

УДК 004.5, 537.5

PACS number(s): 29.20.D-, 29.27.Fh, 29.85.Ca

## РАДІОСПЕКТРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ДОННИХ ВІДКЛАДЕНЬ Р. БОРЖАВА (ЗАКАРПАТТЯ): СЕЗОННІ ТА ПРОСТОРОВІ ЗАКОНОМІРНОСТІ

Н. Симканич

*Інститут електронної фізики НАН України  
вул. Університетська, 21, 88000 Ужгород, Україна  
e-mail: [nuclear@email.uz.ua](mailto:nuclear@email.uz.ua)*

Запропоновано дані дослідження вмісту радіонуклідів рядів  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{40}\text{K}$  та  $^{137}\text{Cs}$  в просторово- та часово-рознесених точках пробовідбирання намулів р. Боржава. Отримані дані систематизовано з використанням теорії багатовимірної кореляційної аналізу. Обговорюється механізм сезонного “самоочищення” Карпат.

*Ключеві слова:* радіоекологія, гамма-спектрометрія, донні відкладення, ріки, радіонукліди, геохімія.

У статті вивчено вплив природних та антропогенних чинників на характер поширення гамма-активних нуклідів (ГАН) як природних рядів розпаду урану та торію, так і ізотопів К-40 та техногенного Cs-137. Таке дослідження провели на прикладі донних відкладень р. Боржава, що входить до числа чотирьох найбільших річок Закарпаття, які протікають в найбільш густонаселених регіонах області з площею водозбору 1 150 км<sup>2</sup>.

Важливість дослідження полягає в тому, що водні ресурси Закарпаття географічно належать до басейну річки Тиса, одного із найбільших приток р. Дунаю, і прямо, чи опосередковано впливають на якість життя значних регіонів Східної та Центральної Європи. Аналіз вмісту ГАН як природного, так і штучного походження у намулах річок, водоймищ може дати важливу інформацію про специфіку геохімічного стану ділянок Карпат та вплив на них господарської діяльності людини [1]. З цією метою були проведені дослідження зразків намалу, отриманих у просторово- та часово- рознесених (2006–2008 рр.) точках пробовідбору русла р. Боржава. Вибір ГАН як „маркерів” особливостей геохімічних та техногенних показників регіону не є випадковим. Відомо [2], що геохімія ГАН природних рядів визначається трьома чинниками: 1) хімічні властивості, до яких належать досліджувані ізотопи; 2) радіоактивні властивості; 3) фізико-хімічні умови середовища. Якщо система, в якій знаходяться ГАН, є закритою, тобто не відбувається зміна пропорції окремих ГАН відносно інших, то в ряду настає радіоактивна рівновага [3]. Тип порушення рівноваги в генетично пов'язаних ланцюжках ізотопів природних рядів дуже важливий для визначення ролі та впливу зовнішніх чинників в цьому процесі. Додаткову інформацію може дати багатомірний кореляційний аналіз даних радіоспектроскопічних досліджень для побудови багатофакторної радіоекологічної моделі.

Предметом дослідження є вміст в донних відкладеннях р. Боржава (Закарпаття) найпоширеніших та практично значимих радіонуклідів рядів торію та урану, а також природного  $^{40}\text{K}$  та техногенного  $^{137}\text{Cs}$ . Відомо, що найбільш довгоживучі ізотопи  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  утворилися внаслідок первинного нуклеосинтезу, періоди їхнього напіврозпаду ( $T_{1/2}$ ) зіставні з часом існування Землі. Вони мають високу поширеність: кларк  $^{232}\text{Th}$  становить 13 г/т, відповідно, для  $^{238}\text{U}$  – 2,5 г/т [4]. Якщо загальна поширеність хімічних елементів земної кори залежить від властивостей їхніх атомних ядер, то характер поширення – від хімічних властивостей.

За хімічними властивостями Th та U належить до групи актинідів: у природному середовищі Th наявний у ступені окиснення  $4+$ , а U – у двох ступенях окиснення:  $4+$  та  $6+$ . У розчинах катіони  $\text{Th}^{4+}$  та  $\text{U}^{4+}$  є лише в кислому середовищі, мають здатність до гідролізу та комплексоутворення, причому комплекси на основі Th за цих умов є більш стійкими, ніж для U.

Вплив фізико-хімічних умов середовища на геохімію радіоізоотопів рядів Th та U доцільно провести окремо для екзо- та ендегенних процесів. Геохімічна поведінка Th та U в екзогенних умовах визначається значною мірою окисно-відновлювальними реакціями [3]. Перехід у розчин не лише цих хімічних елементів, але й продуктів їхнього розпаду забезпечує їхню рухливість та поширеність у природі. Варто враховувати меншу стійкість розчинних сполук Th порівняно з U та їх більшу схильність до гідролізу. Оскільки гідроксид Th є досить розчинним у воді, він має більший ступінь вилущування в породах, ніж сполуки U. Члени природних рядів  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  пов'язані між собою процесами послідовних та незворотних  $\alpha$ - та  $\beta$ -розпадів. Коли система, в якій знаходиться радіонуклід того чи іншого ряду є закритою, то настає радіоактивна рівновага. У разі, коли  $T_{1/2}$  материнських радіонуклідів ( $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) більші ніж такий самий параметр інших членів ряду, то умова рівноваги виражається співвідношенням:

$$N_1/T_1 = N_2/T_2 = \dots = N_i/T_i = A,$$

де  $N_i$  – число, а  $T_i$  – період напіврозпаду взаємопов'язаних нуклідів ряду  $i$ -го сорту,  $A$  – їхня активність. Швидкість встановлення радіоактивної рівноваги в ряді розпаду залежить від періоду напіврозпаду найбільш довгоживучих членів ряду, а для пари взаємопов'язаних радіонуклідів визначається періодом напіврозпаду дочірнього ядра. Відхилення від стану рівноваги радіонуклідів природних рядів можливо внаслідок особливостей їх хімічних та радіоактивних властивостей, а також фізико-хімічного стану середовища. Геохімія ГАН – “маркерів” зумовлена близькістю до вихідних ізотопів  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ , дифузією атомів віддачі при ядерних перетвореннях та швидкістю радіоактивного розпаду (нагромадження). Хімічна взаємодія суттєво залежить від стану матриці речовини, в якій перебувають радіонукліди.

Речовина, з якої складаються донні відкладення гірських річок є сумішшю кластичних (продукти руйнування гірських, вулканічних порід) та мулистих (органічні та мінеральні колоїдні матеріали) компонент. Перша з них має такий самий радіоізотопний склад як і вихідні скелісті породи, а порушення рівноваги в генетичних ланцюжках ізотопів можливе внаслідок їх вилущування в воді на межі розподілу фаз за рахунок значної питомої поверхні. Мулиста ж компонента є непоганим сорбентом, її хімічний та ізотопний склад формується та змінюється під впливом річкової води. Особливістю гірських річок є значна площа водозбору, швидка зміна наповнюваності їхніх русел. Велика швидкість течії сприяє оновленню компонент донних відкладень, тому їх мікроелементний склад відображає стан та зміну хімічних властивостей річкової води за фіксований проміжок часу. Періодична у часі вибірка зразків донних відкладень

та вивчення динаміки зміни складу їхніх ГАН є важливим елементом моніторингу не лише стану водних ресурсів гір Закарпаття, але й прилеглих до них територій.

Це свідчить про специфіку пробовідбирання щодо донних відкладень гірських річок, потребу забезпечення інформативності та достовірності вибірки зразків, а також досліджуваної сукупності (бібліотеки) ГАН для характеристики вмісту та ступеня порушення рівноваги рядів  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Така методика має враховувати схему формування мікроелементного складу зразків унаслідок кластичних компонент (власний геохімічний склад), хімічної активності хімічних елементів ГАН; площі водозбору, впливу ділянок річки, розташованих вгору за течією, а також сезонних чинників та метеоумов (див. [2]).

Дослідження проводили на зразках донних відкладень р. Боржава, рис. 1, *а*,

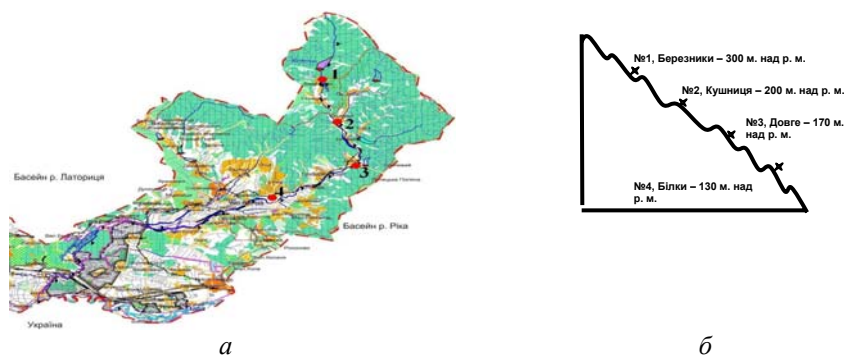


Рис. 1. Географічне (*а*) та просторове (*б*) розташування точок пробовідбору вздовж русла р. Боржава (Закарпаття)

Поблизу чотирьох населених пунктів вздовж р. Боржава проводили пробовідбір зразків донних відкладень, які, згідно з [2], вибиралися біля населених пунктів та вище них і знаходилися одна від одної на відстані 6–10 км. Причому точка пробовідбору №1 (Березники) вибиралася у верхів'ї річки, інші: №2 – Довге, №3 – Кушниця, №4 – Білки були розташовані нижче за течією річки, де антропогенне навантаження зростає за рахунок збільшення густини населення, зростання кількості неочищених стічних вод, неконтрольованих сміттєзвалищ вздовж берегів тощо. Перепад висот вздовж русла р. Боржава, де проводився пробовідбір, становив 270 м, рис.1, *б*, частота пробовідбору забезпечувала вибірку по 2–3 зразки для кожної точки на одну пору року (2006–2008 рр.), усього досліджено 44 зразки. Пробовідбір зразків мулової грязі річок вагою по 1 500–2 000 г здійснювався у фіксованих точках ручним методом з використанням драг, намули відбирали з глибини 2–15 см. Відібрану пробу річкового намулу висушували за температури 130°C у сушильній шафі до повітряно-сухого стану за ГОСТ 5180-84. Повітряно-сухі проби зберігали у поліетиленових пакетах з відповідним маркуванням.

Виміри здійснювалися у низькофоновій лабораторії відділу фотоядерних процесів ІЕФ НАН України з використанням гамма-спектрометричного комплексу на базі одноплатного спектрометра “SBS-40” та коаксіального охолодженого Ge (Li)-детектора високого розділення об'ємом 100 см<sup>3</sup>. Зразки намулів після видалення органічних включень у вигляді сипучої субстанції масою 1 000–1 300 г поміщали в

посудину Маринеллі для радіоспектроскопічних досліджень. Гамма-спектроскометричні дослідження забезпечують високу інформативність за встановленням вмісту ГАН у зрізях довкілля внаслідок високої чутливості методики, можливості використання зразків великої маси, наявності для одного хімічного елемента ряду ізотопів тощо [5]. Спеціальний захист забезпечував ослаблення фонового гамма-випромінювання для діапазону енергій 0,5–1 МеВ у 10–30 разів. Для обробки спектрометричної інформації та ідентифікації гамма-активних нуклідів використовували стандартний комплекс програм з базою даних понад 360 ізотопів для енергетичного діапазону 45–3 000 кеВ. Ефективність вимірів контролювалася за допомогою стандартного об'ємного джерела спеціального призначення Eu-152, який розміщували у контейнері, об'єм та конфігурація якого була аналогічна контейнерам для зразків намулів. Під час проведення вимірів зразків донних відкладень постійно здійснювався контроль спектрометричного комплексу за такими параметрами: дрейф каналів, роздільна здатність та ефективність реєстрації випромінювання гамма-нуклідів. Виміри засвідчили, що зміна цих параметрів протягом часу вимірювання не перевищувала 1–3%. Статистична похибка окремої серії вимірів зумовлена похибкою визначення активності, яка в кожному конкретному випадку залежала від точності, часових інтервалів виміру та значень ядерно-фізичних констант ГАН, які використовували для обробки результатів вимірів. Сумарна похибка кожного окремого незалежного визначення не перевищувала 20%.

Результати таких вимірів показано на рис. 2. Попередній аналіз [2] ядерно-фізичних констант (енергія характеристичних гамма-ліній, їхня інтенсивність) довів високу імовірність ідентифікації на експерименті ГАН  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{208}\text{Tl}$  для ряду  $^{232}\text{Th}$ , та ГАН  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  для  $^{238}\text{U}$ , відповідно, а також природного  $^{40}\text{K}$  та ізопопа-“мітки” техногенної діяльності людини,  $^{137}\text{Cs}$ . Можна зауважити різний характер часової (сезонної) поведінки ГАН рядів  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ . Зокрема, для ГАН  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$  (ряд  $^{238}\text{U}$ ) простежені виражені сезонні прояви активності в зразках донних відкладень, які корелюють з часовою зміною активностей  $^{40}\text{K}$  та  $^{137}\text{Cs}$ . Для ГАН  $^{212}\text{Pb}$  та  $^{228}\text{Ac}$  (ряд  $^{232}\text{Th}$ ) часова залежність демонструє швидше статистичні флуктуації активностей в межах 15–25 Б/кг, без сезонних викидів їх значень. Це може свідчити про те, що геохімічний склад порід (грунти, скальна порода, намули) досліджуваної території сформований головно продуктами розпаду  $^{232}\text{Th}$ , які становлять їх матрицю. На їхньому фоні вміст продуктів розпаду ряду  $^{238}\text{U}$ , як свідчить поведінка їх ГАН-“маркерів”, відслідковує сезонні чи метеорологічні фактори регіону.

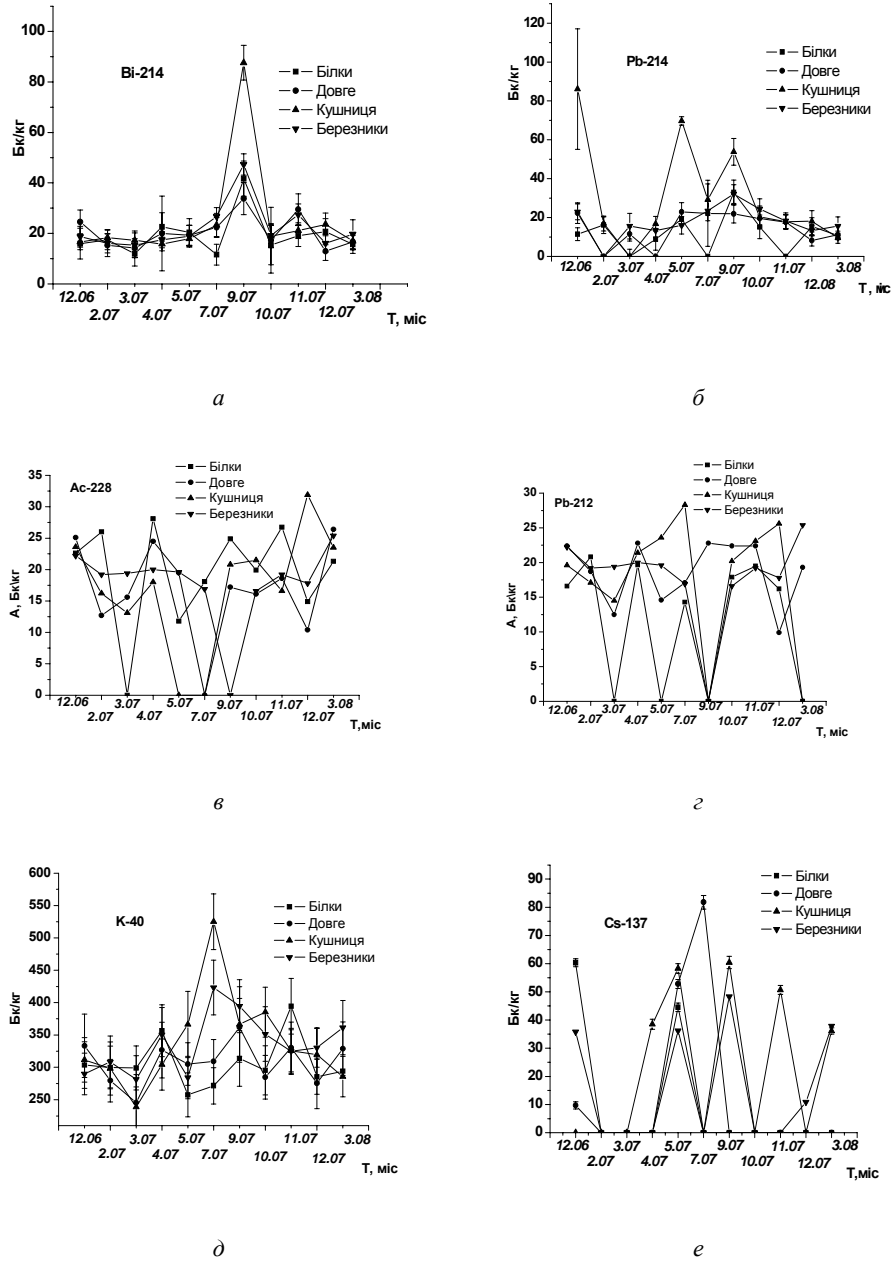


Рис. 2. Часові залежності питомих активностей ГАН рядів U-238 – (а, б); Th-232, - Pb-212, – (в, г); Ac-228, Tl-208, природних – (д) та техногенних (е) ізотопів для просторово рознесених точок пробвідбору по р. Боржава

Це пояснює їхню кореляцію з часовою зміною активностей  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , що генетично не пов'язані із зазначеними ГАН.

Такий самий аналіз просторових залежностей зміни вмісту ГАН зразків намулів у точках пробовідбору у різні пори року свідчить, що вказані вище закономірності для ізотопів рядів  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ , а також  $^{40}\text{K}$  та  $^{137}\text{Cs}$  більш виражені у верхів'ї річки (точка №1), а також у точках великих водозборів р. Боржава.

Більш узагальнену інформацію про часові та просторові закономірності поведінки ГАН уранового, торієвого рядів, ізотопів  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ , їхні кореляційні співвідношення за результатами вимірювань зразків намулів можна отримати під час обробки даних методом багатомірного статистичного аналізу [6]. В табл. 1 наведено матрицю кореляцій за вказаними ГАН для точки пробовідбору №2 (с. Довге), отриману з урахуванням даних вимірювань 2006–2008 рр., в табл. 2 приведено таку ж матрицю кореляцій для точок пробовідбору за вибраними ГАН рядів  $^{232}\text{Th}$  та  $^{238}\text{U}$ . Таблиця 1 підтверджує наявність вказаних тенденцій за ГАН рядів  $^{232}\text{Th}$  та  $^{238}\text{U}$ , зокрема, їх слабку взаємну залежність та наявність такого зв'язку із вмістом в намулах ізотопів  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . Як і в роботі [2], видно, що майже відсутні кореляційні залежності вмісту  $^{208}\text{Tl}$  з іншими генетично спорідненими ГАН ряду  $^{232}\text{Th}$  ( $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ). Це пояснюють тим, що  $^{208}\text{Tl}$  знаходиться в кінці ланцюжка розпаду  $^{232}\text{Th}$ , і його вміст є чутливим до фізико-хімічних параметрів середовища. Така ж картина спостерігається для ізотопу  $^{228}\text{Ac}$ , який знаходиться на початку і майже не впливає на активності ГАН  $^{212}\text{Pb}$  та  $^{208}\text{Tl}$  на кінці цього ж ряду.

Таблиця 1

Матриця кореляцій ГАН рядів  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$  та  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  для точки пробовідбору №2

	$^{40}\text{K}$	$^{137}\text{Cs}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{214}\text{Pb}$	$^{214}\text{Bi}$	$^{228}\text{Ac}$	$^{212}\text{Pb}$	$^{208}\text{Tl}$
$^{40}\text{K}$	1	0,1	0,42	0,37	0,1	0,64	0,33	0,45
$^{137}\text{Cs}$	0,1	1	0,27	0,47	0,33	0,14	0,17	0,43
$^{226}\text{Ra}$	0,42	0,27	1	-0,04	-0,17	-0,25	-0,02	0,24
$^{214}\text{Pb}$	0,37	0,47	-0,04	1	0,87	-0,22	-0,36	0,24
$^{214}\text{Bi}$	0,1	0,33	-0,17	0,87	1	0,09	-0,53	0,11
$^{228}\text{Ac}$	0,64	0,14	-0,25	-0,22	0,09	1	-0,52	-0,43
$^{212}\text{Pb}$	0,33	0,17	-0,02	-0,36	-0,53	-0,52	1	-0,06
$^{208}\text{Tl}$	0,45	0,43	0,24	0,24	0,11	-0,43	-0,06	1

Цікавим є аналіз табл. 2, що засвідчує ослаблення кореляційної залежності вмісту ГАН, починаючи від точки пробовідбору №1 у верхів'ї ріки. Це може свідчити про те, що джерелом нерівноважного вмісту ГАН ряду  $^{238}\text{U}$  (а також  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ) є високогірні райони Карпат, "самоочищення" яких відбувається внаслідок сезонних та метеорологічних чинників. Складнішою є проблема дослідження умов порушення рівноваги генетичних ГАН рядів  $^{232}\text{Th}$  та  $^{238}\text{U}$ , що потребує більшої статистики вимірів, числа досліджуваних ізотопів, а також врахування умов формування хімічного та мікроелементного складу донних відкладень.

Матриця кореляцій точок пробовідбору по ГАН рядів  $^{238}\text{U}$  (а) та  $^{232}\text{Th}$  (б),  
нумерація точок згідно з рис. 1

$^{214}\text{Bi}$					$^{212}\text{Pb}$				
	№1	№2	№3	№4		№1	№2	№3	№4
№1	1	0,92	0,86	0,78	№1	1	0,32	0,2	0,23
№2	0,92	1	0,67	0,89	№2	0,32	1	-0,28	0,62
№3	0,86	0,67	1	0,63	№3	0,2	-0,28	1	0,29
№4	0,78	0,86	0,63	1	№4	0,23	0,62	0,29	1

а

б

Радіоспектроскопічні дослідження просторових та часових закономірностей питомої активності зразків донних відкладень гірських рік дає важливу інформацію про розподіл, вміст та характер порушення рівноваги ГАН уранового та торієвого природних рядів, а також природоутворювальних і техногенних ізотопів  $^{40}\text{K}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ . Зіставлення отриманих результатів з даними геологічних досліджень є важливим для розуміння природи утворення гір Карпат, специфіки ізольованих гірських районів. Є також можливість встановлення стандартів вмісту (локальних кларків) хімічних елементів через їхні ГАН для зразків гірських районів Карпат, про що немає опрацьованих даних. Застосування багатовимірного статистичного аналізу дає змогу підтвердити висновок про механізм “самоочищення” екосистеми Карпат через водойми гірських рік, причому найчутливішими до техногенних факторів є високі ділянки Карпат. Можна сподіватися, що такі ж закономірності є слухними і для інших гірських масивів світу.

Автор вдячна колективу Відділу фотоядерних процесів ІЕФ НАН України за допомогу у пробовідборах, вимірах та дискусіях за темою роботи, управлінню Екології та водного господарства за сприяння дослідженню.

1. Парлаг О.О., Маслюк В.Т., Бузаш В.М. та ін. Вміст гамма-активних радіоізотопів донних відкладень малих річок Закарпаття // Наук. вісн. Ужгородс. ун-ту. Сер. хім. 2005. Вип. 13–14. С.180–185.
2. Парлаг О., Симканич Н., Маслюк В. Методологія радіоекологічного моніторингу за донними відкладеннями рік Закарпаття // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. фіз. 2009. Вип. 44. С. 206–211.
3. Титарева Н.А. Геохимия изотопов радиоактивных элементов (U, Th, Ra) <http://geo.web.ru/db/disser/view.html/mid=1171496>.
4. Физические величины. Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 С.
5. Грабовський В.А., Дзендзелюк О.С., Дуцяк Г.З. Вплив рельєфу на стан забруднення оточуючого середовища Чорногорського хребта радіонуклідами техногенного походження // Проблеми геоморфології і палеографії Українських Карпат і прилеглих територій: Збірник наукових праць. Л.: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2006. С. 282–285.
6. Янковой А.Г. Многомерный анализ в системе STATISTICA. Одесса: Optimum, 2001. Вип. 1. 212 с.

**THE RADIOSPECTROSCOPIC STUDIES OF BOTTOM SEDIMENTS OF  
BORZHAVA RIVER (TRANSKARPATIA):  
SEASONAL AND SPATIAL REGULARITIES**

**N. Symkanych**

*Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.  
Universytetska Str., 21, 88000 Uzhhorod  
e-mail: nuclear@email.uz.ua*

The results of investigation of the Th, U natural raw radionuclides and  $^{40}\text{K}$ , and  $^{137}\text{Cs}$  contents in points of sample cutting of the bottom sediments of Borzhava river are presented. This points for more information density were spatially and time- diversities The obtained data are systemized on the basis of the multidimensional correlative analysis theory. The mechanism of seasonal “selfcleaning” of the Karpathians is considered.

*Key words:* the bottom sediments, the monitoring, the gamma-active nuclides, the geochemistry.

**РАДИОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОННЫХ  
ОТЛОЖЕНИЙ Р. БОРЖАВА (ЗАКАРПАТЬЕ):  
СЕЗОННЫЕ И ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ**

**Н. Сымканич**

*Институт электронной физики НАН Украины  
ул. Университетская, 21, 88000 Ужгород  
e-mail: nuclear@email.uz.ua*

Представлены данные исследования содержания радионуклидов рядов  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{40}\text{K}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в пространственно- и временно-разнесенных точках пробоотбора наносов р. Боржава. Полученные данные систематизировано с использованием теории многомерного корреляционного анализа. Обсуждается механизм сезонной “самоочистки” Карпат.

*Ключевые слова:* радиоэкология, гамма-спектрометрия, донные отложения, реки, радионуклиды, геохимия.

Стаття надійшла до редколегії 06.11.2008

Прийнята до друку 20.07.2009