

УДК [504.453.054]

*В. В. Канівець, Г. А. Деркач*

### **ЦЕЗІЙ-137 У ВОДІ І ЗАВИСЛИХ НАНОСАХ УКРАЇНСЬКОЇ ДІЛЯНКИ РІЧКИ ДУНАЙ**

Проаналізовано результати багаторічних спостережень за вмістом  $^{137}\text{Cs}$  у воді і завислих наносах р. Дунай. Розраховано середньомісячні та середньорічні концентрації  $^{137}\text{Cs}$ , щомісячні та щорічні величини перенесення цього радіонукліду через гирлову ділянку Дунаю. Оцінено довгострокові тенденції забруднення, розраховано екологічні періоди напівзменшення активності  $^{137}\text{Cs}$  у воді і завислих наносах. Розраховано коефіцієнти розподілу  $^{137}\text{Cs}$  між твердою і рідкою фазами міграції. Виявлено та оцінено додаткове забруднення від промислової діяльності (скиди з АЕС, радіаційні аварії). Результати дослідження придатні для розрахунку параметрів міграції  $^{137}\text{Cs}$  по харчових ланцюгах, для калібрування моделей річкового транспорту  $^{137}\text{Cs}$ .

***Ключові слова:** завислі наноси, мутність, схилувий стік, ерозія ґрунтів, радіонуклід, концентрація активності, питома активність, цезій-137, екологічний період напівзменшення активності, коефіцієнт розподілу, Дунай.*

Після Волги Дунай є другою найбільшою річкою Європи. Водозбір Дунаю включає (частково або повністю) території 15 європейських країн. Через аварію на Чорнобильській атомній електростанції (ЧАЕС) кількість  $^{137}\text{Cs}$  у ґрунтах дунайського водозбору в 1986 р. збільшилася майже у 5 разів. Внаслідок поверхневого змиву і ґрунтової ерозії  $^{137}\text{Cs}$  потрапляє у річкову мережу і далі переноситься річковою водою до Чорного моря.

На водозбірній території Дунаю працюють дев'ять АЕС, кожна з яких має щонайменше чотири реактори. Організовані та аварійні скиди радіоактивних відходів АЕС становлять потенційну небезпеку для водокористувачів, екосистем Дунаю і Чорного моря. Неенергетичні джерела радіоактивності, які використовують у науці, промисловості, медицині, у військових справах, також можуть забруднювати водне середовище. Як приклад можна навести радіаційний інцидент на металургійному комбінаті в Іспанії у травні 1998 р. [12]. Внаслідок цієї аварії сталося додаткове забруднення верхньої частини дунайського водозбору цезієм-137 з подальшим його змивом в р. Дунай.

Таким чином, важливість моніторингу радіоактивного забруднення дунайської води не викликає жодних сумнівів. Цей моніторинг передбачає: 1) дослідження поточних фонових рівнів забруднення і виявлення «свіжих»

© Канівець В. В., Деркач Г. А., 2011

забруднень; 2) контроль якості води за санітарними критеріями; 3) одержання і уточнення параметрів для калібрування та валідування моделей транспорту радіонуклідів р. Дунай.

Спостереження за штучною радіоактивністю дунайської води було розпочато лабораторіями деяких придунайських країн в 60-ті роки минулого сторіччя. Після аварії на ЧАЕС обсяги досліджень і спостережень збільшилися [1, 4, 16, 17, 20, 22]. Пріоритет у спостереженнях надавали довгоживучим  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$ , оскільки вони здатні накопичуватися у різних компонентах водної екосистеми, а також є головними дозоутворюючими штучними радіонуклідами. Суттєвою вадою цих спостережень є те, що більшість лабораторій визначала сумарний вміст  $^{137}\text{Cs}$  у воді без його поділу на розчинену та завислу складові. Через це отримані дані є недостатньо інформативними для наукового аналізу.

У 1997 р. у рамках програми МАГАТЕ «Black Sea Regional Co-ordinated Monitoring Programme» Держгідромет України організував регулярні спостереження за концентрацією  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  на українській ділянці Дунаю. Мета спостережень: 1) оцінка виносу радіонуклідів р. Дунай в Чорне море; 2) контроль транскордонного перенесення радіоактивних речовин; 3) оцінка ролі завислих наносів у транспорті радіонуклідів; 4) отримання параметрів для валідування і калібрування моделей транспорту радіонуклідів.

У статті представлено результати спостережень за вмістом  $^{137}\text{Cs}$ , отримані у 1997—2002 і 2008 рр. У 2003 р. дослідження були припинені, і лише у 2007 р. їх було розпочато знову, проте частоту відбору проб було зменшено удвічі. Це суттєво погіршило інформативність даних і практично унеможливило виявлення та оцінку забруднень, які можуть спричинятися скиданням радіоактивних відходів. Тому результати саме 1997—2002 років є найточнішими і варті детального розгляду у цій статті.

**Матеріал і методика досліджень.** *Район досліджень.* Довжина української ділянки р. Дунай від м. Рені до морського краю дельти по Кілійському рукаву становить близько 170 км. Нижче м. Рені річка розгалужується на два рукави — Кілійський і Тульчинський (рис. 1). Цей вузол розгалуження є вершиною дельти [6]. Найбільший із рукавів — Кілійський, через нього проходить близько 55% води і 51% завислих наносів (станом на 1997—2002 рр.). Приріст стоку в дельті Дунаю є незначним — менш як 1% сумарного стоку [10]. Проби води і завислих наносів для гамма-спектрометричного аналізу відбирали в Кілійському рукаві у створі Дунай — Ізмаїл.

*Вихідні дані.* Для розрахунку гідрологічних показників використано результати спостережень Дунайської гідрометеорологічної обсерваторії (ДГМО) у створах Дунай — Рені (54-а миля головного судового ходу), Дунай — Ізмаїл (115-й км по Кілійському рукаву), Дунай — Вилкове (20-й км по Кілійському рукаву), які містяться у щорічних науково-технічних звітах ДГМО.

Для розрахунку забруднення води і завислих наносів цезієм-137 використано дані спостережень лабораторій Держгідромету України у створі Ду-



1. Розташування створів спостережень Укргідромету в дельті Дунаю: 1 — Рені (54-а миля); 2 — Ізмаїл (115-й км); 3 — Вилкове (20-й км); 4 — створ для спостережень за радіоактивністю.

най — Ізмаїл (ДГМО — пробовідбір, УкрНДГМІ — первинна обробка проб, підготовка зразків до радіонуклідного аналізу, гамма-спектрометрія проб).

*Методи досліджень.* Методи і технології, які було використано для проведення спостережень, враховують післячорнобильський досвід радіаційного моніторингу річок України. Достоїнства цих методів такі:

- окреме визначення радіонуклідів у водному розчині і на завислих наносах суттєво полегшує інтерпретацію результатів спостережень, у більшості випадків дозволяє виявити причини значних коливань вмісту радіонуклідів у воді;
- завислі наноси і розчинені радіонукліди вилучають з води безпосередньо під час відбору проб («in situ»), в радіометричну лабораторію доставляють готові до гамма-спектрометричних вимірювань зразки сорбенту і фільтрів;
- вилучення радіонуклідів з великих за об'ємами проб води (сотні і тисячі літрів) і тривалі вимірювання препаратів проб дозволяють впевнено реєструвати низькі фонові рівні активності радіонуклідів і виявляти навіть невеликі перевищення існуючого фону;
- довготривалий відбір однієї проби дозволяє усереднити флуктуації мутності і концентрації радіонуклідів, відвернути випадкову похибку, яка може бути значною, якщо пробу відбирати методом миттєвого наповнювання.

Проби води і завислих наносів для радіонуклідного аналізу відбирали пробовідбірною системою «Мідія» [5, 7] два рази на місяць з катера, який ставили на стрижневу вертикаль, з горизонтів 0,2 та 0,8 м.

У серпні 1998 р. було відібрано пробу води об'ємом 400 л, з якої методом тангенційного фільтрування [19] було виокремлено завислі частки розміром більше 0,45 мкм. Цю пробу було використано для поділу наносів на розмірні фракції для подальшого визначення рівня забруднення кожної фракції цезієм-137.

У пробах води визначали такі показники: вміст завислих наносів ( $\text{г/м}^3$ ), розчиненого ( $\text{Бк/м}^3$ ) і завислого ( $\text{Бк/кг}$ ,  $\text{Бк/м}^3$ )  $^{137}\text{Cs}$ . Для визначення концентрації завислих наносів фільтри сушили за температури  $70^\circ\text{C}$  до повітряно-сухого стану перед пробовідбиранням і після нього.

Пробу завислих наносів, отриману за допомогою системи тангенційного фільтрування, ділили на розмірні фракції ( $> 0,05$ ,  $0,005\text{—}0,05$  і  $< 0,005$  мм) методом Сабаніна; пізніше цей метод було адаптовано В. П. Петеліним для аналізу донних відкладів [8].

Активність  $^{137}\text{Cs}$  в усіх пробах вимірювали на гамма-спектрометрі «ORTEC» з HPGe детектором упродовж не менше ніж 80 000 с. Похибка вимірювання ( $\pm \sigma$ ) здебільшого не перевищувала 10%.

За результатами вимірювань розраховували середньомісячні значення концентрації активності розчиненого ( $\text{Бк/м}^3$ ) і завислого ( $\text{Бк/м}^3$ ,  $\text{Бк/кг}$ )  $^{137}\text{Cs}$ . Всі характеристики було розраховано за даними спостережень у створі Дунай — Ізмаїл (Кілійський рукав). Для визначення транскордонного перенесення та загального виносу  $^{137}\text{Cs}$  р. Дунай у Чорне море використовували дані Держгідромету України про водний і твердий стік для створу Дунай — Рені. При цьому було припущено, що концентрація розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  на ділянці від м. Рені до Чорного моря суттєво не змінюється через відсутність бокових притоків і джерел радіоактивного забруднення нижче Рені.

Шляхом множення середньомісячних значень активності на середньомісячні значення водного і твердого стоку було отримано для створу Дунай — Рені місячні значення виносу  $^{137}\text{Cs}$  у розчині і на завислих наносах. Потім розраховували річні значення виносу і середньорічні концентрації  $^{137}\text{Cs}$  за період 1998—2002 і 2008 рр. Далі під виносом  $^{137}\text{Cs}$  Дунаєм у Чорне море матимемо на увазі перенесення цього радіонукліду через створ Дунай — Рені.

### **Результати досліджень та їх обговорення**

Середні для кожного року значення концентрації  $^{137}\text{Cs}$  у водному розчині і у завислих наносах, річні величини перенесення  $^{137}\text{Cs}$  у розчиненому стані та завислими наносами через гирло Дунаю містяться у таблиці 1. У таблиці 2 як приклад наведено щомісячні значення цих показників за 1998 р.

### 1. Середньорічна концентрація $^{137}\text{Cs}$ і величина щорічного перенесення $^{137}\text{Cs}$ через створ Дунай — Рені

Роки	Стік води, км <sup>3</sup>	Стік наносів, млн. тонн	Концентрація $^{137}\text{Cs}$		Величина перенесення $^{137}\text{Cs}$ , ГБк	
			у розчині, Бк/м <sup>3</sup>	у завислих наносах, Бк/кг	у розчині	завислими наносами
1998	221	21,0	1,28	21,2	283	444
1999	263	33,3	1,08	18,4	283	614
2000	215	18,3	0,46	14,5	100	266
2001	199	17,8	0,39	12,7	80,3	226
2002	217	20,9	0,74	11,9	161	249
2008	188	13,8	0,34	8,2	64,1	113

На рис. 2 наведено графіки зміни концентрації активності (Бк/м<sup>3</sup>) розчиненого і завислого  $^{137}\text{Cs}$ , побудовані за її вимірними значеннями.

#### Особливості гідрологічного режиму в 1997—2002 рр.

*Водний стік.* Середній за багаторічний період річний об'єм стоку Дунаю становить 212 км<sup>3</sup> (від 132 до 314 км<sup>3</sup> за 1962—2008 рр.). У коливаннях стоку Дунаю відмічено чергування циклів зміни водності різної тривалості [11]. Так, після 6-річного періоду низької водності 1989—1994 рр. (в середньому 169 км<sup>3</sup>/рік) настала висоководна фаза, яка тривала до 2006 р. (середній річний стік за цей період дорівнював 224 км<sup>3</sup>).

За винятком літньо-осіннього паводка 2002 року в 1997—2002 рр. ніяких надзвичайних гідрологічних явищ на водозборі Дунаю не сталося. Згаданий паводок, викликаний дощами на значній території (Чехія, Словаччина, Австрія), пройшов двома хвилями, спричинивши руйнівні наслідки в Чехії. До гирла Дунаю паводкова хвиля дійшла через 8—9 днів у послабленому вигляді.

*Твердий стік.* Завислі наноси відіграють важливу роль у формуванні рівня забруднення дунайських вод цезієм-137, у транспортуванні його річкою та винесенні у Чорне море. Особливістю Дунаю є те, що вміст завислих наносів (мутність, г/м<sup>3</sup>) у його воді значно вищий, ніж у великих річках Європи. Мутність залежить від витрат води, проте її коливання більш значні [3]. Так, протягом тривалої весняної повені 1999 року за витрат води 9300—13 700 м<sup>3</sup>/с у створі Дунай — Рені мутність води змінювалася від 48 до 1700 г/м<sup>3</sup>.

У багаторічному аспекті твердий стік Дунаю і, відповідно, мутність води зменшуються, що відзначали різні дослідники [2]. Так, за період 1921—1960 рр. середньорічна мутність у дельті Дунаю становила 340 г/м<sup>3</sup> [3]. З розрахунку, зробленого за даними спостережень ДГМО, випливає, що середня

**2. Середньомісячна концентрація  $^{137}\text{Cs}$  і величина щомісячного перенесення  $^{137}\text{Cs}$  через створ Дунай — Рені за 1998 р.**

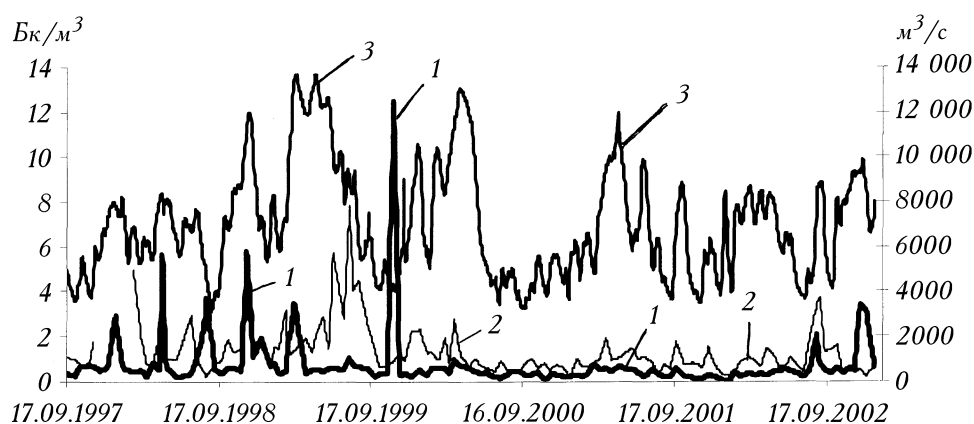
Період	Стік води, км <sup>3</sup>	Стік наносів, млн. тонн	Концентрація $^{137}\text{Cs}$		Величина перенесення $^{137}\text{Cs}$ , ГБк	
			у розчині, Бк/м <sup>3</sup>	у завислих наносах, Бк/кг	у розчині	завислими наносами
Січень	20,8	3,581	1,89	23,3	39,3	81,3
Лютий	15,6	2,710	0,50	26,6	7,84	71,4
Березень	15,9	1,071	0,40	30,1	6,31	32,9
Квітень	17,2	1,270	0,63	16,8	10,8	21,1
Травень	21,0	1,989	1,79	23,2	37,7	46,2
Червень	16,7	1,923	0,24	22,1	4,07	42,1
Липень	19,1	1,473	0,59	21,0	11,3	31,2
Серпень	12,9	0,589	2,38	13,3	30,8	8,8
Вересень	12,1	0,726	0,56	16,9	6,77	12,1
Жовтень	20,6	1,982	0,58	13,9	12,0	27,5
Листопад	26,3	2,239	2,89	19,8	76,1	43,5
Грудень	23,1	1,446	1,72	17,1	39,9	26,1
	221	21,0	1,28	21,2	283	444

за 1962—1992 рр. мутність води у гирловій зоні Дунаю дорівнювала 204 г/м<sup>3</sup>. Тенденції до її зменшення за цей період не виявлено, незважаючи на введення в експлуатацію двох великих водосховищ (Залізні Ворота I і II). У 1992 р. мутність води і стік наносів в дельті Дунаю різко зменшилися, а середня за 1990—2009 рр. мутність виявилася найнижчою за всю історію спостережень — 110 г/м<sup>3</sup>.

Таким чином, наші дослідження припали на період стабілізації стоку наносів на найнижчому за останні 90 років рівні. Очевидно, що до 1992 р. роль завислих наносів у перенесенні  $^{137}\text{Cs}$  була більшою, ніж тепер.

Можливою причиною зменшення мутності дунайської води міг бути техногенний вплив на процес водозбірної ерозії: меліоративні заходи [2], швидка і повсюдна зміна технології обробки ґрунтів у сільському господарстві, застосування інших протиерозійних заходів на сільськогосподарських угіддях басейну нижнього Дунаю тощо.

Раніше [3, 10] відзначалося, що вміст завислих наносів у воді головного русла і в різних рукавах дельти Дунаю відрізняється незначно. Наші розрахунки також показали, що середньорічні значення мутності у вершині дельти і на різних ділянках Кілійського рукава в 1997—2002 рр. були близькими [14]. Виявлено синхронний хід мутності у вершині дельти і за довжиною



2. Зміна концентрації активності розчиненого (1) і завислого  $^{137}\text{Cs}$  (2) та гідрограф стоку (3) (Дунай — Рені, 1997—2002 рр.).

Кілійського рукава. Відповідно, існує тісна кореляція між величинами стоку наносів у вершині дельти і у Кілійському рукаві [14].

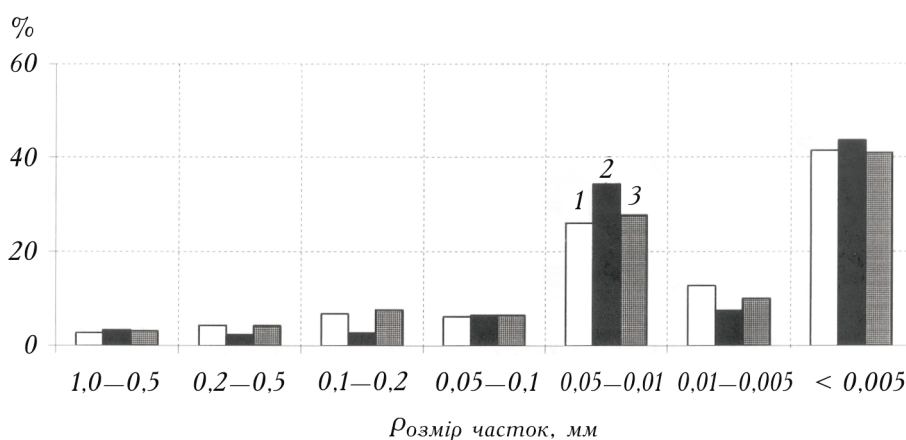
У складі завислих наносів у 1997—2002 рр. переважає мінеральна речовина — 88%. У цей період у створах Рені, Ізмаїл та Вилкове близько 80% завислих наносів мали розмір часток менше 0,05 мм (рис. 3). Через значну швидкість течії і високу турбулентність завислі частки усіх фракцій відносно рівномірно розподіляються у живому перерізі річкового потоку [10].

Ідентичність мутності води і гранулометричного складу наносів у вершині дельти та її головних рукавах у 1997—2002 рр. означає, що дельта Дунаю в той період була транзитною зоною для мулисто-глинистих наносів (< 0,05 мм), частка яких у складі зависі становила близько 80%. Ці наноси є головним носієм  $^{137}\text{Cs}$ . Зазначені обставини дозволяють нам поширювати на інші створи дельти Дунаю дані про активність  $^{137}\text{Cs}$  на завислих наносах (Бк/кг), отримані для створу Дунай — Ізмаїл.

### Поточні фонові рівні концентрації $^{137}\text{Cs}$

Радіонукліди глобальних і чорнобильських випадінь надходять у руслову мережу внаслідок поверхневого змиву їх обмінних (водорозчинних) форм, що містяться у верхньому (контактному) шарі ґрунту, з підповерхневим стоком, а також внаслідок ерозії ґрунтів водозбору під впливом техногенної діяльності і гідрометеорологічних факторів.

Аналіз даних показує, що концентрація розчиненого у воді  $^{137}\text{Cs}$  протягом 1997—2002 рр. і в 2007—2008 рр. змінювалася в діапазоні 0,1—0,8 Бк/м<sup>3</sup> — це так званий фоновий рівень, зумовлений змивом з водозбірної поверхні продуктів глобальних випадінь і «чорнобильського»  $^{137}\text{Cs}$  (див. рис. 2).



3. Гранулометричний склад завислих наносів у створах Рені (1), Ізмаїл (2) і Вилкове (3) (для кожного створу наведено середні дані за 1997—2002 рр.).

Виявлено випадки значного перевищення активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  над фоновими значеннями (див. рис. 2). Один з них можна пояснити зливом обмінних форм  $^{137}\text{Cs}$  в руслову мережу з поверхні водозбору в результаті екстремального дощового паводка (серпень 2002 р.). В усіх інших випадках відсутні видимі природні причини, що могли б спричинити значне підвищення концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$ . Далі буде показано, що найвірогіднішою причиною «сплесків» активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  є організовані скиди рідких радіоактивних відходів АЕС. Тому, розглядаючи динаміку фонових концентрацій розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  у дунайській воді, ці аномальні значення не враховували.

При аналізі тенденції зміни концентрації  $^{137}\text{Cs}$  у воді у 1997—2002 рр. треба враховувати ту обставину, що вже в середині 90-х років вона зменшилася до передчорнобильського рівня. Так, середньорічна концентрація  $^{137}\text{Cs}$  зменшилася на порядок протягом 1986—1989 рр. [1]. Цей період характеризувався фіксацією «чорнобильського»  $^{137}\text{Cs}$  (необоротна сорбція) мінеральними частками ґрунтів водозбору. Подальше зменшення  $^{137}\text{Cs}$  на порядок тривало близько десяти років. З 1997 до 2002 р. відбулося незначне зменшення середньорічної концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  — від 0,50 до 0,40 Бк/м<sup>3</sup> (табл. 3). Екологічний період напівзменшення ( $T_{0,5}$ ) активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  тоді становив 8,7 року (рис. 4). У 2007—2008 рр. концентрація розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  стабілізувалася на найнижчому за останні 50 років рівні. Його середньорічна концентрація у 2008 р. становила 0,34 Бк/м<sup>3</sup>,  $T_{0,5}$  за 2001—2008 рр. — 23,5 року.

У перші роки після аварії на ЧАЕС вміст розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  у річковій воді формувалася за рахунок вимивання надлишкової кількості обмінних форм радіонукліду схилним стоком з верхнього контактного шару ґрунту. Швидко зменшення концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  у річковій воді у 1986—1989 рр. зумовлено зменшенням кількості його обмінних форм у контактному шарі ґрунту внаслідок фіксації радіонукліду частками ґрунту. Вірогідно, з часом через конвекційне та дифузійне заглиблення  $^{137}\text{Cs}$  у тов-



### 3. Фонові середньорічні значення концентрації активності $^{137}\text{Cs}$ у водах гирлової ділянки р. Дунай, Бк/м<sup>3</sup>

Об'ємна активність $^{137}\text{Cs}$	1998 р.	1999 р.	2000 р.	2001 р.	2002 р.	2008 р.
У розчині	0,503	0,494	0,465	0,404	0,397	0,340
На завислих наносах	2,01	2,33	1,24	1,14	1,15	0,60
Частка на зависі, %	80	83	73	74	74	64

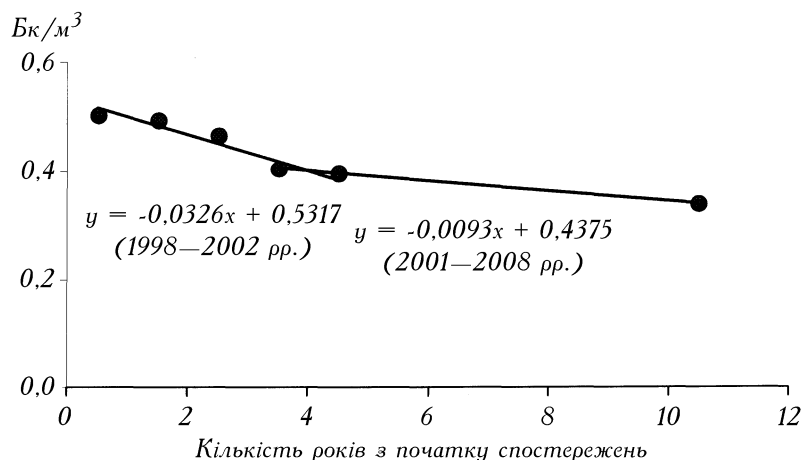
щу ґрунту у формуванні базового фонового рівня забруднення річкової води цезієм-137 поступово збільшувалася роль підповерхневого ґрунтового стоку. Підповерхнева складова стоку  $^{137}\text{Cs}$  є стабільнішою за схилу складову. Слід очікувати, що в подальшому темпи зменшення концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  у воді р. Дунай відповідатимуть темпам зменшення загальної кількості цього радіонукліду у ґрунтах водозбору через природний радіоактивний розпад.

Об'ємна активність  $^{137}\text{Cs}$ , який переносився завислими наносами, змінювалася в широкому діапазоні — від 0,2 до 8,0 Бк/м<sup>3</sup> (див. рис. 2). В той же час питома активність  $^{137}\text{Cs}$  у завислих наносах коливалася незначно — 10—36 Бк/кг у 1997—2002 рр. (рис. 5), що зумовлено відносною часовою однорідністю гранулометричного складу завислих наносів. Виявлено тісний лінійний зв'язок між об'ємною активністю  $^{137}\text{Cs}$  на завислих наносах (Бк/м<sup>3</sup>) і вмістом завислих наносів у воді (рис. 6).

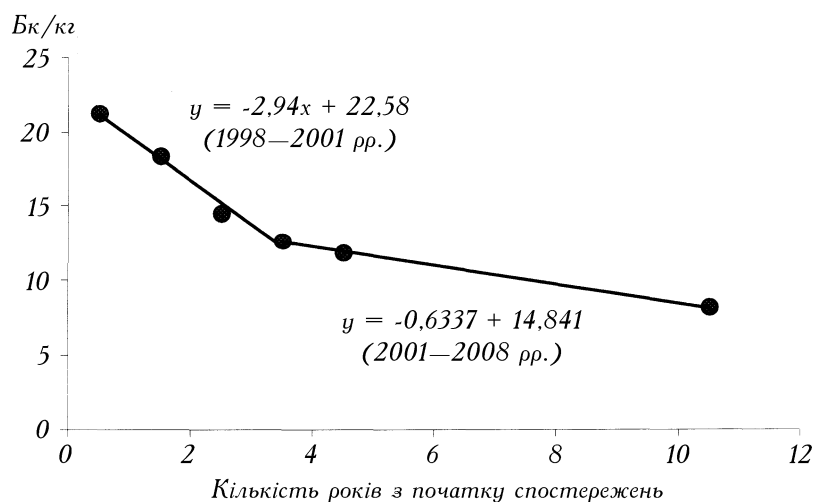
В той час як об'ємна активність розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  прямо характеризує рівень забруднення водного розчину, об'ємна активність радіонукліду на завислих наносах не є прямою характеристикою рівня їх забруднення, вона показує лише кількість активності на завислих наносах в одиниці об'єму води (Бк/м<sup>3</sup>) за певного рівня забруднення самих наносів. Тому у розрахунках використано значення саме питомої активності  $^{137}\text{Cs}$  у завислих наносах як прямої характеристики рівня їх забруднення.

Вміст часток розміром менш як 0,005 мм, які є найзабрудненішими у складі завислих наносів, перевищував 40% (див. рис. 3). Ці частки є продуктом водозбірної ерозії, вони утворюють так звану транзитну фракцію наносів, тобто таких, що не осаджуються на дно в річкових умовах. За речовинним складом це — глинисті мінерали (іллїт, каолінїт, хлорїт, смектїт, вермикулїт [18]). Наші розрахунки показують, що на ці частки припадає близько 90% всієї активності  $^{137}\text{Cs}$ , пов'язаної із завислими наносами. Їх рівень забруднення цезієм-137 становив у 1998 р. близько 140 Бк/кг (рис. 7), що відповідає середньому рівню забруднення пилуватих часток у верхньому шарі ґрунтів дунайського водозбору [21].

Загалом рівень забруднення завислих наносів цезієм-137 зменшився з  $21 \pm 12$  Бк/кг в 1998 р. до  $12 \pm 8$  Бк/кг в 2002 р. (див. рис. 5). У 2008 р. питома активність становила  $8,2 \pm 4,4$  Бк/кг, зменшившись майже утричі з 1998 р. Вірогідно, це відбиває ступінь зменшення рівня забруднення верхнього шару водозбірних ґрунтів, за рахунок ерозії якого утворюються завислі на-



4. Середньорічна концентрація розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  у водах гирлової ділянки Дунаю.



5. Середньорічна питома активність  $^{137}\text{Cs}$  у завислих наносах гирлової ділянки Дунаю.

носи. Вміст  $^{137}\text{Cs}$  у верхньому шарі зменшується з часом не лише через природний радіоактивний розпад, а й через конвективне перенесення та дифузію радіонукліду углиб ґрунту.

У 1997—2001 рр. екологічний період напівзменшення питомої активності  $^{137}\text{Cs}$  у завислих наносах становив 3,8 року. З 2001 р. зменшення активності уповільнилося (див. рис. 5), і  $T_{0,5}$  у 2001—2008 рр. дорівнював 10,4 року.

Розрахунки показують, що більша частина  $^{137}\text{Cs}$  у р. Дунай переноситься наносами (див. табл. 3). За роки спостережень (1998—2008) частка виносу  $^{137}\text{Cs}$  наносами поступово зменшилася з 80—83 до 65% і, ймовірно, скорочу-

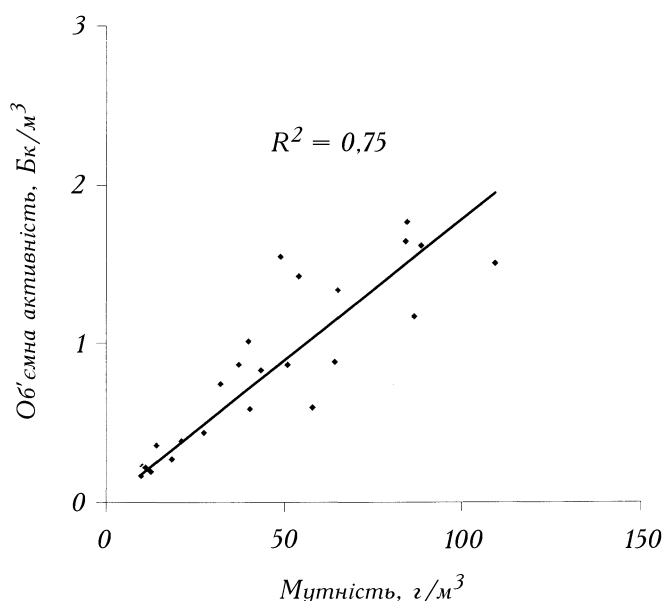
ватиметься далі через те, що рівень забруднення наносів цезієм-137 зменшується швидше, ніж рівень забруднення водного розчину.

### *Розподіл $^{137}\text{Cs}$ між твердою та рідкою фазами міграції*

За даними спостережень у створі Дунай — Ізмаїл нами розраховано коефіцієнти розподілу  $^{137}\text{Cs}$  між рідкою (водний розчин) та твердою (завислі наноси) фазами міграції для усього періоду досліджень. Коефіцієнт розподілу дорівнює відношенню його концентрацій у твердій та рідкій фазах:

$$K_d = C_{\text{ТВ}}/C_{\text{Р}}$$

де  $C_{\text{ТВ}}$  — питома активність  $^{137}\text{Cs}$  у твердих частках, Бк/кг;  $C_{\text{Р}}$  — концентрація активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$ , Бк/л.



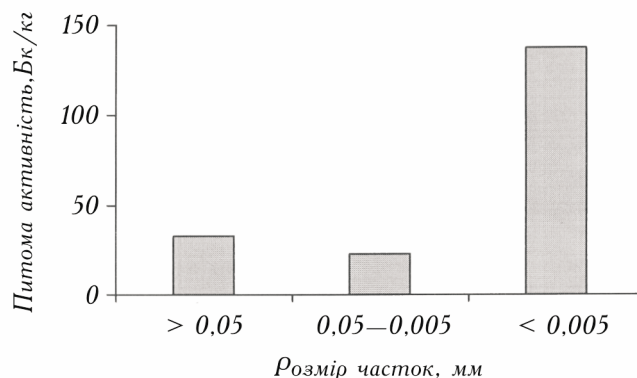
6. Зв'язок між об'ємною активністю «завислого»  $^{137}\text{Cs}$  та мутністю (Дунай — Ізмаїл, 1999 р.).

$K_d$  є важливим параметром, який використовують для моделювання міграції радіонуклідів як у ґрунтах, так і у водних об'єктах. Повна сорбційна рівновага  $^{137}\text{Cs}$  в ґрунтах та донних відкладах настає за стабільних умов приблизно через рік [15]. Вважається, що використання  $K_d$  як єдиного параметра, який характеризує міжфазовий розподіл радіонуклідів, є коректним лише для опису процесів, тривалість яких суттєво більша за тривалість досягнення рівноваги. Зазначимо, що у динамічних умо-

вах річкового потоку сорбційної рівноваги у системі «завислі наноси/водний розчин» бути не може.

Як було показано вище, найзабрудненішою є мулово-глиниста фракція наносів, яка складається переважно з часток водозбірного походження. Ці частки стали забрудненими ще тоді, коли перебували у складі ґрунтів водозбору. Характер зв'язку  $^{137}\text{Cs}$  з твердою матрицею — стійка необоротна сорбція, що виключає забруднення водного розчину цезієм-137 від завислих наносів за тих фізико-хімічних умов, які існують у р. Дунай.

Активність розчиненого у воді  $^{137}\text{Cs}$  у 1997—2002 і 2008 рр. була дуже низькою, її коливання протягом періоду спостережень були не настільки значними, щоб помітно впливати на питому активність завислих наносів. Навіть коли в Дунай скидалися радіоактивні відходи з АЕС (не менше 6 разів у 1998—2002 рр., за нашими припущеннями) і концентрація розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  зростала в



7. Питома активність  $^{137}\text{Cs}$  у різних за розміром частках завислих наносів (Дунай — Ізмаїл, 23.07.1998 р.).

10—20 разів, ми не спостерігали збільшення рівня забруднення завислих наносів цезієм-137. За результатами вимірювань не виявлено зв'язку між концентрацією  $^{137}\text{Cs}$  у розчині і на завислих наносах. Тому ті значення коефіцієнту розподілу  $^{137}\text{Cs}$  між рідкою та твердою фазами, які можна визначити для певного створу у певний момент, є випадковими і залежать від багатьох чинників: питомої активності наносів у певний момент (що пов'язано з їх походженням, гранулометричним і речовинним складом), концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  тощо. Так, за низьких витрат води в період межені завислі наноси складаються з мулисто-глинистих часток, які мають високі сорбційні властивості, відповідно значення  $K_d$  високі. За великих витрат води у складі наносів переважають піщані частки з низькими сорбційними властивостями — у такий період значення  $K_d$  мінімальні.

Для кожного року визначено середньозважені значення  $K_d$  і діапазон їх зміни на основі 135 вимірювань концентрації  $^{137}\text{Cs}$  у воді і завислих наносах у створі Дунай — Ізмаїл протягом 1998—2002 та 2008 рр. (табл. 4).

Звертає на себе увагу те, що верхня межа  $K_d$  виявилася близькою для кожного року. Найбільші значення  $K_d$  мали бути у тих випадках, коли у складі наносів переважали найдрібніші частки. Значення  $K_d$  зменшуються з часом через більш швидке зменшення питомої активності завислих наносів порівняно з активністю водного розчину.

### **Додаткові техногенні впливи на рівень забруднення Дунаю цезієм-137**

*Вплив організованих скидань радіоактивних відходів.* Як відзначалося вище, фонові концентрації радіонуклідів у р. Дунай визначаються зливом з водозбору радіонуклідів глобальних випадін періоду випробувань ядерної зброї, а також радіонуклідів «чорнобильського» походження. У 1997—2002 рр. було зареєстровано кілька випадків суттєвого перевищення концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  над фоновими рівнями (див. рис. 2). Ці переви-

4. Середньорічні значення  $K_d$  (гирлова ділянка Дунаю, 1998—2002 і 2008 рр.)

Роки	$^{137}\text{Cs}$ (завись), Бк/кг	$^{137}\text{Cs}$ (розчинений), Бк/м <sup>3</sup>	$K_d$ (середній за рік), л/кг	Діапазон зміни $K_d$
1998	21,2	0,50	42100	21000—100000
1999	18,4	0,49	37200	22000—82000
2000	14,5	0,47	31200	19000—96000
2001	12,7	0,40	31400	20000—93000
2002	11,9	0,40	30000	10000—97000
2008	8,2	0,34	24100	11000—115000

щення, на нашу думку, було спричинено надходженням додаткової кількості  $^{137}\text{Cs}$  або прямо в річку (організовані скиди з АЕС), або на поверхню водозбору з подальшим дощовим зливом в руслову мережу. Кожного разу були відсутні видимі природні причини, які могли б викликати значне підвищення активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$ .

Так, на початку листопада 1999 р. вміст розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  короткочасно перевищив рівень попередніх шести місяців більш ніж у 20 разів. Відзначимо, що це зростання спостерігалось під час тривалої осінньої межени за мінімальних для цього року витрат води, і отже не могло бути спричинене дощовим зливом з поверхні водозбору. У всіх інших випадках концентрація розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  зростала за високих рівнів і витрат води (травень 1998 р., листопад 1998 р., березень 1999 р., грудень 2002 р.).

Стрімкість і ступінь підвищення активності дозволяють припустити, що найімовірнішою причиною цього були скиди рідких радіоактивних відходів у річку. Через відсутність короткоживучих радіонуклідів у пробах можна припустити, що в Дунай потрапляли «старі» (витримані) рідкі радіоактивні відходи, які тривалий час зберігалися на АЕС, у кількості, набагато вищій за нормативи штатних скидів. Характерною рисою забруднень, зумовлених скиданнями у річки рідких радіоактивних відходів, є їхня швидкоплинність. Заплановані скидання відходів проводять, як правило, за високих витрат води, для того щоб ступінь їхнього розведення був якнайбільшим.

Післячорнобильські спостереження показують, що навіть у річках Прип'ять і Дніпро, які течуть через території з високим рівнем радіоактивного забруднення, за жодних гідрометеорологічних умов не було таких різких коливань активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$ , які спостерігалися в 1998—1999 і 2002 рр. в гирлі Дунаю. Протягом 2000—2002 рр. не було зареєстровано жодного такого випадку (див. рис. 2), хоча за цей час було кілька великих паводків, які супроводжувалися затопленням заплави Дунаю та його притоків. Все це дає вагомі підстави говорити про організовані скидання радіоактивних відходів у р. Дунай як найбільш ймовірну причину зареєстрованого зростання радіоактивності води.

5. Оцінка джерел надходження  $^{137}\text{Cs}$  в р. Дунай

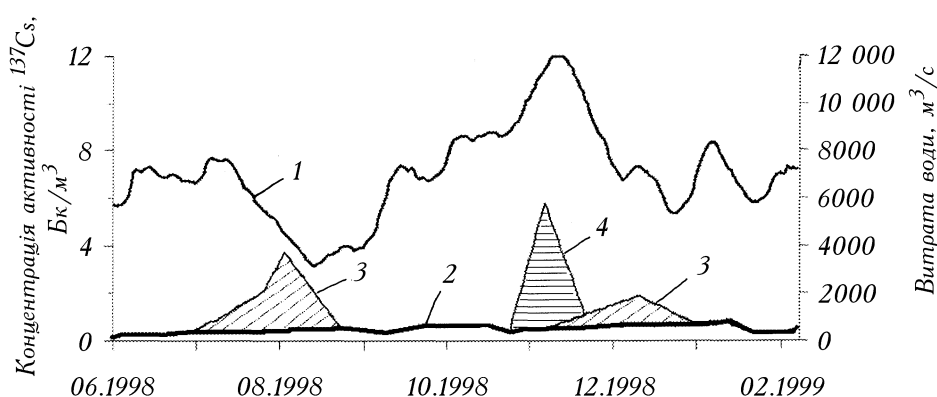
Роки	Фоновий поверхневий змив, ГБк	Через аварію в Іспанії, ГБк	Історичні паводки, ГБк	Скиди з АЕС, ГБк	Загальне винесення, ГБк	Внесок скидів з АЕС, %
1998	111	46	—	126	283	45
1999	130	4,8	—	148,2	283	52
2000	100	—	—	—	100	—
2001	80,3	—	—	—	80,3	—
2002	86,5	—	12,3	62,2	161	38
2008	64,1	—	—	—	64,1	—

Розрахунки показали, що в 1997—2002 рр. через скидання радіоактивних відходів з АЕС у Дунай додатково потрапило 336 ГБк  $^{137}\text{Cs}$ , що становило 37% загального перенесення цього радіонукліду у розчиненій формі через гирлову ділянку (табл. 5). В 1999 р. частка скидів у загальному винесенні розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  досягла 52%.

*Вплив неенергетичних джерел забруднення.* Характер зростання концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  у липні — серпні 1998 р. — відсутність чітко вираженого фронту забруднених вод, повільне тривале збільшення активності за низьких межених витрат води і загальна тривалість проходження забруднених вод через створ спостережень (близько 45 діб) — дає підстави припустити, що причиною забруднення річки був не разовий організований скид, а змив  $^{137}\text{Cs}$  з водозбірної поверхні. Змив такого масштабу міг відбутися лише при «свіжому» надходженні на поверхню водозбору значної кількості радіонукліду. Як виявилось згодом, саме це сталося наприкінці травня 1998 р. внаслідок радіаційного інциденту на металургійному комбінаті на півдні Іспанії (Aserinox plant in Algeciras). Тоді у плавильній печі було розплавлено контейнер з  $^{137}\text{Cs}$ , що потрапив туди з металобрухтом. Стався викид  $^{137}\text{Cs}$  в атмосферу, який поширився з повітряними масами в північно-східному напрямку [12]. В результаті випадінь на земну поверхню було забруднено верхню частину водозбору Дунаю (в межах Німеччини, Австрії, Словаччини).

У зв'язку з вищезазначеним найімовірнішою причиною підвищення активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  у гирловому створі р. Дунай у другій половині липня 1998 року (рис. 8), на наш погляд, було надходження змитих атмосферними опадами у руслову мережу обмінних форм цього радіонукліду з ареалів «свіжого» забруднення. Не виключено, що вплив цього забруднення міг спостерігатися і під час зимового паводка 1998 року за рахунок змиву з поверхні водозбору надлишкової кількості обмінних форм  $^{137}\text{Cs}$ . Усього, за нашими приблизними оцінками, через дельту Дунаю було перенесено близько 50 ГБк  $^{137}\text{Cs}$  змивами випадінь, що потрапили на поверхню дунайського водозбору внаслідок радіаційного інциденту в Іспанії (див. табл. 5).

Згідно з нашими розрахунками вплив АЕС на рівень радіоактивного забруднення р. Дунай у 1997—2002 рр. був істотним порівняно з тим фоновим



8. Зміна концентрації розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  під час проходження через гирлову ділянку Дунаю вод, забруднених внаслідок радіаційного інциденту в Іспанії: 1 — витрата води; 2 — фоновий рівень  $^{137}\text{Cs}$ ; 3 — змив «іспанського»  $^{137}\text{Cs}$ ; 4 — скиди з АЕС.

забрудненням, яке спричинилося зливом з поверхні водозбору глобальних і чорнобильських випадінь. На нашу думку, практика скидання «старих» радіоактивних рідких відходів була звичайною в басейні Дунаю. Скидання проводили під час високих витрат води для більшого розбавлення відходів. Не всі випадки перевищення фону могли бути нами зареєстровані через швидкоплинність проходження забруднених вод через створ спостережень та недостатню частоту відбору проб. Хоча в усіх випадках, які згадувалися вище, концентрація  $^{137}\text{Cs}$  не перевищувала встановлених контрольних рівнів, сама практика неоголошеного скидання є грубим порушенням екологічної безпеки.

### Транскордонне перенесення і винесення у Чорне море

Розрахунок середньомісячних і середньорічних величин концентрації  $^{137}\text{Cs}$ , а також його місячного та річного стоку виконано для створу Дунай — Рені. Це зроблено, для того щоб охарактеризувати, з одного боку, транскордонне перенесення  $^{137}\text{Cs}$ , з іншого — його винесення у Чорне море. Дельтова зона Дунаю від м. Рені до зовнішнього краю дельти є безприточною і транзитною для води, завислих наносів і забруднюючих речовин. За нашими розрахунками, у 1997—2002 рр. Дунаєм в Чорне море було винесено  $^{137}\text{Cs}$  у розчиненому вигляді 907 ГБк та 1800 ГБк на завислих наносах, що менше 0,2% загальної кількості цього радіонукліду у водах Чорного моря.

Винесення  $^{137}\text{Cs}$  Дунаєм у Чорне море є незначним порівняно з іншими джерелами радіоактивного забруднення моря [9, 13]. Концентрація  $^{137}\text{Cs}$  у водах Дунаю завжди була в десятки разів нижчою, ніж у Чорному морі. Через це вміст  $^{137}\text{Cs}$  у водах північно-західної частини Чорного моря завжди нижчий, ніж середній для всієї акваторії [9].

### Висновки

Аналіз представленої матеріалу дозволяє припустити, що за будь яких гідрологічних сценаріїв і за відсутності додаткового «свіжого» забруднення кон-

центрація активності розчиненого  $^{137}\text{Cs}$  і питома активність  $^{137}\text{Cs}$  у завислих наносах не виходитимуть за межі того фонового діапазону їх коливань, який склався на сьогодні (відповідно  $0,1\text{—}0,6\text{ Бк/м}^3$  і  $2\text{—}20\text{ Бк/кг}$ ).

З отриманих результатів видно, як важливо визначати вміст радіонуклідів окремо у водному розчині і у завислих наносах, вимірювати дуже низькі фонові концентрації радіонуклідів з прийнятною похибкою (у нашому випадку не більше 10%). Тільки за цих двох умов можна відстежувати тенденції радіоактивного забруднення, отримувати кількісні показники (параметри) для моделювання міграції радіонуклідів у водному середовищі та по харчових ланцюгах, виявляти та оцінювати «свіже» забруднення річки.

Через індустріальну завантаженість басейну Дунаю, яка надалі зростатиме, важливо оптимізувати регламент спостережень за радіоактивною забрудненістю р. Дунай. Досвід 1997—2002 рр. показує, що для виявлення «свіжого» забруднення та оцінки його масштабів з достатньою точністю частота пробовідбору має бути не меншою ніж три рази на місяць. Із дев'яти випадків суттєвого перевищення фонового рівня активності  $^{137}\text{Cs}$ , зафіксованого у 1997—2002 і 2007—2008 рр., сім було спричинено, на нашу думку, скидами рідких відходів з АЕС. Тому доцільно ввести в регламент спостережень визначення тритію як додаткового і надійного індикатора скидів з АЕС.

Хоча більша частка  $^{137}\text{Cs}$  переноситься завислими наносами, особливу увагу під час спостережень слід приділяти розчиненим радіонуклідам, оскільки вони легше засвоюються живими організмами (також людиною). Радіонукліди на завислих наносах є безпечними тому, що їх фіксація мінеральними частками є стійкою і необоротною. Забруднені завислі наноси переносяться водним потоком через усю дельту Дунаю і відкладаються у Чорному морі у місцях стабільного мулонакопичення. Немає шляхів, по яких радіонукліди із завислих наносів або донних відкладів можуть потрапляти в організм людини. Тому для розрахунку внутрішніх дозових навантажень на гідробіоти та людину потрібно брати до уваги концентрацію розчинених радіонуклідів.

\*\*

*Проанализированы результаты многолетних наблюдений за содержанием  $^{137}\text{Cs}$  в воде и взвешенных наносах р. Дунай. Рассчитаны среднемесячные и среднегодовые концентрации  $^{137}\text{Cs}$ , ежемесячные и ежегодные величины переноса этого радионуклида через устьевую область Дуная. Оценены долгосрочные тенденции загрязнения, рассчитаны экологические периоды полуменьшения активности  $^{137}\text{Cs}$  в воде и взвешенных наносах. Рассчитаны коэффициенты распределения  $^{137}\text{Cs}$  между твердой и жидкой фазами миграции. Выявлены и оценены дополнительные загрязнения вследствие промышленной деятельности (сбросы с АЭС, радиационные аварии). Результаты исследований пригодны для расчета параметров миграции  $^{137}\text{Cs}$  по пищевым цепям, для калибрования моделей речного транспорта  $^{137}\text{Cs}$ .*

\*\*

*The results of long-term observations for  $^{137}\text{Cs}$  content in water and suspended sediments are analysed. The average monthly and annual concentrations of  $^{137}\text{Cs}$ , the monthly and annually discharges of this radionuclide via Danube delta are estimated. The long-term contamination tendencies are evaluated, the ecological half-lives of the dissolved and part-*



*iculate  $^{137}\text{Cs}$  are calculated.  $^{137}\text{Cs}$  distribution between liquid and solid phase are quantified. The additional industrial influences (releases from NPP, nuclear accidents) are revealed and evaluated. The results of this study are suitable for estimation of  $^{137}\text{Cs}$  transfer by food chains, for the modeling of  $^{137}\text{Cs}$  transport in river.*

\*\*

1. Гедеонов А.И., Гривченко З.Г., Иванова Л.М. и др. Радионуклиды стронция и цезия в воде низовья Дуная в 1985—1990 гг. // Атом. энергия. — 1993. — Т. 74, № 1. — С. 58—63.
2. Гидрология дельты Дуная / Под ред. В. Н. Михайлова. — М.: ГЕОС, 2004. — 448 с.
3. Гидрология устьевой области Дуная / Под ред. Я. Д. Никифорова и К. Дьякону. — М.: Гидрометеиздат, 1963. — 383 с.
4. Кулебакина Л.Г., Поликарпов Г.Г. Результаты многолетнего радиоэкологического исследования в устье Дуная и прилегающей части Черного моря // Докл. АН Украины. Сер. Б. — 1990. — № 3. — С. 68—71.
5. Методические рекомендации по определению радиоактивного загрязнения водных объектов / Под ред. С. Вакуловского. — М.: Гидрометеиздат, 1986. — 78 с.
6. Михайлов В.Н., Вагин Н.Ф., Морозов В.Н. Основные закономерности гидрологического режима дельты Дуная и его антропогенных изменений // Вод. ресурсы. — 1981. — № 6. — С. 22—44.
7. Настанова гідрометеорологічним станціям і постам. Вип. 12. Ч. 2. Спостереження за радіоактивним забрудненням поверхневих вод суші і морських вод. — К.: Держгідромет України, 2010. — 144 с.
8. Петелин В.П. Гранулометрический анализ морских донных осадков. — М.: Наука, 1967. — 76 с.
9. Стокозов М.О. Довгоживучі радіонукліди  $^{137}\text{Cs}$  і  $^{90}\text{Sr}$  у Чорному морі після аварії на Чорнобильській АЕС і їхнє використання в якості траєкторії процесів водообміну: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. — Севастополь, 2004. — 20 с.
10. Тимченко В.М. Эколого-гидрологические исследования водоемов северо-западного Причерноморья. — Киев: Наук. думка, 1990. — 239 с.
11. Черой О.И. Сток воды, наносів і морфологічні процеси у гирловій області річки Дунай: Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. — Одеса, 2009. — 18 с.
12. Ellis J.S., T.J.Sullivan. An advanced system for environmental emergency response // Proc. of IRPA-10, Hiroshima. — 2000.
13. Kanivets V.V., Voitsekhovitch O.V., Simov V.G., Golubeva Z.A. The post-Chernobyl budget of  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{90}\text{Sr}$  in the Black Sea // J. of Environ. Radioactivity. — 1999. — Vol. 43, N 2. — P. 121—135.
14. Kanivets V.V. The role of the suspended sediments in transportation of  $^{137}\text{Cs}$  by the Danube River // XXIII conf. of the Danubian Countries on the Hydrolog. Forecast. and Hydrolog. Bases of Water Management, Belgrad, 28—31 Aug., 2006. — P. 73—74.
15. Konoplev A., Bulgakov A., Hilton J. et al. Long-term kinetics of radiocesium fixation by soils // Freshwater and Estuarine Radioecology: Studies in Environmental Science 68. — Elsevier Science B.V., 1997. — P. 173—182.

16. Kurtács E., Szerbin P., Guczi J., Szaby G. Investigation of radioactive contamination of the aquatic environment: investigation of Danube water, sediments and biota // J. of Food Physics. — 1994. — Vol. 58. — P. 85—96.
17. Maringer F.J., Szerbin P., Szaby G. et al. Artificial and natural radionuclides in the Austrian and the Hungarian part of the Danube // Proc. of the 23 IRPA Regional Congress on Radiation Protection in Central Europe, Budapest. — 1999.
18. Mihai S. A., Mather J. D. Role of mineralogical structure of sediments in accumulation of radionuclides and trace elements // J. of Radioanal. and Nucl. Chemistry. — 2003. — Vol. 256, N 3. — P. 425—430.
19. *Operating and Assembly Instructions for Pellicon Acrylic Holders, Assemblies and Systems.* — Bedford, USA: Millipore Corporation, 1992. — 101 p.
20. Paunescu N., Galeriu D., Margineanu R., Iorgulescu A. Environmental radioactivity in Romania Danube River area during 1986—1990 // J. of Radioanal. and Nucl. Chemistry. — 1992. — Vol. 163, N 2. — P. 289—299.
21. Szerbin P., Koblinger-Bokori E., Koblinger L. et al.  $^{137}\text{Cs}$  migration in Hungarian soils // Sci. Tot. Environ. — Vol. 227. — P. 215—227.
22. Vukovic Z., Sipka V., Todorovic D., Stankovic S. Long lived radionuclides in the ecosystem of the Sava river // J. of Radioanal. and Nucl. Chemistry. — 2006. — Vol. 268, N 1. — P. 129—131.

Український науково-дослідний  
гідрометеорологічний інститут, Київ

Надійшла 06.07.11