших двох процесів.

Літологічний склад, фізико-хімічні та водно-фізичні властивості водомістких порід, впливають як на самоочищення, так і на вразливість підземних вод (Vrba and Zaporozec, 1994) до забруднення. І хоча остаточний результат самоочищення однозначний – зменшення концентрації забруднювача, виділяється два види цього процесу за характером протікання та поточним впливом на середовище: 1) самоочищення, як складова захищеності – відбувається у водомістких породах, що мають високу сорбційну ємність по відношенню до мігранта; 2) самоочищення як складова вразливості (відбувається переважно за рахунок конвективного перенесення, дисперсії та дифузії), – сприяє швидкому поширенню забруднювача у водоносному горизонті, хоча при цьому в точці початкового разового забруднення концентрація полутанта зменшується.

Під захищеністю підземних вод від радіоактивного забруднення звичайно розуміють сукупність низки чинників, які запобігають або істотно обмежують надходження радіонуклідів у підземні води, не допускаючи перевищення фонових концентрацій радіонукліду в природних умовах (Зекцер, 2007). У разі, коли за усіма природними ознаками (Гольдберг, 1984) добре геологічно та гідродинамічно захищений водоносний горизонт був забруднений штучно, – під час буріння або внесення забруднення через уже облаштовану свердловину, швидкість самоочищення виступає єдиним показником "внутрішньої" захищеності. Звідси випливає, що самоочищення підземних вод відбувається лише тоді, коли швидкість вилучення радіонуклідів із певного одиничного об'єму рідкої фази водомісткого середовища перевищує швидкість їхнього надходження у цей об'єм. Останнє може відбуватись як унаслідок притоку забрудненого розчину від джерела забруднення, так і шляхом десорбції із твердої фази в межах даного об'єму.

Як мірило або критерій самоочищення підземних вод для обох випадків доцільно використовувати проміжок часу, протягом якого в даній точці спостережень відбувалося стійке зменшення концентрації забруднювача

до фонових величин. Тут, за аналогією з періодом напіврозпаду, доцільно використовувати *період напівочищення*, тобто двократного зменшення питомої концентрації радіонукліда у воді підземного горизонту. І лише для першої складової (захищеності) витримується умова, що при цьому не відбулось помітного збільшення концентрації на деякій відстані від точки спостережень (за потоком підземних вод). В окремих випадках, – при домінуванні сорбційних процесів за незначного живлення більш чистими водами, у якості одиниці вимірювання доцільно використати *відстань (дистанцію)*, яку пройшов фільтраційний потік від точки забруднення до точки спостережень, де зафіксовано фонову концентрацію забруднюючої речовини. Таким чином самоочищення, як гідрогеохімічний процес, може бути кількісно оцінене навіть без точних відомостей про сорбційні здатності водомістких порід та/або наявність геохімічних бар'єрів. У випадку, коли самоочищення підземних вод не відбувається, слід казати про *низькі захисні властивості водомісткого геологічного середовища* або про *високу його вразливість*. У першому наближенні їх можна оцінити за *швидкістю* поширення фронту забруднення за потоком ґрунтових (або міжпластових) вод. Якщо фільтрація відбувається через промиті крупнозернисті піски, то фактор затримки (Пашковський, 2002; Рогачевська, 2002) буде незначним і швидкість переміщення радіонукліду (наприклад ^{90}Sr) наблизитиметься до дійсної швидкості потоку ґрунтових вод. Враховуючи низькі значення факторів затримки розчинних форм ^{90}Sr на надзаплавних терасах та піщаних плато в Чорнобильській зоні відчуження, можна передбачити низькі темпи самоочищення та високу ступінь вразливості першого від поверхні водоносного горизонту. Проте, відповідно до наших розрахунків для двох спостережних свердловин на правобережній заплаві р. Прип'ять, швидкість лінійного перенесення ^{90}Sr не перевищує 3,7 м/рік, за швидкості латерального потоку 20 м/рік і градієнті 0,002. Це відповідає фактору затримки 5,4. За іншими даними (Купний, 1999), швидкість перенесення ^{90}Sr потоком ґрунтових вод у подібних умовах у 10 разів менша за швидкість фільтрації (відповідно 3–5 і 30–50 м/рік). Швидкість міграції ^{137}Cs із ґрунтовим потоком істотно нижча.

Процеси сорбції визначаються внутрішніми властивостями системи, передусім, гранулометричним та мінералогічним складом водомістких порід. *Водообмін* істотною мірою залежить від зовнішніх та граничних умов. Прогнозування заміщення забруднених вод (з концентрацією C_{max}) чистими ($C_{t,\omega}$) можна виконати за спрощеною схемою *поршньового витіснення* (1), або за *дифузійною* (для зон дуже уповільненого водообміну) чи за *одномірною конвективно-дифузійною* моделлю (2), що вирішується за скінченно-різницевою схемою (Мироненко, 1988).

$$C_{t,\omega} = C_{\text{max}} e^{-\frac{\omega \cdot t}{m \cdot n}} \quad (1)$$

де ω – інтенсивність надходження чистих вод, м/добу; t – час руху фронту поршньового витіснення до розрахункової точки, діб; m , – потужність (м); n – пористість водоносного пласта;
або:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} = n_e \frac{\partial C}{\partial t} \quad (2)$$

де D – ефективний коефіцієнт дифузії або гідродисперсії, м²/добу; C – концентрація радіонукліда (кБк/м³), яка

за тривалого часу розсіювання (t) включає складову фізичного розпаду; v – швидкість конвективного перенесення, м/добу; n_e – ефективна пористість.

Самоочищення в результаті *змішування* забруднених вод із чистими також можна описати простим рівнянням балансу маси:

$$C_{\text{зм}} = \frac{C_{\omega} \cdot \Omega + C_z \cdot Q}{\Omega + Q} \quad (3)$$

де $C_{\text{зм}}$ – концентрація радіонукліду після змішування об'єму чистої води Ω та забрудненої Q (м³), з відповідними концентраціями радіонукліда C_{ω} і C_z (кБк/м³).

Більшість параметрів у наведених моделях точно визначити або підібрати доволі складно, тому, на нашу думку, більш точного описання процесу самоочищення можна досягти *використовуючи дані радіоекологічного моніторингу*. Отримана *емпірична модель* буде більш коректною так само, як, наприклад, фільтраційні параметри, отримані шляхом проведення дослідно-фільтраційних робіт у порівнянні із параметрами підібраними для аналітичної моделі за аналогією. Для виділення впливу водообміну на самоочищення можна скористатись даними спостережень у середовищі нейтрального до поллютанта. Наприклад, для ^{90}Sr таким середовищем можна приймати середньо- та крупнозернисті кварцові піски. Оскільки швидкість фізичного розпаду є сталою в часі, константу розпаду можна використати у якості критерію для оцінки та порівняння швидкості самоочищення за рахунок інших процесів за різних умов. За умов відсутності або послаблення постійно діючого джерела забруднення, інтенсивність самоочищення підземних вод унаслідок сорбції та водообміну завжди буде більшою за швидкість фізичного розпаду радіонукліду.

У межах найменш забруднених і порушених техногенезом територій Чорнобильської зони відчуження (ЧЗВ) об'ємні активності ^{90}Sr в ґрунтових водах до 2011–2013 рр. стабілізувались на рівнях 0,03–0,1 Бк/дм³ (хоча на початку спостережень (1991–1997 рр.) становили 0,6–4,4 Бк/дм³). Середній фоновий вміст ^{90}Sr ближче до проммайданика ЧАЕС – 0,4–1,1 Бк/дм³ (табл. 1). Більш забруднені ґрунтові води з вмістом ^{90}Sr до 50 Бк/дм³ та більше, у різний час були приурочені до: а) зон впливу пунктів поховання радіоактивних відходів (ПТЛРВ та ППРВ); б) областей живлення ґрунтових вод від ставу-охолоджувача ЧАЕС (після спуску ставу їхня площа суттєво скоротилась); в) плям значного первинного радіоактивного забруднення, де існує підпір ґрунтових вод від техногенних споруд або природно високий рівень ґрунтових вод (у т.ч. окремі западинні форми рельєфу); г) ореолів забруднення підземних вод, які виникли у результаті буріння свердловин після 1986 р. (Bublias' et al., 1999, Шевченко і др., 2005). Очевидно, що найкращі умови для оцінки темпів самоочищення наявні в останньому випадку – при разовому забрудненні ізольованого водоносного горизонту та на фонових ділянках, за наявності даних про початкове забруднення.

Максимальний вміст радіонуклідів у ґрунтових водах залишається на сьогодні в районах старої Будбази, Янівського затону, Семиходського затону (ПТЛРВ "Піщане плато") та оз. Азбучин, де об'ємна активність ^{90}Sr в 2011 р. досягала відповідно 200; 33; 87 та 65 кБк/м³, вміст ^{137}Cs – 1,1; 0,22; 0,04 та 0,4 кБк/м³. Максимальний вміст ^{90}Sr зафіксовано у воді свердловини № 2А дослідного куща (район оз. Азбучин) – 65 кБк/м³ та свердловини К-7 (р-н Янівського затону) – 87 кБк/м³.

Таблиця 1

Об'ємна активність радіонуклідів у пробах підземних вод регіональної мережі контролюю-спостережних свердловин (КСС) за межами ПТЛРВ у 2011–2015 рр., Бк/дм³

№ КСС	Радіонукліди					
	¹³⁷ Cs			⁹⁰ Sr		
	мінімум	середнє	максимальне	мінімум	середнє	максимальне
Район с. Чистоголівка						
175/2	0,0051	0,109	0,5	0,13	0,78	5,2
175A/2	0,0023	0,032	0,14	0,044	0,604	2,5
Режимна мережа Прип'ятського водозабору						
156/Q ₁	0,0026	0,021	0,099	0,094	0,682	1,8
185/Q ₁	0,0062	0,031	0,14	0,075	0,491	3,9
506	0,0021	0,008	0,027	0,034	0,51	4,3
508	0,016	0,042	0,12	0,11	1,115	5,3
511	0,0023	0,079	0,36	0,048	0,778	4,5
Територія "нового" польдеру на Красненській заплаві (свердловини, для яких у цій роботі оцінено темпи самоочищення)						
201-1	0,01	0,03	0,05	0,11	0,39	1,1
201/1	0,01	0,03	0,09	0,14	0,28	0,53
203-1	0,02	0,05	0,08	0,06	0,43	1,1
206-1	0,01	0,01	0,02	0,17	0,35	0,59

Результати досліджень. Для кількісної оцінки процесів самоочищення ґрунтових вод на фонових ділянках було обрано моніторингові свердловини на надзаплавній терасі р. Прип'ять та на вододілі, для яких не спостерігаються ознаки значного первинного забруднення. Динаміка вмісту ⁹⁰Sr в ґрунтових водах (C_t) добре апроксимується (R² 0,8–0,9) експоненційними залежностями виду (рис. 1):

$$C_t = ae^{-k_1t} + be^{-k_2t}, \quad (4)$$

де a і b – частки активності ⁹⁰Sr у підземних водах свердловин, самоочищення яких відбувається з константами швидкості k₁ та k₂ відповідно. Тут процеси самоочищення (сорбція, розбавлення (розчинення), радіоактивний розпад (див. вступ) розглядаються з позицій хімічної

кінетики для незворотного процесу. Відповідно до теорії сольватації Д.І. Менделєєва (1887 р.) розчинення є хімічним процесом взаємодії молекул речовини, яка розчиняється, з молекулами розчинника, що визначає правомірність такого підходу. Використовуючи як критерій швидкості самоочищення константу розпаду:

$$\lambda = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}}; \quad (5)$$

$$\lambda_{90Sr} = 0.0241 \text{ рік}^{-1}$$

порівняємо параметри рівнянь, що описують динаміку вмісту ⁹⁰Sr у ґрунтових водах (табл. 2).

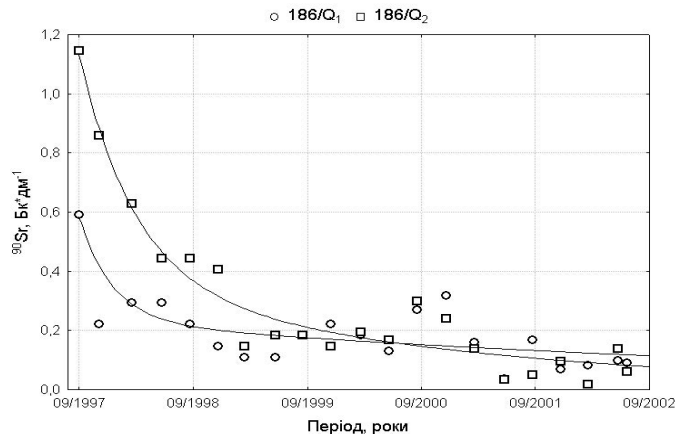


Рис. 1. Динаміка об'ємної активності ⁹⁰Sr у підземних водах на фонових ділянках: у свердловині 186/Q₁ (фільтр у діапазоні глибин 3,7-6,7 м); у свердловині 186/Q₂ (фільтр 17,7-19,1 м)

Таблиця 2

Параметри рівняння (4), що описує динаміку вмісту ⁹⁰Sr в ґрунтових водах фонових ділянок

Свердловина	Фільтр, h, м	a, %	b, %	k ₁ , рік ⁻¹	k ₂ , рік ⁻¹	$\frac{k_1}{\lambda}$	$\frac{k_2}{\lambda}$
186/Q ₁	3.7–6.7	60.2	38.8	3.452	0.141	143	5.86
186/Q ₂	17.7–19.1	67.2	32.8	2.066	0.372	85.8	15.5

Період напівочищення підземних вод від ⁹⁰Sr становить близько 0,5 року, що в 60 разів перевищує фізичний розпад радіонукліда. Причому понад 60% радіонукліда виводиться унаслідок "швидкого" процесу (неусталений режим) протягом близько 1 року, швидкість якого на два порядки (у 86–143) рази перевищує швидкість фізичного розпаду. Очищення підземних вод від решти (30–40%) радіонукліда відбувається істотно (на порядок) повільніше; константа швидкості цього процесу перевищує константу розпаду в 6–15 разів (табл. 2). Тобто темпи самоочищення

підземних вод на фоновій ділянці унаслідок усталеного процесу в 6–15 разів вищі за темпи зменшення активності лише за рахунок розпаду (Шевченко і др., 2006).

Експоненційні тренди за фактичними даними зміни активності описують інтенсивність сумарної дії процесів природного розпаду, розбавлення (розчинення) у результаті водообміну, дифузії (конвективної дифузії) і сорбції на водомістких породах. Тобто встановлення рівноважної концентрації C_t на час t у деякому об'ємі води навколо свердловини можна описати рівнянням:

$$C_t = (C_{\max} - \Delta C(x, y, z, t) - GC_p) \cdot e^{-\lambda t}, \quad (6)$$

де $G = K_{\text{сорб}} - K_{\text{дес}}$.

Тут C_{\max} – максимальна об'ємна активність радіонукліда, зафіксована у водоносному горизонті на початку спостережень (можливо штучно внесена активність); $C_{\max}e^{-\lambda t}$ – складова балансу активності, яка описує її зменшення внаслідок природного розпаду радіонукліду; C_t – об'ємна активність у заданий час t ; $\Delta C(x, y, z, t)$ – концентрація утворена за рахунок розбавлення та просторової (у координатах x, y, z) гідродисперсії за час t ; C_p – частина початкової об'ємної радіоактивності ^{90}Sr у поровому розчині водомістких порід, яка перейшла у фіксований стан завдяки позитивному градієнту сорбції-десорбції G ; $K_{\text{сорб}}$ і $K_{\text{дес}}$ – безрозмірні коефіцієнти сорбції і десорбції (Ситников, 2003).

Тривалий період відносно повного розпаду ^{137}Cs і ^{90}Sr (більше 300 років) визначає порівняно невеликий його внесок у процес самоочищення забруднених територій. Ураховуючи те, що процеси сорбції та десорбції в зоні повного насичення рівноважні (Ситников, 2001), можна припустити, що самоочищення вод у цих свердловинах відбувається переважно в результаті водообміну

й дифузії. У верхніх шарах геологічного середовища внесок дифузії в перерозподіл радіонуклідів значно поступається гідралічному або конвективному перенесенню.

Причиною масообміну, яка призводить до самоочищення вод може бути не обов'язково водообмін, пов'язаний із механічною формою руху розчиненої речовини. Теплова, молекулярна, атомна та інші форми руху також обумовлюють зміну концентрацій радіонуклідів (Ситников, 2003).

Дія процесів поглинання і затримки радіонуклідів твердою фазою (сукупність процесів кольматації, адсорбції і абсорбції) у зонах непостійного насичення проявляється на прикладі захисних піщаних дамб. Самі по собі намівні піски мають слабкі бар'єрні здатності по відношенню до ^{90}Sr , але при латеральній фільтрації забруднених поверхневих вод з високим вмістом завислих частинок (1–2 г/дм³) створюються умови типового повільного піщаного фільтра (Кузнецов і др., 1974). Мулистий прошарок або активний мул, що утворився на глибині 8–16 см, утримує до 90% загальної активності, розподіленої в породі дамби. Вода, що пройшла через такі фільтри, втрачає від 65 до 99% об'ємної активності ^{90}Sr . Дане явище характерне для намотої у 1992 р. дамби на лівому березі р. Прип'ять (рис. 2).

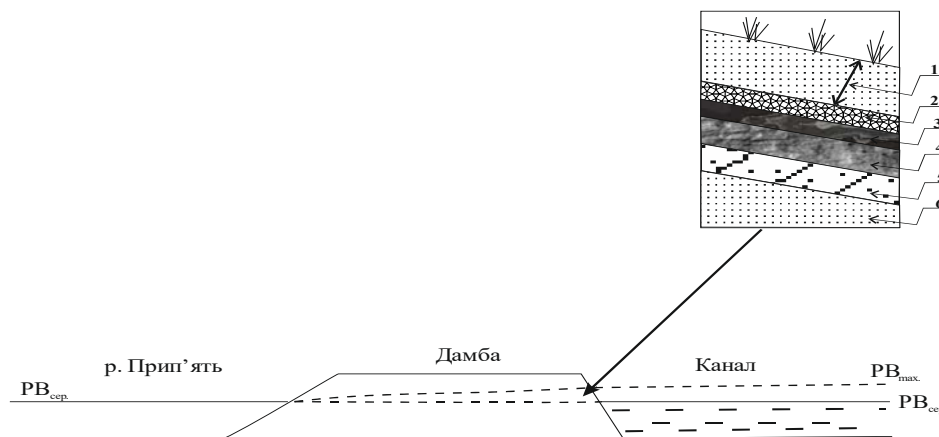


Рис. 2. Вертикальний ґрунтовий розріз у зоні коливання рівня на внутрішньому (зі сторони польдера) у косі нової лівобережної дамби в зоні відчуження:

- 1 – пісок крупно- та середньозернистий промитий з корінням трави (0–6 см);
- 2 – перехідний слабогумусований шар середньозернистого піску (6–8 см);
- 3 – гумусований, замулений прошарок (8–10 см);
- 4 – гумусований, слабозамулений шар (10–13 см);
- 5 – слабогумусований середньозернистий пісок (13–16 см);
- 6 – дуже слабогумусований пісок середньо- та крупнозернистий

У листопаді 1991 р. тут було пробурено низку свердловин глибиною 10–30 м з недотриманням спеціальних вимог до буріння на забруднених територіях. Початково зафіксовані концентрації ^{90}Sr у воді цих свердловин становили від 4,4 до 32 Бк/дм³, що помітно вище, ніж на фоні ділянках. Якщо взяти до уваги, що в морозний період року (із листопада до кінця лютого – середини березня), за рахунок промерзання ґрунту до глибини 40–50 см, не відбувається низхідне надходження ^{90}Sr на рівень локально забрудненого водоносного горизонту, тобто на процеси самоочищення не накладаються процеси вторинного забруднення, то за спостереженнями цього періоду можна встановити дійсну максимальну швидкість самоочищення підземних вод. Справедливість цих міркувань підкріплюється екстремумами високих концентрацій ^{90}Sr на фоні ділянках лише у літній період (див. рис. 1) та відомими результатами режимних спостережень (Коноплянцев і Семенов, 1979). Проморожена зона аерації створює екран, який протидіє прямому впливу на водоносний горизонт активних метеорологічних чинників, отже перенесення ^{90}Sr інфільтраційними потоками практично припиняється. У зв'язку із припиненням живлення, початок промерзання зони аерації збігається із початком осінньо-зимового зниження рівня ґрунтових вод або дещо випе-

реджає його (Коноплянцев і Семенов, 1979). Середньобаторічне значення дати настання стійких від'ємних температур в зоні Полісся припадає на 9 листопада.

Динаміка зимових концентрацій ^{90}Sr у воді водоносного горизонту четвертинних відкладів з високою достовірністю ($R^2 = 0.98$) описується двоекспоненційною залежністю виду (крива 1 на рис. 3):

$$C_t = ae^{-kt} + be^{-\lambda t}, \quad (7)$$

де C_t – об'ємна концентрація радіонукліда у воді (Бк/дм³) на час t , років (за нульову точку прийнято 1992 рік, яка відповідає початку систематичних спостережень після значного разового забруднення підземних вод); a – концентрація ^{90}Sr взимку 1992 р.; k – константа швидкості самоочищення, рік⁻¹; λ – константа радіоактивного розпаду ^{90}Sr (0,0241 рік⁻¹); b – частка радіонукліда (в одиницях концентрації), яка вилучається за рахунок радіоактивного розпаду.

Такий підхід до аналізу радіогеохімічних даних з позицій кінетики геохімічних процесів було розроблено в роботах (Бондаренко і др., 2014; Долін та ін., 2004). Величина константи швидкості самоочищення вод четвертинних відкладів становить 2,48 рік⁻¹, що на два порядки перевищує темпи радіоактивного розпаду, а частка ра-

діоактивного розпаду в процесах самоочищення підземних вод у відкладах четвертинного віку не перевищує 5%. Темпи самоочищення агроєкосистем від ^{90}Sr у 3,5 раза перевищують швидкість його розпаду, від ^{137}Cs – у 10 разів, а зниження річних доз опромінення сільського населення України цезієм-137 на забруднених територіях відбувається усередині швидше, ніж його розпад (Соботович і Долин, 2000).

Різниця між кількістю радіонукліду, яка не розпалася (динаміку фізичного розпаду показано на рис. 3 суцільною лінією), та фактично вимірною об'ємною концентрацією в зимовий період (графік 1) характеризує обсяги самоочищення унаслідок водообміну (розбавлення "чистими" підземними водами) та геохімічних процесів (мобілізації, іммобілізації та ремобілізації радіонукліду в геологічному середовищі (Бондаренко і др., 2014)) та описується кривою (графік 2):

$$\Delta C = ae^{-\lambda t} (1 - e^{-kt}) \quad (8)$$

Величина константи швидкості самоочищення становить $2,52 \text{ рік}^{-1}$, що в межах 1,6% співпадає з величиною знайденою для результатів прямих вимірювань. Після 1994 р. крива виположується та практично паралельна кривій розпаду. Тобто темпи самоочищення вдвічі перевищують темпи фізичного розпаду, що збігається з даними Г.М. Бондаренка, отриманими для ґрунтів на водозборах (Бондаренко і др., 2014).

Як і будь-який кінетичний процес, швидкість якого змінюється з часом до рівноважного стану, самоочи-

щення є процесом неусталеним, оскільки описується нелінійними експоненціальними трендами. Головним параметром цих залежностей є константа швидкості, яка визначає форму кривої. Чим більша абсолютна величина константи, тим крутіша крива, тим інтенсивніше змінюється швидкість процесу, тим швидше досягається стан рівноваги (усталений режим). При цьому швидкість процесу визначається тангенсом кута перетину дотичної до експоненціальної кривої в кожній точці з віссю абсцис.

Висока інтенсивність самоочищення відразу після забруднення (криві 4, 5 рис. 1, крива 1 рис. 3) визначається істотно більшим градієнтом концентрації та, відповідно, більшою швидкістю дифузії (згідно із законом Фіка), а також переважанням сорбції на водовмісних породах над десорбцією. Звідси очевидно, що коли градієнт концентрації дорівнюватиме одиниці і в системі досягається більш-менш стійка рівновага, самоочищення за рахунок водообміну (розчинення) та сорбції практично не відбувається. У цей період визначальним процесом самоочищення є фізичний розпад радіонукліду. Цей стан, коли концентрація радіонукліду зменшується лише за рахунок природного розпаду, у термінах хімічної кінетики відповідає стану рівноваги, назовемо фоновим. Етап фонових концентрацій в ізольованих пластах виділяється на графіках після стабілізації концентрацій та максимального зближення трендів по різних свердловинах на даний водоносний горизонт в одному водозбірному басейні. Для водоносного горизонту в четвертинних відкладах в м. Прип'ять (район заводу "Юпітер") (рис. 1) такий етап очевидно почався приблизно з 1.04.2001 р.

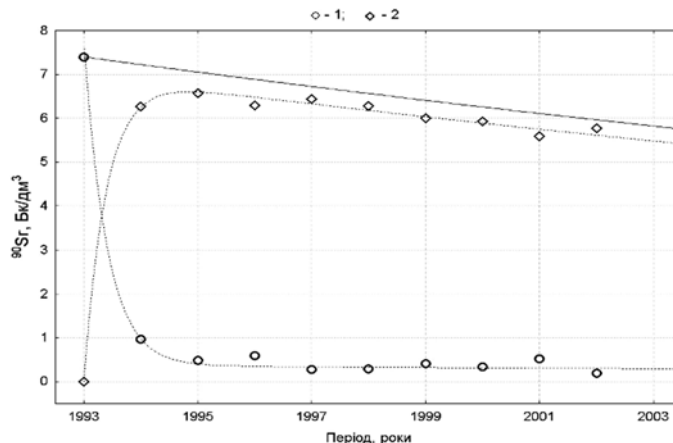


Рис. 3. Динаміка фактичних концентрацій ^{90}Sr у підземних водах у зимовий період (1), їхнє зниження за рахунок розпаду (суцільна лінія) та самоочищення за рахунок водообміну і адсорбції (2)

Отже, як і всі неусталені процеси, що описуються диференціальними рівняннями типу (8), інтенсивність самоочищення слід розраховувати за скінченно-різницевиими рівняннями по часовій координаті. Розбити криві самоочищення на часові відрізки доцільно саме до початку стабілізації концентрацій ^{90}Sr , тобто до початку квазіусталеного або усталеного режиму.

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \lambda C = n_a \frac{\partial C}{\partial t} + n_a \frac{\partial N}{\partial t} \quad (9)$$

де n_a – активна пористість; ∂N – зміни вмісту адсорбованого водомісткими породами радіонукліду; λ – постійна розпаду радіонукліду (рівняння 5); інші параметри ті ж самі, що й у рівнянні (2).

Якщо не враховувати кольтатацію фільтрів, то сорбційні (іммобілізаційні) процеси в алювіальних пісках відіграють незначну роль у самоочищенні підземних вод, хіба що відразу після штучного забруднення. Надходження нових порцій чистої води до забрудненого об'єму водомістких порід призводить до порушення сорбційної

рівноваги і десорбції радіонуклідів. ^{90}Sr швидко виноситься або розсіюється в насиченій зоні (швидкість латерального фільтраційного потоку сягає 20–50 м на рік). Отже, рівновага процесів сорбції-десорбції у водонасиченій зоні *цілком залежить від швидкості водообміну та від градієнтів концентрації*.

Інтенсивність самоочищення підземних вод від ^{90}Sr максимальна у перший рік після внесення забруднення і в подальшому спадає, що може свідчити про стан, близький до рівноважного та зменшення різниці у концентраціях ^{90}Sr у контрольованому об'ємі біля свердловини та у водах що надходять. Отже, хоча процеси водообміну не припинились, концентрація ^{90}Sr у контрольованому об'ємі біля свердловин практично вирівнялася з його концентрацією у водах горизонту ($C_s \approx C_{пр}$). Водообмін за перший рік дає зниження концентрації ^{90}Sr на 1,7–24 Бк/дм³ або на 50–85% від початкового значення (табл. 3). На третій рік зменшення його концентрації за рахунок самоочищення до 20 разів перевищує обсяги природного розпаду ^{90}Sr . Плавний характер зміни концентрації ^{90}Sr може вказувати на близький до усталеного

режим фільтрації підземних вод і постійно низьку концентрацію потоку на вході. За відсутності додаткового забруднення, самоочищення підземних вод може відбуватися за 1–2 роки (див. рис. 3). І навіть за наявності додаткового забруднення, яке значно менше початкового, концентрації ^{90}Sr у водах усіх свердловин через 9 років

після забруднення стають приблизно рівними (в межах 0,08–0,18 Бк/дм³) і практично зрівнюються із забрудненням вод на фонових ділянках (див. рис. 1). Це свідчить про завершення процесу самоочищення і врівноваження концентрації у межах водоносного горизонту.

Таблиця 3

Характеристики самоочищення	Номер свердловини				
	201-1	201-2	201/1	201/2	203-1
Початкова об'ємна активність (1992 р.), Бк/дм ³	4,44	11,84	7,4	17,02	31,45
Зниження					
- за перший рік (1993), %	82,5	69	84,6	74,0	76,5
- за другий рік (1994), %	20,7	69,4	47,6	72,5	25,4
- за третій рік (1995), %	19	не відбулося	не відбулося	не відбулося	48,4
k, рік ⁻¹	2,52	1,35	2,63	1,42	1,52
k/λ	105	56	109	59	63
Період напівочищення, років	0,28	0,51	0,26	0,49	0,46

Таким чином доведено, що самоочищення підземних вод від ^{90}Sr у піщаних відкладах відбувається переважно за рахунок водообміну. Оскільки латеральний та вертикальний водообмін можна прискорювати або уповільнювати впливаючи на градієнт напору, очевидно, що процес самоочищення підземних вод може бути керованим. Це потребує подальших досліджень.

Натомість протилежний до самоочищення процес забруднення ґрунтових вод на вододільних або безстічних ділянках, що переважно відбувається в теплий період року – між фазами максимального самоочищення, доцільно розглядати як результат інфільтраційного живлення, використовуючи відомі значення констант вимивання (або десорбції) та рівняння (3). Отже, вивчення процесів самоочищення та забруднення ґрунтових вод, у першу чергу консервативними техногенними трасерами, відкриває широкі перспективи до верифікації та вдосконалення гідрогеологічних балансових моделей.

Висновок. Самоочищення підземних вод доцільно розглядати як складову їхньої захищеності за ознакою спільності природних чинників (водомісткі породи з високою ємністю поглинання, умови водообміну, що не призводять до поширення забруднення). За результатами моніторингових досліджень у зоні відчуження встановлено, що темпи самоочищення підземних вод за рахунок водообміну та сорбції на фонових ділянках у 6–15 разів перевищують темпи його фізичного розпаду. При початковому внесенні ^{90}Sr у свердловину (під час буріння) самоочищення підземних вод добре простежується за багаторічними режимними спостереженнями морозного періоду: за трендом об'ємної активності ^{90}Sr можна визначити константу швидкості самоочищення. Визначена з використанням різних підходів (з припущенням усталеності процесу та з диференціацією по часових відрізках – для неусталеного процесу), вона дорівнює $1,9 \pm 0,7$ рік⁻¹, що на два порядки перевищує темпи радіоактивного розпаду. Динаміка самоочищення підземних вод від радіонуклідів узгоджується з кінетичною моделлю формоутворення радіонуклідів у ґрунтах водозборів.

Список використаних джерел

1. Бондаренко, Г.Н., Кононенко, Л.В., Колябіна, І.Л. (2014). Кинетика формообразования радионуклидов в почвах как ключевой фактор прогнозирования экологического состояния природной среды. Монография. К.: Наук. думка.
2. Гольдберг, В.М., Газда С. (1984). Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнения. Монография. М.: Недра.
3. Долін, В.В., Бондаренко, Г.М., Орлов, О.О. (2004). Самоочищення природного середовища після Чорнобильської катастрофи. Монографія. К.: Наук. думка.
4. Зекцер, І.С. (2007). Подземные воды Мира: ресурсы, использование, прогнозы. Монография. М.: Наука.
5. Коноплянцев, А.А., Семенов, С.М. (1979). Изучение, прогноз и картирование режима подземных вод. Монография. М.: Недра.

6. Кузнецов, Ю.В., Щebetковский, В.Н., Трусов, А.Г. (1974). Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. Монография. М.: Атомиздат.

7. Купный, В.И. (1999). Объект "Укрытие": состояние и перспективы преобразования. Проблемы Чернобыля, 5, 8-18.

8. Мироненко, В.А., Мольский, Е.В., Румынин, В.Г. (1988). Изучение загрязнения подземных вод в горнодобывающих районах. Монография. Лен.-д: Недра.

9. Пашковский, И.С. (2002). Принципы оценки защищенности подземных вод от загрязнения. Современные проблемы гидрогеологии и гидромеханики. СПб.: Изд-во СПбГУ, 122-131.

10. Рогачевская, Л.М. (2002) Региональная оценка уязвимости грунтовых вод восточной части Днепровского артезианского бассейна к радионуклидному загрязнению. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук: гидрогеология. М.: ИВП РАН.

11. Ситников, А.Б. (2003). Водная равновесная и неравновесная миграция веществ (радионуклидов) в почвогрунтах. Монография. К.: Фитоцентр.

12. Ситников, А.Б. (2001). Параметры миграции веществ в геологической среде. Водообмен в гидрогеологических структурах и Чернобыльская катастрофа. Монография. Ч. 2. К.: "Карбон ЛТД", 397-425.

13. Соболевич, Э.В., Долін, В.В. (2000). Оценка скорости самовосстановления радиационно загрязненных агроценозов в природно-техногенных условиях. Тезисы. Междунар. конф. "Радиоактивность при ядерных взрывах и авариях", 24-26 апреля, Москва-СПб., РФ, 409.

14. Шевченко, А.Л., Бублясь, В.Н., Гудзенко, В.В., Панасюк, Н.И. (2005). Дифференциация условий загрязнения и деконтаминации подземных вод в Чернобыльской зоне отчуждения (по данным мониторинговых наблюдений). Мат.-ли VI міжнар. наук. конф. "Моніторинг небезпечних геологічних процесів та екологічного стану середовища", 6-8 жовтня, Київ, Україна, 209-211.

15. Шевченко, О.Л., Кіреєв, С.І., Гудзенко, В.В. (2006). Забруднення і деконтамінація підземних вод у Чорнобильській зоні відчуження. Вісник Київського національного університету. Геологія, 38, 9-14.

16. Шестопалов, В.М., Францевич, Л.І., Балашов, Л.С., Бондаренко, Г.М., Гайченко, В.А., Давидчук, В.С., Долін, В.В., Іванов, Ю.О., Кашпаров, В.О., Шевченко, О.Л. та ін. (2001). Автореабілітаційні процеси в екосистемах Чорнобильської зони відчуження. Монографія. Чернівці, Київ: АНТ ЛТД.

17. Bublias', V., Gudzenko, V., Onyshchenko, I., Rudenko, Y., Shevchenko, A., Shestopalov, V. (1999). Groundwater contamination after the Chernobyl disaster. Proc. XXIX International Congress IAH "Hydrogeology and land use management", 6-10 september, Bratislava, Slovak Republic, 347-352.

18. Vrba, J. Zaporozec, A. (1994). Guidebook on Mapping Groundwater Vulnerability. International Contributions to Hydrogeology, 16.

References

1. Bondarenko, G.N., Kononenko, L.V., Koliabina, I.L. (2014). Kinetics of radionuclide speciation in soil as the key factor for forecasting the ecological state of the environment. Kyiv. [In Russian]
2. Bublias', V., Gudzenko, V., Onyshchenko, I. et al. (1999). Groundwater contamination after the Chernobyl disaster. Proc. XXIX International Congress IAH, Bratislava.
3. Dolin, V.V., Bondarenko, G.M., Orlov, O.O. (2004). Environmental self-cleaning after Chornobyl Catastrophe. Kyiv. [In Ukrainian]
4. Goldberg, V.M., Gazda, S. (1984). Hydrogeological bases on groundwater protection from pollution. Moscow. [In Russian]
5. Konoplyantsev, A.A., Semenov, S.M. (1979). Study, forecast and mapping of groundwater regime. Moscow. [In Russian]
6. Kupnyi, V.I. (1999) "Shelter" Object: the state and perspectives of transformation. Problems of Chernobyl, 5, 8-18. [In Russian]
7. Kuznetsov, Yu.V., Schebetkovskii, V.N., Trusov, A.G. (1974). Bases on water purification from radioactive contamination. Moscow. [In Russian]
8. Mironenko, V.A., Mol'skii, E.V., Rummyin, V.G. (1988). The study on groundwater pollution within mining regions. Leningrad. [In Russian]
9. Pashkovskii, I.S. (2002). Principles of the assessment of groundwater pollution security from pollution. Modern problems of hydrogeology and hydromechanics, 122-131. [In Russian]

10. Rogachevskaia, L.M. (2002). Regional assessment of groundwater vulnerability against radionuclide contamination within Dnepr artesian basin. Extended abstract of Candidate's thesis (Hydrogeology). M.: IVP RAN. [in Russian]
11. Shestopalov, V., Frantsevich, L., Balashov, L. et al. (2001). Autorehabilitation processes in ecosystems of Chernobyl Exclusion Zone. Ivanov, Yu. and Dolin, V. (Eds.). Kyiv. [in Ukrainian]
12. Shevchenko, A.L., Bubljas', V.N., Gudzenko, V.V., Panasiuk, N.I. (2005). Differentiation of groundwater contamination and decontamination conditions within Chernobyl Exclusion Zone (according to monitoring data). Proc. VI Internat. Sci. Conf. Monitoring of Emergency Geological Processes and Ecological State of the Environment, Kyiv, 209-211. [in Ukrainian]
13. Shevchenko, A.L., Kyreiev, S.I., Gudzenko, V.V. (2006). Groundwater contamination and decontamination within Chernobyl Exclusion Zone. Visnyk Taras Shevchenko National University of Kyiv. Geology, 38, 9-14. [in Ukrainian]

14. Sobotovich, E.V., Dolin, V.V. (2000). The assessment of self-recovery rate within radioactive contaminated agrocoenoses in technogenic conditions. Proc. Internat. Conf. Radioactivity of nuclear explosions and accidents, Moscow, 409. [in Russian]
15. Sytnykov, A.B. (2003). Aqueous equilibrium and nonequilibrium migration of substances (radionuclides) in soils. Kyiv. [in Ukrainian]
16. Sytnykov, A.B. (2001). Migration parameters of substances in geological medium. In Shestopalov, V.M. (Eds.) Water exchange in hydrogeological structure and Chernobyl Catastrophe. Part 2. Kyiv, 397-425. [in Russian]
17. Vrba, J. Zaporozec, A. (1994). Guidebook on Mapping Groundwater Vulnerability. International Contributions to Hydrogeology, 16.
18. Zektser, I. (Eds.) (2007). Groundwater of the World: resources, utilization and forecasts. Moscow. [in Russian]

Надійшла до редколегії 31.07.18

O. Shevchenko, Dr. Sci. (Geol.), Professor,
E-mail: shevch62@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv
Institute of Geology, 90 Vasylkivska Str., Kyiv, 03020, Ukraine
V. Dolin, Dr. Sci. (Geol.), Professor, Chief Researcher,
E-mail: vdolin@ukr.net
SI "Institute for Environmental Geochemistry NAS of Ukraine"
34-a Palladin Ave., Kyiv, 03680, Ukraine

GROUNDWATER SELF-CLEARING FROM ^{90}Sr WITHIN BACKGROUND AREA AND OWING TO ARTIFICIAL CONTAMINATION

The main idea of the presented results is the determination of spatial-temporal regularities of ^{90}Sr content in groundwaters within Chernobyl Exclusion Zone. Utilization of formal kinetic regularities (of I order for irreversible process) for monitoring data analyses has been substantiated. Rate constants of groundwater self-clearing from ^{90}Sr in dependence of type of contamination are calculated by iteration method. Graphic interpretation of data has been realized using package for analysis of Microsoft Excel and Statistica software. Self-clearing of groundwaters is carried out owing to three main processes: sorption as function of water containing medium dispersity, dispersion due to water exchange, concentration dilution (dissolving) of radionuclides in specified volume, and physical decay. considered Self-clearing is considered to be an important element both for the security and vulnerability of groundwaters. Data on ^{90}Sr content in groundwater of background areas, in affected zone of radioactive waste storage, zone of groundwater nutrition from cooling pond of Chernobyl NPP, spots of primarily radioactive contamination, and of groundwater secondary contamination owing to well drilling are discussed. Rate constants for groundwater self-clearing from ^{90}Sr are calculated from experimental data both for non-stationary (rapid) and stationary (slow) processes. The "half-decontamination" period (in analogy to half-life) is less than 0.5 year. The rate constant for unstable process two times, and for established one time exceeds the decay constant. The rates of groundwater self-clearing from strontium-90 owing to water exchange and geochemically immobilization are determined. The equilibrium of sorption-desorption within water saturated zone is generally depended on the rate of water exchange and radionuclides concentration in upper stream, i.e. from concentration gradient.

Keywords: groundwater, radioactive contamination, self-clearing, rate constant, half-decontamination period.

A. Шевченко, д-р геол. наук, ст. науч. сотруд., проф.,
E-mail: shevch62@gmail.com
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
УНИ "Институт геологии", ул. Васильковская, 90, Киев, 03022, Украина
В. Долин, д-р геол. наук, проф., гл. науч. сотруд.,
E-mail: vdolin@ukr.net
ГУ "Институт геохимии окружающей среды НАН Украины"
пр. Акад. Палладина, 34-а, Киев, 03680, Украина

САМООЧИЩЕНИЕ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ОТ ^{90}Sr НА ФОНОВЫХ УЧАСТКАХ И ПРИ ИСКУССТВЕННОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

Основной задачей данной статьи было доказать значимость процессов самоочищения подземных вод за счет водообмена и сорбции, определить параметры самоочищения грунтовых вод от ^{90}Sr в условиях только поверхностного загрязнения (фоновые участки) и при непосредственном искусственном загрязнении водоносного горизонта через скважину. Для анализа данных мониторинговых наблюдений обосновано применение кинетических зависимостей I порядка (для необратимого процесса). Методом итерации определены константы скорости самоочищения подземных вод от ^{90}Sr в зависимости от характера загрязнения. Графическая интерпретация данных выполнена с применением пакетов анализа программ Microsoft Excel и Statistica. Рассмотрены процессы самоочищения подземных вод от радиоактивного загрязнения: сорбция, как функция дисперсности водосодержащей среды, рассеивание вследствие водообмена, разбавления концентрации (растворения) радионуклида в выделенном объеме, физический распад. Самоочищение рассматривается как составляющая защищенности и уязвимости подземных вод. Проанализированы данные содержания ^{90}Sr на фоновых участках, в зоне влияния захоронения радиоактивных отходов, области питания подземных вод от пруда-охладителя ЧАЭС, пятен первичного радиоактивного загрязнения, ореолов вторичного загрязнения подземных вод вследствие бурения скважин. Определены константы скорости самоочищения подземных вод от ^{90}Sr для нестационарного (быстрого) и стационарного (медленного) процесса. Установлено, что период полуочищения не превышает 0,5 года, константа скорости нестационарного процесса на два порядка, а стационарного – на порядок превышает величину константы распада. Определены показатели самоочищения подземных вод от стронция-90 за счет водообмена и геохимических процессов иммобилизации. Равновесие процессов сорбции-десорбции в водонасыщенной зоне в целом зависит от скорости водообмена и концентрации радионуклида в воде выше потоком, то есть от градиентов концентрации.

Ключевые слова: подземные воды, радиоактивное загрязнение, самоочищение, константа скорости, период полуочищения, водообмен.