

М. І. Панасюк, Д. Т. Матросов, О. І. Стоянов, Г. В. Левін

*Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна*

## МОЖЛИВІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОГО МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ВИСОКИХ КОНЦЕНТРАЦІЙ $^{90}\text{Sr}$ В СИЛЬНОЛУЖНИХ ПІДЗЕМНИХ ВОДАХ

Підвищення у 200 - 500 разів міграційної здатності  $^{90}\text{Sr}$  в підземних водах відбувається в сильнолужному середовищі при  $\text{pH} > 9,5$  у відновлювальній чи перехідній обстановці. Визначення міграційних форм  $^{90}\text{Sr}$  в сильнолужному середовищі за допомогою термодинамічного моделювання показує зростання до 12 - 16 % частки  $^{90}\text{Sr}$  у вигляді нейтральної молекули  $\text{SrCO}_3$ . При цьому частка  $^{90}\text{Sr}$  у вигляді вільного іона зменшується з 95 - 97 %, що характерно для нейтрального чи слаболужного середовища, до 81 - 84 %. За допомогою термодинамічного моделювання аналізується можливість зростання в 500 разів концентрацій  $^{90}\text{Sr}$  у пробах підземних вод із спостережних свердловин за рахунок зростання частки його міграційної форми у вигляді  $\text{SrCO}_3$  в сильнолужному середовищі.

*Ключові слова:* проммайданчик ЧАЕС, підземні води, сильнолужне середовище,  $\text{pH} > 9,5$ , підвищена міграція  $^{90}\text{Sr}$ , термодинамічне моделювання.

### Вступ

У роботах [1 - 4] за даними радіогідроекологічного моніторингу показано, що при формуванні в підземних водах сильнолужного середовища з  $\text{pH} > 9,5$  спостерігається значне (у 200 - 500 разів) зростання об'ємних активностей  $^{90}\text{Sr}$ , урану та трансуранових елементів. При цьому по окремих свердловинах концентрація  $^{90}\text{Sr}$  зростає до 700 - 2100 Бк/л. Разом з тим у роботі [5] стверджується, що ступінь сорбції  $^{90}\text{Sr}$  ґрунтами з лужного середовища досягає 60 - 100 %. Для пояснення причин значного зростання концентрацій  $^{90}\text{Sr}$  у пробах підземних вод та розбіжностей фактичних спостережень із літературними даними нами була виконана оцінка міграційних форм  $^{90}\text{Sr}$  за допомогою термодинамічного моделювання результатів визначення хімічного складу проб підземних вод.

### Матеріали та методи

З'ясування міграційних форм  $^{90}\text{Sr}$  проводилося за допомогою програм SOFA\_CN та «Geochemist's Workbench Student Edition 12.0». Для підтвердження та розуміння міграційних процесів також проводилося моделювання міграційних форм кальцію як аналога стабільного та радіоактивного стронцію.

Сильнолужне середовище в підземних водах формувалося по спостережних свердловинах, що розташовані нижче за потоком підземних вод від об'єкта «Укриття». По всіх цих свердловинах ряди спостережень, у ході яких формувалося сильнолужне середовище, умовно можна розділити на три періоди: I - значення  $\text{pH}$  в інтервалі 7,5 - 8,5; II - значення  $\text{pH}$  в інтервалі 8,5 - 9,5; III - значення  $\text{pH}$  в інтервалі 9,5 - 12,5.

Характер розподілу значень  $\text{pH}$  та об'ємної активності  $^{90}\text{Sr}$  за даними [2] наведено на рис. 1 та в табл. 1. Як видно з рисунка та таблиці, при  $\text{pH}$  ґрунтових вод, характерних для підперіодів I-1, I-2, I-3 періоду I, середні значення концентрацій  $^{90}\text{Sr}$  знаходяться в інтервалі 8 - 11 Бк/л. При підвищенні  $\text{pH}$  до 8,5 - 9,5 (період II) середні значення об'ємних активностей  $^{90}\text{Sr}$  знаходяться в інтервалі 3 - 5 Бк/л. Причини зниження концентрацій  $^{90}\text{Sr}$  полягають у тому, що при  $\text{pH}$  8,3 - 8,5 частина гідрокарбонат-іонів переходить у карбонат-іони, які у свою чергу утворюють з іоном кальцію та іонами стронцію нерозчинні сполуки, що можуть випадати з розчину ґрунтових вод в осад. Проте при  $\text{pH}$  вище в основному 9,5 (період III) різко зростають середні значення об'ємних активностей  $^{90}\text{Sr}$  до 114 Бк/л, при максимальних - 160 - 360 Бк/л. Аналогічні закономірності розподілу концентрацій  $^{90}\text{Sr}$  залежно від величини  $\text{pH}$  простежені й по свердловинах 4-Г, 4-1н, 4-4н, 1-1А, 9-2А, 1-2А (рис. 2). По ряду свердловин (1-4А, 8-1А, 1-3А та 9-3А) сильнолужне середовище в підземних водах у теперішній час тільки почало формуватися.

© М. І. Панасюк, Д. Т. Матросов, О. І. Стоянов, Г. В. Левін, 2018

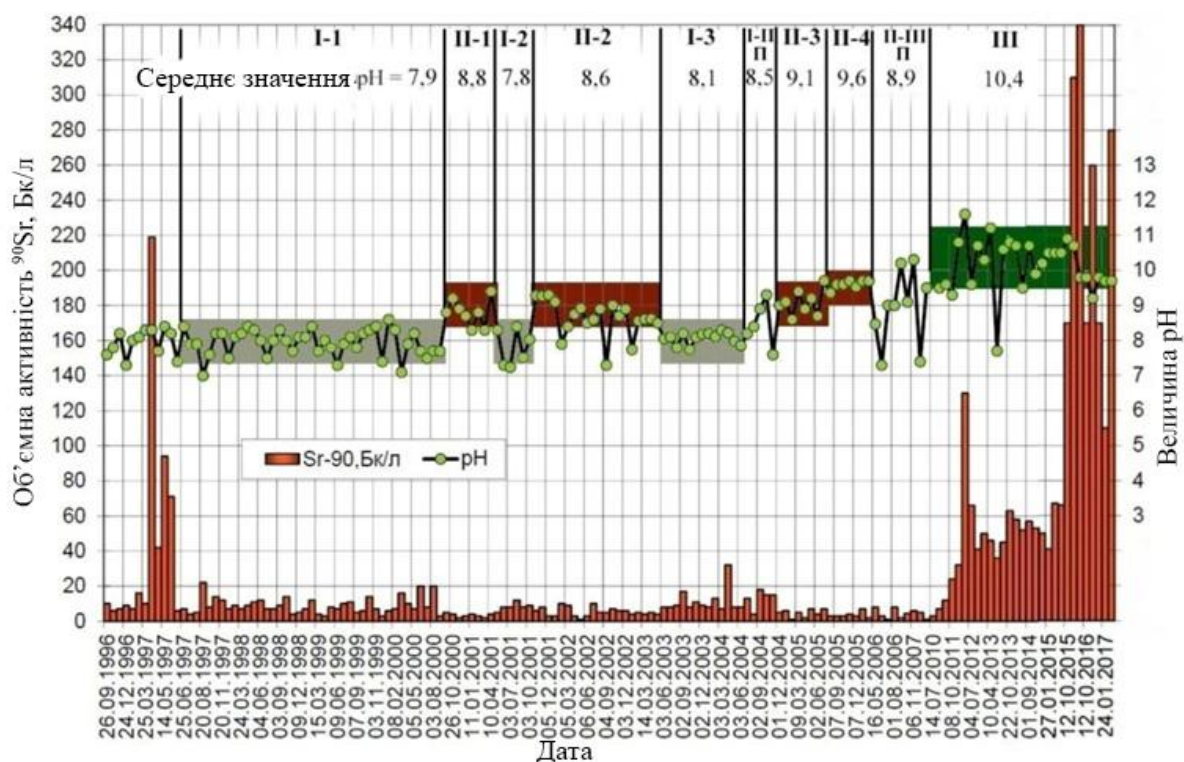


Рис. 1. Динаміка величини рН та об'ємної активності <sup>90</sup>Sr у пробах ґрунтових вод зі свердловини 2-Г. (Угорі номери періодів та підперіодів і середні значення рН для кожного виділеного підперіоду.)

Таблиця 1. Значення рН та об'ємної активності <sup>90</sup>Sr у пробах із свердловини 2-Г для періодів, що виділені на рис. 1, станом на 23.04.2018 р.

Дата		Період, підперіод	Коефіцієнт кореляції <sup>90</sup> Sr/pH	рН			<sup>90</sup> Sr		
від	до			мін	макс	середнє	мін	макс	середнє
10.06.1997	05.09.2000	I-1	-0,15	7	8,6	7,9	3	22	9
05.09.2000	10.04.2001	II-1	0,31	8,3	9,4	8,8	2	5	3
04.05.2001	03.10.2001	I-2	0,20	7,24	8,4	7,8	5	12	8
24.10.2001	05.05.2003	II-2	-0,15	7,3	9,3	8,6	1	10	5
03.06.2003	03.06.2004	I-3	0,35	7,74	8,3	8,1	7	32	11
06.07.2004	01.11.2004	I-II П	0,19	7,6	9,3	8,5	4	18	13
01.12.2004	05.07.2005	II-3	0,78	8,6	9,7	9,1	1	7	5
04.08.2005	04.04.2006	II-4	0,34	9,4	9,7	9,6	2	7	4
16.05.2006	14.07.2010	II-III П	-0,13	7,3	10,3	8,9	1	8	4
01.02.2011	23.04.2018	III	0,55	7,7	11,6	10,4	14	360	114
10.06.1997	23.04.2018	I-III	0,58	7	11,6	8,7	1	360	27

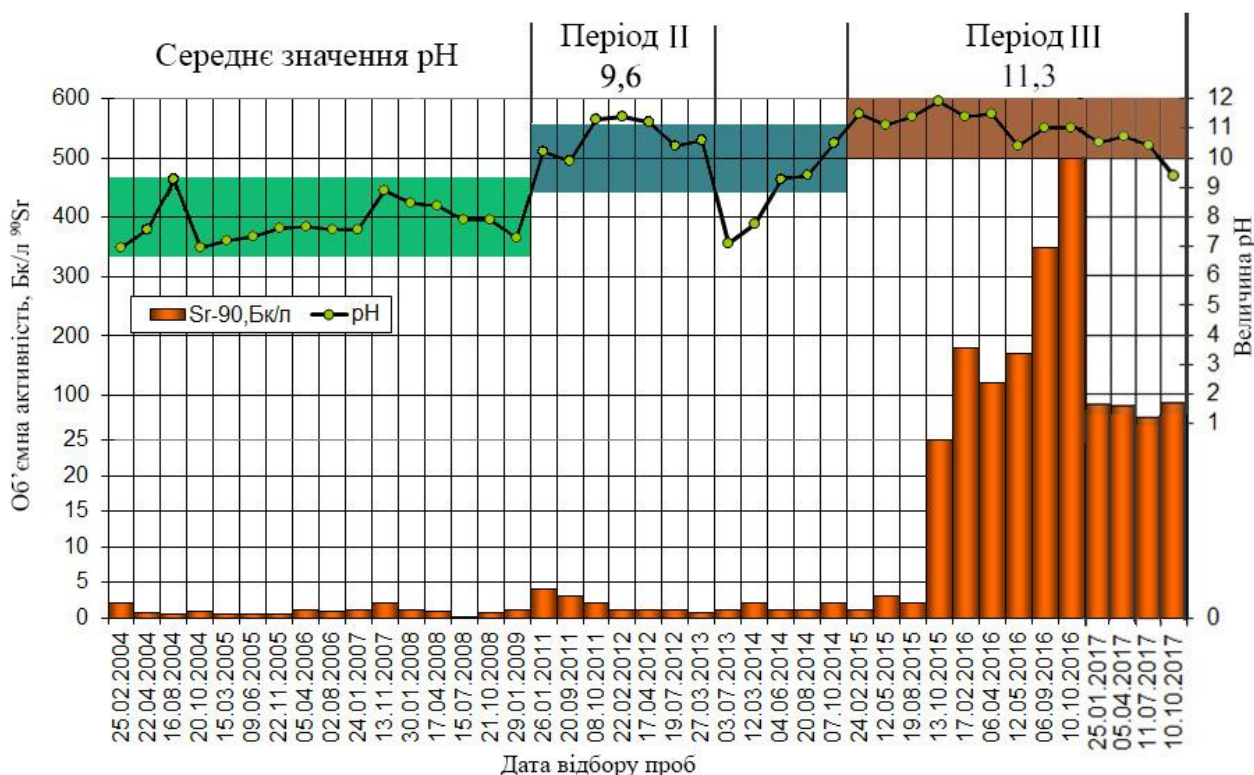


Рис. 2. Динаміка величини рН та об'ємної активності <sup>90</sup>Sr у пробах ґрунтових вод із свердловини 1-2А. (Угорі номери періодів і середні значення рН для кожного виділеного періоду.)

### Результати

За даними термодинамічного моделювання результатів визначення хімічного складу проб із свердловини 1-2А [6] за допомогою програми SOFA\_CH частка міграційної форми <sup>90</sup>Sr в комплексній сполуці з карбонатами в періоді III зростає до 14 % по відношенню до періоду II, де це значення дорівнювало 3 % (рис. 3).

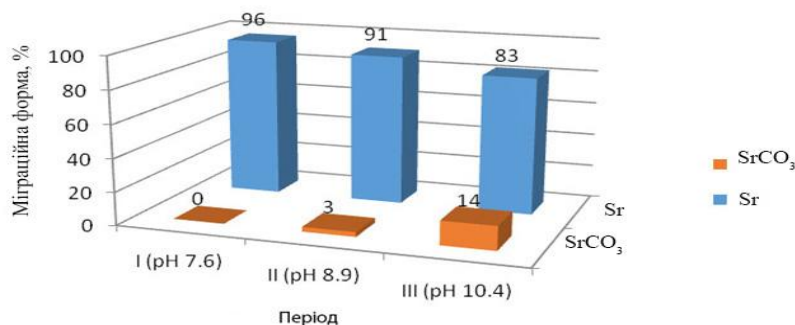


Рис. 3. Розподіл міграційних форм <sup>90</sup>Sr залежно від періодів спостережень за даними термодинамічного моделювання результатів хімічного складу проб із свердловини 1-2А (програма SOFA\_CH).

Відповідно частка міграційної форми <sup>90</sup>Sr у вигляді вільного іона зменшується в періоді III до 83 %. Для моделювання приймалася сума концентрацій стабільного та радіоактивного стронцію. Аналогічні результати отримані при моделюванні за допомогою програми «Geochemist's Workbench Student Edition 12.0» (рис. 4).

Для пояснення механізмів формування сильнолужного середовища в підземних водах нами було проведено обчислювальний експеримент. За допомогою програми «Geochemist's Workbench Student Edition 12.0» до реального результату визначення хімічного складу у пробі води із свердловини 1-2А, що відповідала періоду спостережень I, додавали CaOH<sup>+</sup>, з тим щоб у результаті підбору

значення рН підвищилося із 7,33 (період I) до 9,4 (період II). Таким чином, було виконано імітацію надходження у водоносний горизонт води, що контактувала з бетоном та збагачена іонами  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$ , і моделювання механізму «переходу» від періоду спостережень I до періоду II (табл. 2). При цьому зростання концентрації карбонату стронцію відбулося в 133 рази за рахунок переходу гідрокарбонат-іона в карбонат-іон. Як відомо, цей процес починає суттєво проявлятися при рН середовища більше 8,3.

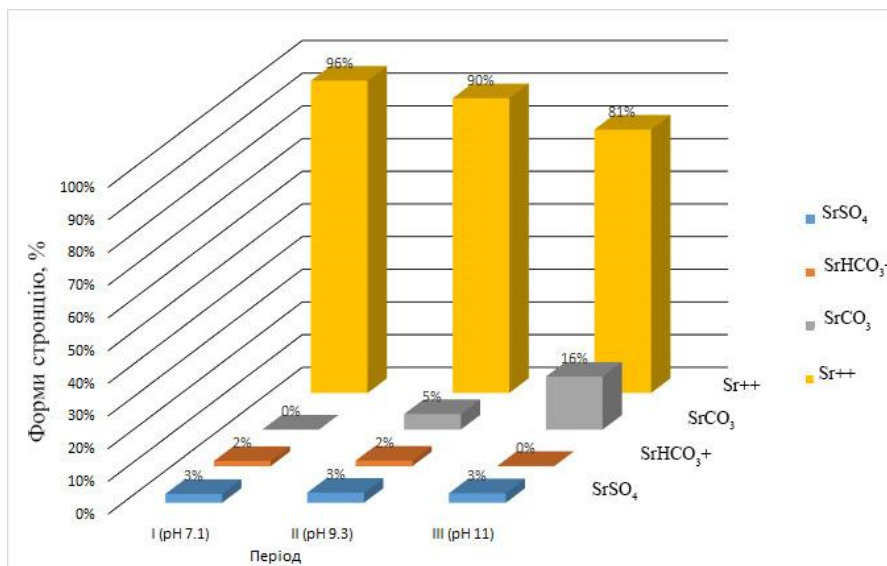


Рис. 4. Розподіл міграційних форм <sup>90</sup>Sr залежно від періодів спостережень за даними термодинамічного моделювання результатів хімічного складу проб із свердловини 1-2А.

Таблиця 2. Результати обчислювального експерименту з додаванням  $\text{CaOH}^+$  у пробу води із свердловини 1-2А для змін рН із 7,33 (період I) до 9,4 (період II)

Період	$\text{CaOH}^+$ , мг/л	$\text{SrOH}^+$ , мг/л	$\text{SrCO}_3$ , мг/л	pH
I	4	0,0000011	0,0018	7,33
II	30	0,0001779	0,24	9,4
Співвідношення концентрацій, II/I	7,5	161,7	133,3	

Аналогічні розрахунки було виконано для моделювання механізму переходу в період III реального хімічного складу проб води із свердловини 1-2А, що відносилася до періоду спостережень II (табл. 3).

Таблиця 3. Результати обчислювального експерименту з додаванням  $\text{CaOH}^+$  у пробу води із свердловини 1-2А для змін рН з 9,2 (період II) до 11,3 (період III)

Період	$\text{CaOH}^+$ , мг/л	$\text{SrOH}^+$ , мг/л	$\text{SrCO}_3$ , мг/л	pH
II	11,5	0,000104	0,2553	9,3
III	190	0,005968	0,6698	11,3
Співвідношення концентрацій, III/II	16,5	57,2	2,6	

Таким чином, результати моделювання підтверджують можливість зміни рН середовища підземних вод із нейтрального до сильнолужного за рахунок надходження з водою продуктів вилугування бетону  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$  без додаткового надходження карбонатів та гідрокарбонатів.

### Обговорення результатів

За даними вивчення розподілу і форм знаходження радіонуклідів у воді із свердловини 4-Г за допомогою ультрафільтрації, що опубліковані в [7 - 9] та узагальнені в роботі [6], при настанні періоду III частка розчинної форми <sup>90</sup>Sr зростає з 53 - 54 до 91 - 98 % від загальної об'ємної активності <sup>90</sup>Sr



у пробі (рис. 5). При цьому частка активності  $^{90}\text{Sr}$  в колоїдній формі знаходження для періоду II становить 9,5 %, а для періоду III знижується до 0,6 - 0,7 %.

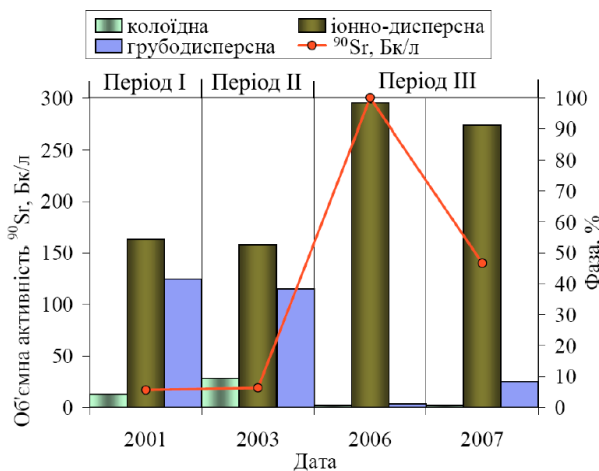


Рис. 5. Фазовий розподіл  $^{90}\text{Sr}$  у пробах ґрунтових вод із свердловини 4-Г для періодів I, II і III.

у воді та при утворенні в розчині при певних умовах випадають в осад унаслідок незначного добутку розчинності даних речовин. При цьому неможливо представити, що зростання з 3 - 5 до 14 - 16 % частки  $^{90}\text{Sr}$  у вигляді нейтральної слабозчинної комплексної сполуки ( $\text{SrCO}_3$ ) може призвести до збільшення об'ємної активності даного радіонукліда в 200 – 500 разів (див. рис. 2). Однак результати моделювання зміни величини рН підтверджують можливість формування в підземних водах сильнолужного середовища за рахунок надходження інфільтраційної води, що контактувала з бетоном споруд та комунікацій і збагачена продуктами вилугування бетону  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$ . При цьому концентрація стронцію при «переході» з періоду II в період III у вигляді  $\text{SrOH}^+$  збільшується в 57 разів. Можливо, основним чинником процесу десорбції, а значить і запобігання сорбції радіостронцію ґрунтами в період спостережень III, є висока концентрація в розчині гідроксиду  $\text{OH}^-$ . Вірогідно, підвищена міграційна здатність радіостронцію відбувається у вигляді комплексної сполуки  $\text{SrOH}^+$ .

## Висновки

1. За даними вивчення розподілу і форм знаходження радіонуклідів у підземних водах, одним із чинників формування високих концентрацій  $^{90}\text{Sr}$  у сильнолужному середовищі є десорбція  $^{90}\text{Sr}$  із грубодисперсних частинок ґрунтів і колоїдів.
2. Сильнолужне середовище в підземних водах може формуватися за рахунок надходження інфільтраційної води, що контактувала з бетоном споруд та комунікацій і збагачена продуктами вилугування бетону  $\text{Ca}^{2+}$  та  $\text{OH}^-$ .
3. Вірогідно, основним чинником процесу десорбції, а значить і запобігання сорбції радіостронцію ґрунтами, є висока концентрація в розчині гідроксиду  $\text{OH}^-$ .
4. За даними термодинамічного моделювання, концентрація стронцію при «переході» з періоду II в період III у вигляді  $\text{SrOH}^+$  збільшується в 57 разів. Таким чином, можливо, що підвищена водна міграція радіостронцію відбувається у вигляді комплексної сполуки  $\text{SrOH}^+$ .

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. *Радиоактивное загрязнение подземных вод и грунтов локальной зоны объекта «Укрытие» и промплощадки ЧАЭС* / Н. И. Панасюк и др. // Сб. докл. «Двадцать пять лет Чернобыльской катастрофы. Безопасность будущего». - Киев, 2011. - С. 79 - 84.
2. *Soils and Ground Water's Radioactive Contamination into the Local Zone of the "Shelter" Object and Industrial Site of Chernobyl NPP* / M. I. Panasyuk et al. // Proceedings of the 7th International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology "Uranium - Past and Future Challenges". - 2015. - P. 657 - 664.

3. *Забруднення  $^{90}\text{Sr}$  підземних вод території об'єкта «Укриття» Чорнобильської атомної електростанції* // І. А. Литвин, М. І. Панасюк, Г. В. Левін, І. П. Онищенко // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. - 2016. - Вип. 26. - С. 122 - 127.
4. *Панасюк М. І. Закономірності розподілу урану в підземних водах проммайданчика ЧАЕС* / М. І. Панасюк, І. А. Литвин // Ядерна фізика та енергетика. - 2017. - С. 56 - 62
5. *Белицкий А. С. Охрана подземных вод от радиоактивных загрязнений* / А. С. Белицкий, Е. И. Орлова. - М. : Медицина, 1968.
6. *Рівні радіоактивного забруднення підземних вод проммайданчика ЧАЕС та засоби обмеження його розповсюдження* / М. І. Панасюк та ін. // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. - 2018. - Вип. 30. - С. 87 - 92.
7. *Руденко Л. И. Физико-химическое обоснование миграции радионуклидов из объекта «Укрытие» и его промплощадки в грунтовые воды* / Л. И. Руденко, В. Е.-И. Хан, Н. И. Панасюк // Радиохимия. - 2003. - Т. 45, № 3. - С. 268 - 272.
8. *Руденко Л. И. Вклад микрочастиц в механизм миграции радионуклидов из объекта «Укрытие» и его промплощадки в грунтовые воды* / Л. И. Руденко, В. Е.-И. Хан // Радиохимия. - 2005. - Т. 47, № 1. - С. 89 - 90.
9. *Руденко Л. Міграція радіонуклідів з об'єкта «Укриття». Наукові засади очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і трансуранових елементів* / Л. Руденко, В. Хан, В. Кухар // Вісн. НАН України. - 2008. - № 4. - С. 10 - 22.

**Н. И. Панасюк, Д. Т. Матросов, А. И. Стоянов, Г. В. Левин**

*Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, ул. Кирова, 36а, Чернобыль, 07270, Украина*

#### **ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ $^{90}\text{Sr}$ В СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫХ ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ**

Повышение в 200 - 500 раз миграционной способности  $^{90}\text{Sr}$  в подземных водах происходит в сильнощелочной среде при  $\text{pH} > 9,5$  в восстановительной или переходной обстановке. Определение миграционных форм  $^{90}\text{Sr}$  в сильнощелочной среде с помощью термодинамического моделирования показывает рост до 12 - 16 % доли  $^{90}\text{Sr}$  в виде нейтральной молекулы  $\text{SrCO}_3$ . При этом доля  $^{90}\text{Sr}$  в виде свободного иона уменьшается с 95 - 97 %, что характерно для нейтральной или слабощелочной среды, до 81 - 84 %. С помощью термодинамического моделирования в статье анализируется возможность роста в 500 раз концентраций  $^{90}\text{Sr}$  в пробах подземных вод из наблюдательных скважин за счет роста доли его миграционной формы в виде  $\text{SrCO}_3$  в сильнощелочной среде.

*Ключевые слова:* промплощадка ЧАЭС, подземные воды, сильнощелочная среда,  $\text{pH} > 9,5$ , повышенная миграция  $^{90}\text{Sr}$ , термодинамическое моделирование.

**M. I. Panasyuk, D. T. Matrosov, O. I. Stoianov, G. V. Levin**

*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants, NAS of Ukraine, Kirova str., 36a, Chornobyl, 07270, Ukraine*

#### **POSSIBILITY OF USING THERMODYNAMIC MODELING OF FORMATION OF HIGH CONCENTRATIONS OF $^{90}\text{Sr}$ IN HIGHLY ALKALINE UNDERGROUND WATERS**

Increase in the 200 - 500 times the migratory ability of  $^{90}\text{Sr}$  in underground waters occurs in a highly alkaline environment at  $\text{pH} > 9.5$  in a reducing or transitional environment. The nature of the spatial distribution of the increase in  $^{90}\text{Sr}$  suggests that this process is triggered not by the leakage of block water, but by changes in the aquatic environment. Determination of  $^{90}\text{Sr}$  migration forms in a highly alkaline environment using thermodynamic modeling shows an increase of 12 to 16 % of the fraction  $^{90}\text{Sr}$  in the form of a neutral  $\text{SrCO}_3$  molecule. At the same time, the proportion of  $^{90}\text{Sr}$  in the form of free ion decreases from 95 - 97 %, which is typical for a neutral or slightly alkaline, to 81 - 84 %. In the article with the help of thermodynamic modeling, the possibility of increasing the concentration of  $^{90}\text{Sr}$  in 500 times in underground water samples from observation wells is analyzed view of the growth of the fraction of its migration form in the form of  $\text{SrCO}_3$  in a highly alkaline environment. The possibility of increasing the groundwater  $\text{pH} > 9.5$  in the process of inflow into the aquifer of infiltration water, which was in contact with concrete or communications enriched with products of leaching of concrete ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{OH}^-$ ), is shown with the help of thermodynamic simulations. Concentration of strontium in the composition of complex compound  $\text{SrOH}^+$  increases 57 times. There was an assumption that the main factor of desorption process is high concentration of hydroxide  $\text{OH}^-$ . This process prevents sorption of radioactive strontium by soils in the highly alkaline environment. Increased migratory ability is caused by complex compound  $\text{SrOH}^+$ .

*Keywords:* ChNPP industrial site, underground waters, strong-limestone environment,  $\text{pH} > 9.5$ , increased migration  $^{90}\text{Sr}$ , thermodynamic modeling,  $\text{SrOH}^+$ .

## REFERENCES

1. *Soils and ground water's radioactive contamination into the local zone of the "Shelter" object and ChNPP industrial site* / M. I. Panasyuk et al. // Intern. conf. "Twenty-five years after Chernobyl Accident. Safer for the Future". - Part 2. - Kyiv, 2011. - P. 79 - 84. (Rus)
2. *Soils and Ground Water's Radioactive Contamination into the Local Zone of the "Shelter" Object and Industrial Site of Chernobyl NPP* / M. I. Panasyuk et al. // Proceedings of the 7th International Conference on Uranium Mining and Hydrogeology "Uranium - Past and Future Challenges". - 2015. - P. 657 - 664.
3. *Groundwater contamination by <sup>90</sup>Sr on the territory of the "Ukryttya" object of the Chornobyl nuclear power plant* / I. A. Lytvyn, M. I. Panasyuk, G. V. Levin, I. P. Onyshchenko // Problemy bezpeky atomnykh electrostantsiy i Chornobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl). - 2016. - Iss. 26. - P. 122 - 127. (Ukr)
4. *Panasyuk M. I. Laws of distribution of uranium in groundwater of ChNPP industrial site* / M. I. Panasyuk, I. A. Lytvyn // Jaderna fizuka ta energetuka. - 2017. - Vol. 18, № 1. - С. 56 - 62. (Ukr)
5. *Belitskiy A. S. The protection of ground waters from radioactive contamination* / A. S. Belitskiy, E. I Orlova. - Moskwa : Medicina, 1968. (Rus)
6. *Levels of radioactive pollution of lower waters of the Chornobyl nuclear power plant and means of limitation of its distribution* / M. I. Panasyuk et al. // Problemy bezpeky atomnykh electrostantsiy i Chornobylya (Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl). - 2018. - Iss. 30. - P. 87 - 92. (Ukr)
7. *Rudenko L. I. Physico-chemical justification for radionuclides migration from the "Shelter" object and its industrial site to the ground waters* / L. I. Rudenko, V. E.-I. Khan, M. I. Panasyuk // Radiochimiya. - 2003. - Vol. 45, № 3. - P. 268 - 272. (Rus)
8. *Rudenko L. I. Microparticles contribution in the mechanism of radionuclide migration from the "Shelter" object and its industrial site to the ground waters* / L. I. Rudenko, V. E.-I. Khan, M. I. Panasyuk // Radiochimiya. - 2005. - Vol. 47, № 1. - P. 89 - 90. (Rus)
9. *Rudenko L. Migrations of radioactive nuclides from «Ukryttya» object. Scientific fundamentals of liquid radioactive waste products purification from organic substances and transuranium elements* / L. Rudenko, V. Khan, V. Kukhar // Bulletin of NAS of Ukraine. - 2008. - № 4. - P. 10 - 22. (Ukr)

Надійшла 04.09.2018  
Received 04.09.2018