

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.300>
<https://orcid.org/0000-0002-4710-876X>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VMTI FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Laima
KAZAKEVIČIŪTĖ-JAKUČIŪNIENĖ

^{137}Cs ir Pu izotopų akumuliacijos dirvožemyje tyrimas

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2015 – 2021 metais VNTI Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Moksliniai vadovai:

dr. Benedikta Lukšienė (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003). Nuo 2015-10-01 iki 2018-06-08.

dr. Evaldas Maceika (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002). Nuo 2018-06-09 iki 2021-09-30).

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.300>
<https://orcid.org/0000-0002-4710-876X>

VILNIUS UNIVERSITY
STATE RESEARCH CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Laima
KAZAKEVIČIŪTĖ-JAKUČIŪNIENĖ

Investigation of ^{137}Cs and Pu isotopes accumulation in soil

DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences,
Chemistry (N 003)

VILNIUS 2022

This dissertation was written between 2015 and 2021 at Center for Physical Sciences and Technology.

Academic supervisor:

Dr. Benedikta Lukšienė Center for Physical Sciences and Technology, natural sciences, chemistry, N 003 (since 2015-10-01 till 2018-06-08).

Dr. Evaldas Maceika Center for Physical Sciences and Technology, natural sciences, physics, N 002 (since 2018-06-09 till 2021-09-30).

SANTRUMPOS

DOM – dirvožemio organinės medžiagos

Eh – Redokso potencialas

EDTA – etilendiamintetraacto rūgštis

FR – fulvo rūgštis

HM – Humusinės medžiagos

HR – Humuso rūgštis

NOM – natūralios organinės medžiagos

NTA – nitriltriacto rūgštis

PZC – Nulinio krūvio taškas

PZCE – nulinės įkrovos taškas, naudojant pridėtinės druskos metodą

TOC – bendra organinė anglis

UNSCEAR – Jungtinių Tautų organizacijos mokslinis komitetas atominės spinduliuotės poveikiui tirti (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation)

XRD – Rentgeno spindulių difrakcija

TURINYS

SANTRUMPOS	5
TURINYS.....	6
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA	13
1.1. Dirvožemio tarša	14
1.1.1. Cezis ir jo elgsena aplinkoje.....	17
1.1.2. Plutonis ir jo elgsena aplinkoje	21
1.2. Organinės medžiagos-radionuklidus sorbuojantis dirvožemio sandas..	26
1.2.1. Dirvožemio paviršiaus funkcinės grupės.....	28
1.2.2. Dirvožemio paviršiaus krūvis.....	28
1.3. Radionuklidų vertikaliosios pernašos dirvožemyje ypatumai	30
1.3.1. Radionuklidų mobilumo dirvožemyje vertinimas	32
1.3.2. Nuosekliojoje ekstrakcijoje naudojami reagentai.....	33
1.3.3. Nuosekliojo ekstrahavimo procedūroje naudojami frakcionavimo etapai	35
2. TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODIKOS.....	38
2.1. Tyrimų objektas.....	38
2.1.1. Dirvožemio ėminių paėmimo vietos	38
2.2. Aparatūra ir metodai.....	41
2.2.1. Dirvožemio savybių vertinimas.....	42
2.2.1.1. Dirvožemio pH vertinimas	42
2.2.1.2. Mikro- ir makroelementų koncentracijos vertinimas	42
2.2.1.3. Mineralinės dirvožemio sudėties vertinimas	43
2.2.1.4. Dirvožemio nulinio krūvio taško vertinimas.....	43
2.2.2. Radiocheminės analizės metodas	44
2.2.3. Jonų mainų chromatografija.....	45
2.2.3.1. Elektrocheminis nusodinimas.....	46
2.2.4. Laboratorinis srauto per kolonėlę metodas.....	46
2.2.5. Nuosekliosios ekstrakcijos metodas	47
3. REZULTATAI IR DISKUSIJA.....	48
3.1. ^{239,240} Pu ir ¹³⁷ Cs potencialių kaupimosi vietų tyrimas.....	48

3.1.1. ^{137}Cs ir Pu koncentracijų pasiskirstymas potencialiose radionuklidų kaupimosi zonose	48
3.1.2. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų ryšys su kai kuriais dugno nuosėdų parametrais	50
3.1.3. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų ryšys su kai kuriais užliejamo dirvožemio parametrais	51
3.1.4. ^{137}Cs ir plutonio izotopų užteršimo šaltinių vertinimas	51
3.2. Pasiskirstymo koeficiento K_d vertinimas skirtingų tipų dirvožemiuose	52
3.2.1. BLZ, BDG, IGB, MLS ir VLN mėginių parametrai	54
3.2.2. K_d vertinimas plutoniui srauto per kolonėlę metodu	57
3.2.3. Plutonio sorbcijos/desorbcijos priklausomybės nuo įvairių aplinkos veiksnių tyrimas	58
3.2.3.1. Pu sorbcijos/desorbcijos priklausomybė nuo traserinio tirpalo pH .	58
3.2.3.2. Dirvožemio dalelių dydžio ir skystos-kietos medžiagos sąlyčio laiko įtaka pasiskirstymo koeficientui K_d	60
3.2.3.3. Dirvožemio organinių medžiagų įtaka pasiskirstymo koeficientui K_d	64
3.2.3.4. Dirvožemio elementinės sudėties įtaka pasiskirstymo koeficientui K_d	65
3.3. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų pasiskirstymo priklausomybės nuo gylio Juodžio, Paršelio ir Bedugnio ežerų užliejamų ir sausų dirvožemių profiluose.....	68
3.3.1. Juodžio, Paršelio ir Bedugnio ežerų užliejamo ir sauso dirvožemių charakteristikos.....	68
3.3.2. Organinių medžiagų įtaka radionuklidų pasiskirstymui sausame ir užliejame dirvožemiuose	75
3.3.3. $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ izotopų santykio pasiskirstymas užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlėse.....	77
3.4. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ izotopų pasiskirstymo sauso ir užliejamo dirvožemių geocheminėse formose tyrimas	79
3.4.1. Bedugnio ežero sauso ir užliejamo dirvožemių fizikiniai ir cheminiai parametrai.....	80
3.4.2. ^{137}Cs koncentracijų pasiskirstymas užliejamo ir sauso dirvožemio geocheminių formų frakcijose.....	82
3.4.3. $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų pasiskirstymas užliejamo ir sauso dirvožemio geocheminių formų frakcijose.....	84
3.4.4. Stabilių elementų koncentracijų pasiskirstymas geocheminėse užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlių formose.....	87

IŠVADOS.....	95
PUBLIKACIJŲ SAĖAŠAS	96
LITERATŪROS SAĖAŠAS.....	98
PADĒKA.....	121
ANNOTATION	122

ĮVADAS

Branduolinės energetikos bei branduolinių ginklų programų vystymas jau nuo pat branduolinės eros (1942 m.) pradžios yra lydimi radiacinės saugos išūkių. 1945 m. pirmojo branduolinio ginklo bandymo metu antropogeninės kilmės radionuklidai pateko į aplinką ir globaliu mastu aptinkami vandenyse, augmenijoje, dirvožemyje, dugno nuosėdose, uolienose ir ledynuose bei gyvuose organizmuose. Radiologiniu požiūriu vieni svarbiausių yra radiocezijs bei plutonio izotopai. UNSCEAR [1] vertinimu dėl branduolinių ginklų bandymų (daugiausiai 1945-1963 m.) į atmosferą pateko: 6520 TBq ^{239}Pu (2842 kg), 4350 TBq ^{240}Pu (518 kg) ir $1,42 \times 10^5$ TBq ^{241}Pu (37 kg), bei $9,48 \times 10^5$ TBq ^{137}Cs , kurie sklaidėsi ir sudarė globaliąsias iškritas.

Be branduolinių ginklų bandymų ženklus aplinkos taršos šiais radionuklidais šaltinis yra avarijos civiliniuose ir kariniuose branduoliniuose objektuose. UNSCEAR [1] vertinimu Černobylio AE avarijos metu į atmosferą buvo išmesta: 13 TBq ^{239}Pu , 18 TBq ^{240}Pu ir 2600 TBq ^{241}Pu , bei $0,85 \times 10^5$ TBq ^{137}Cs . ^{137}Cs yra ilgalaikę gyventojų apšvitos dozę lemiantis radionuklidas, nes iškritęs ant dirvožemio paviršiaus linkęs išsilaikyti viršutiniuose sluoksniuose. Aktinoidai dėl savo ilgaamžiškumo ir didelio toksiškumo, lengvo kaupimosi įvairiuose augaluose ir gyvūnų organizmuose yra vieni iš pavojingiausių aplinkos teršalų. Aktinoidai yra adsorbuojami ant organinių medžiagų ir mineralinių paviršių neorganinėmis ir organinėmis formomis. Jų mobilumas ir biologinis prieinamumas nuosėdose labai priklauso nuo dirvožemio mineralinės sudėties bei radionuklidų cheminių formų, kuriomis jie prisijungia aplinkos sanduose [2]. Plutonio aplinkoje yra daugiau nei kitų transuraninių elementų ir jo poveikio vertinimą aplinkoje komplikuoja jo specifinė elgsena. Ši problema iškyla dėl jo kintamo oksidacijos laipsnio, taip jis sudaro patvarius kompleksus su aplinkos sandais ir galimas nesudėtingas biologinis įsisavinimas.

Šiame darbe nagrinėjami ^{137}Cs ir Pu izotopai dirvožemyje, kurie aptinkami tiek paviršiuje surišti su dirvožemio sandais, tiek gilesniuose dirvožemio sluoksniuose. Radionuklidų judėjimo greitis dirvožemyje priklauso nuo daugelio veiksnių, tokių kaip cheminė radionuklido forma, cheminė dirvožemio sudėtis, fizikinės ir cheminės sąlygos, atmosferos kritulių kiekis, augmenija ir jos rūšys, mikroorganizmų aktyvumas, gyvūnų veikla, taip pat žmogaus veikla. Siekiant užtikrinti deramą radiacinę saugą prie branduolinių objektų ar avarių paveiktose vietovėse bei kurti efektyvias užterštų teritorijų atstatomąsias priemones būtina patikimai įvertinti radiacinį foną nulemiančius radionuklidus bei jų koncentracijų pasiskirstymo

duomenis, apibūdinančius buvusią bei esamą taršą dirvožemyje ir dirvožemio organinėse medžiagose.

Dirvožemio organinių medžiagų sluoksnis ypatingai svarbus radionuklidų persiskirstymui dirvožemyje dėl tirpių organinių rūgščių, kurios formuojasi yrant organiniams junginiams. Organinės medžiagos susijungusios su humuso junginiais įskaitant įvairias funkcines grupes, gali sorbuoti metalus iš dirvožemio tirpalo. Už tai atsakingos funkcinės grupės humusinėse rūgštyse galinčios prisijungti multivalentinius jonus ir taip pat redukuoti nuo aukščiausių valentinių būvių iki mažiausių valentinių būvių [3].

Didelis dėmesys darbe skirtas cheminiu radionuklidų sklaidos požiūriu, sudėtingiausioje sistemoje drėgname dirvožemyje. Šimtai chemiškai aktyvių junginių ir mineralų yra dirvožemio dariniuose, o kiekviena uolienos ir dirvožemio kruopelė susideda iš dirvožemio komponentų mišinio. Hidrologinis dirvožemio režimas (sausas ar užliejamas), savo ruožtu, turi didelę įtaką radionuklidų sklaidai, nes susidarius anaerobinėms sąlygoms formuojasi skirtingi junginiai. Nagrinėjamiems aktinoidams būdingi keli oksidacijos laipsniai, todėl susidaro dešimtys elgesio požiūriu skirtingų molekulinį junginių. Norint numatyti, kaip aktinoidai gali migruoti aplinkoje ir kaip greitai gali būti pernešami, reikia atsižvelgti į daugelį tai vietai būdingų veiksnių, įskaitant konkrečiai vietai būdingą hidrologinį režimą, dirvožemio mineralų pobūdį, vietinių vandenių pH, organinių medžiagų kiekį bei kitų stabilų elementų įtaką. Aktinoidų elgseną taip pat įtakoja konkuruojantys geocheminiai procesai į kuriuos būtina atsižvelgti. Kietųjų dalelių, kurios turi aktinoidų, nusėdimas ir tirpumas lemia aktinoido koncentraciją tirpale, o kompleksinės medžiagos ir oksidacijos-redukcijos reakcijos lemia analitės cheminę formą, pasiskirstymą ir stabilumą. Ištirpusios analitės sąveika su mineralų ir uolienu paviršiais ir/arba koloidais lemia, kaip analitė migruos aplinkoje. Suprasti radiocezio ir Pu izotopų sąveiką su aplinkos veiksniais yra labai svarbu norint įvertinti jų sklaidos galimybes, mastą ir dinamiką.

Darbo tikslas: Nustatyti veiksnius lemiančius ^{137}Cs ir Pu izotopų sorbciją/desorbciją ir vertikaliąją pernašą skirtingų tipų bei skirtingo drėgmės režimo (periodiškai užliejamo ir santykinai sauso drėgmės režimo) dirvožemiuose.

Darbo uždaviniai:

1. Eksperimentiškai įvertinti sorbcinę gebą skirtingo tipo natūraliuose dirvožemiuose plutoniui, esant skirtingiems dalelių dydžiams, organinių medžiagų bei stabilių elementų kiekiams.
2. Praktiškai pritaikyti nuosekliosios ekstrakcijos metodą ir pagal keičiamosios frakcijos dalį įvertinti Cs⁺ ir Pu izotopų mobilumą santykinai sausame ir užliejamame dirvožemiuose.
3. Ištirti Cs⁺ ir Pu izotopų sorbciją/desorbciją lemiančių veiksnių įtaką skirtingų hidrologinių režimų dirvožemiuose.
4. Ištirti foninį ^{238,239,240}Pu ir ¹³⁷Cs taršos lygį dugno nuosėdose ir dirvožemyje potencialiai svarbiose hidrologinę įtaką patiriančiose vietovėse Lietuvoje prieš pradėdant veikti Baltarusijos AE Astrave bei įvertinti radionuklidų sklaidos ir kaupimosi tendencijas tokiose vietovėse.

Darbo naujumas: Darbo naujumas tai – kompleksiskai ištirti veiksniai, lemiantys Pu pasiskirstymo koeficiento K_d verčių priklausomybę nuo dirvožemio parametrų (organinių medžiagų kiekio, mineraloginės sudėties, dalelių dydžio, pH, filtracijos greičio, makro- ir mikro-elementų kiekio dirvožemyje) skirtingo tipo natūraliuose Lietuvos dirvožemiuose. Stebėta ryški koreliacija tarp plutonio pasiskirstymo koeficiento K_d vertės ir organinių medžiagų kiekio dirvožemyje.

Pirmą kartą apibrėžti veiksniai, lemiantys Cs⁺ ir plutonio izotopų migracijos sausame ir užliejamame dirvožemiuose ir nustatyti jų ypatumai. Praktiškai pritaikius nuosekliosios ekstrakcijos metodą, pagal keičiamosios frakcijos dalį nustatyta, kad Cs⁺ judrumą sausame dirvožemyje lemia teigiamas dirvožemio dalelių paviršiaus krūvis, organinių medžiagų kiekis ir rūgštinis dirvožemio pH. Užliejamame dirvožemyje Cs⁺ yra nejudrus dėl neigiamo dirvožemio dalelių paviršiaus krūvio. Atitinkamai, plutonio jonai sausame dirvožemyje yra nejudrūs dėl susidarančių junginių su Fe ir Mn (hidr)oksidais, o užliejamame dirvožemyje Pu yra judrus dėl susidarančių junginių su fulvo ir humino rūgštimis, kurios yra tirpios tirtojo dirvožemio sąlygomis.

Ginamieji teiginiai:

1. Pu sklaida dirvožemyje nulemta dirvožemio dalelių dydžio ir organinių medžiagų kiekio. Sudaryta sorbcinės gebos skirtingo tipo dirvožemiuose eilė plutoniui: durpės > molingas smėlis > molingas priemolis > smėlis > smulkus smėlis.

2. Sausame dirvožemyje Cs^+ mobilumas didesnis nei užliejamame dirvožemyje dėl vyraujančio dirvožemio dalelių teigiamo paviršiaus krūvio.

3. Pu izotopų mobilumas didesnis užliejamo dirvožemio sąlygomis dėl tirpių junginių susidarymo su dirvožemio organinėmis medžiagomis.

4. Kuršių marių dugno nuosėdos ties Nida bei Nemuno vidurupyje ir Krokų lankose bei užliejami dirvožemiai prie Krokų lankų ir prie Plaušvarių kaimo yra galimos radionuklidų (Cs ir Pu) padidinto ilgalaikio kaupimosi zonos Lietuvoje, esant galimai taršai iš kaimyninių šalių branduolinių elektrinių.

Praktinė darbo reikšmė: Atliktas darbas glaudžiai susijęs su Lietuvos teritorijos radiologinės situacijos vertinimu iškilus radioaktyviosios taršos grėsmei. Esamoje situacijoje trūksta žinių ir tyrimų apie radioaktyviųjų elementų elgseną skirtingų tipų dirvožemiuose. Radionuklidų akumuliacija dirvožemyje yra labai svarbus procesas prognozuojant jų sklaidą aplinkoje ir vertinant apšvitos dozes gyventojams. Pasiskirstymo koeficientas K_d yra vienas iš svarbiausių aplinkos parametrų, būtinų įvertinant saugą prie branduolinių objektų ar radiaktyviųjų medžiagų atliekynų. Kadangi didžiausi radionuklidų kiekiai akumuliuojasi dirvožemyje, todėl pasiskirstymo koeficiento K_d tyrimai yra svarbūs ne tik nagrinėjant gamtinės aplinkos radiologinę situaciją, bet ir nustatant zonas, kuriose padidėjusi radionuklidų koncentracija ir vertinant savivalos procesus teritorijose, užterštose ilgaamžiais radionuklidais. Pasiskirstymo koeficientas K_d nusako dirvožemio sorbcijos gebą plutoniui, kuo K_d vertė didesnė, tuo geresnė sorbcinė geba plutoniui.

Radionuklidų cheminės formos yra labai svarbios tiriant vertikaliąją radionuklidų pernašą nuosekliosios ekstrakcijos metodu, kuris gali būti naudojamas nustatant radionuklidų sąsajas su dirvožemio sandais ir parodantis jų migracijos galimybes. Vertinant radionuklidų migracijos ypatumus santykinai sausame ir užliejamame dirvožemiuose buvo atlikti išsamūs tyrimai. Šių tyrimų rezultatai bei gautieji duomenys gali būti praktiškai panaudoti modeliuojant radionuklidų sklaidą gamtinėse sistemose ir prognozuojant radionuklidų patekimą į gruntinius vandenis.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Gamtinėje aplinkoje įvairiomis cheminėmis formomis egzistuoja gamtinės ir dirbtinės kilmės radionuklidai. Globalinė aplinkos tarša dirbtinės kilmės radionuklidais prasidėjo XX a. viduryje dėl branduolinio ginklo bandymų. Dabar dirbtinės kilmės radionuklidų šaltinių yra daugiau: tai branduolinio kuro/energijos pramonė, radioaktyvios medžiagos naudojamos medicinoje ir pramonėje. Dėl branduolinio ginklo bandymų ar įvykus branduolinėms avarijoms branduolinio kuro įmonėse, veikiant atominėms elektrinėms ar bet koku kitu būdu į atmosferą išmesti radioaktyvieji teršalai ilgai susikaupia dirvožemio paviršiuje, daugiausiai 0 - 15 cm gylyje, o dirvožemio sluoksniuose 15 - 30 cm gylyje šių teršalų koncentracijos yra žymiai mažesnės. Radiaciniu ir higieniniu požiūriu aktualiausi yra ^{137}Cs ; ^{90}Sr ; $^{239,240}\text{Pu}$ ir kt.

Žinios apie radionuklidų elgseną ekosistemos dirvožemiuose yra labai svarbios, nes nuo elgsenos priklauso radionuklidų pasiskirstymas žmogų supančioje aplinkoje, jų įsisavinimas floroje ir faunoje įskaitant žmogaus maisto grandinę bei galimą požeminių vandenų taršą. Pagrindiniai procesai kontroliuojantys radionuklidų mobilumą dirvožemyje apima konvekcinius tekančio vandens srautus, dispersiją, kurią sukelia pernašos greičių erdviniai skirtumai, difuzinis judėjimas skystyje ir radionuklidų nešiklių fizikinės-cheminės savybės matricoje [4]. Labai svarbu įvertinti radionuklidų kiekį ir biologinės migracijos intensyvumą dirvožemio porose, kadangi radionuklidai ir elementai, kurie kaupiasi dirvožemio skystyje lengvai patenka į augalus per mitybos grandinę. Didžiausia radionuklido patekimo į skystąją fazę galimybė yra būdinga dirvožemiuose su dideliu organinių medžiagų kiekiu, o radionuklido perėjimas iš mineralinio dirvožemio į skystąją fazę paprastai galimas mažesniu laipsniu [5].

Priklausomai nuo dirvožemio pH, jo dalelių dydžio ir meteorologinių sąlygų ant paviršiaus iškritę radionuklidai ilgai patenka į gilesnius dirvožemio sluoksniuose dėl dviejų pagrindinių procesų kontroliuojančių iškritę vertikaliają pernašą dirvožemyje t.y. radioaktyviosios dalelės gali prasismelkti gilyn su lietaus vandeniu, arba tirpios fazės (antras etapas) dėl konvekcijos ir difuzijos su dirvožemio tirpalu ir desorbcijos nuo dirvožemio dalelių [6].

Radionuklidų pernešimo gilyn greitis priklauso nuo praėjusio laiko, dirvožemio tipo, dirvožemio tekstūros ir vandens kiekio. Bioturbacijos procesai tokie kaip dirvožemio maišymasis, sliekų judėjimas ir sedimentacija (galutinis nuosėdų susilieėjimas į kietą uolieną) yra labai svarbūs radionuklidų pernešimui į gilesnius sluoksnius [7].

Vertikalios radionuklidų pernašos su skysčiais mechanizmai dėl dirvožemio maišymosi yra modeliuojami skirtingai. Pirmasis lėtas tirpių radionuklidų pernešimas gilyn aprašomas vykstant vandens filtracijai bei desorbcijai iš kietosios fazės. Šis modelis interpretuojamas kaip pirminė radionuklidų dispersija su tirpalais, kai radionuklidai pernešami gilyn ir aprašomas efektišku migracijos greičiu neatsižvelgiant į kitus procesus. Antrasis mechanizmas aprašomas stipriais ryšiais susietų radionuklidų ir dirvožemio dalelių transportavimu iš paviršiaus vertikaliai žemyn, maišantis dirvožemio sluoksniams dėl organizmų vykdomos bioturbacijos. Šie modeliai naudojami aiškinant radionuklidų judėjimą dirvožemio profilyje [8].

1.1. Dirvožemio tarša

Visame pasaulyje aktuali problema yra dirvožemio tarša sunkiaisiais metalais (As, Ni, Cr, Cu, Pb ir radioaktyvieji ^{90}Sr , ^{137}Cs Pu izotopai ir kt.) ir iki šiol neturinti unikalios sprendimo būdo. Pasaulyje yra daug dirvožemių užterštų sunkiaisiais metalais, nors kai kurie teršalai dirvožemyje atsiranda natūraliu būdu (tai kosminė spinduliuotė ir radionuklidai esantys žemėje, uolienų ir dirvožemio dūlėjimas, vulkanų išsiveržimai ir kt.), tačiau teršalai lydi visas žmogaus veiklas (pramonė, branduolinė energetika ir kt.).

Po globalių iškritų ar įvykus avarijoms branduolinio kuro ciklo įmonėse, taip pat veikiant atominėms elektrinėms, pagaliau bet koku būdu teršiant atmosferą radioaktyviosiomis medžiagomis, žemės viršutiniame sluoksnyje, paprastai 0 - 10 cm gylyje susikaupia ilgaamžiai, radiaciniu higieniniu požiūriu pavojingi radionuklidai ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239,240}\text{Pu}$ ir kt. Globalinis dirvožemio ir augalijos ^{137}Cs taršos tankio lygis 1990 m. buvo 2,4 - 3,2 kBq/m², o ^{90}Sr – 1,5 kBq/m². 1987 m. Lietuvos teritorijoje dirvožemio taršos tankis kito nuo $7,4 \cdot 10^2$ Bq/m² iki $3,0 \cdot 10^4$ Bq/m². Labiausiai buvo užterštos tos Lietuvos vietos, virš kurių sklido po Černobylio AE katastrofos užterštos oro masės. ^{137}Cs iškritų tankis labiausiai užterštose vietose vidutiniškai sudarė 1190 Bq/m², o vidutinė visos Lietuvos teritorijos vertė buvo 970 Bq/m².

Sunkieji metalai yra labai toksiški neorganiniai teršalai, kurie patenka į dirvožemį ir gali būti natūralios arba antropogeninės kilmės. Kai kurie iš jų yra toksiški, net jei jų koncentracija yra labai maža, o jų toksiškumas padidėja kaupiantis vandenyje ir dirvožemyje [9]. Radionuklidai turi dvejopą toksiškumo potencialą: cheminį ir radiologinį dėl savo radioaktyvumo. Radioaktyviųjų elementų izotopų cheminis toksiškumas ir jų cheminė elgsena yra panaši, o jų radiologinis toksiškumas yra skirtingas priklausomai

nuo izotopo ir nuo jo skilimo grandinės. Plutonio radiotoksiškumas yra didesnis už kitų radioaktyviųjų elementų (^{239}Pu yra 2 - 45 kartus toksiškesnis už ^{226}Ra ir 45 - 200 kartų toksiškesnis už ^{90}Sr). Jei plutonis nebūtų radioaktyvus, tai bendras jo toksiškumas būtų tos pačios eilės kaip Hg ir Cd. Plutonio toksinis poveikis nėra momentinis. Įsisavintas, ilgai užsilaiko organizme kaip chemiškai aktyvus elementas. Pu organizme tampa vidinės apšvitos šaltiniu dėl alfa dalelės jonizuojančio poveikio ir kaupiasi kauluose bei kepenyse 44 % ir 48 %, atitinkamai nuo viso įsisavinto organizme kiekio [10].

Iš cezio radioizotopų radiobiologiniu požiūriu reikšmingiausias yra ^{137}Cs , pasižymintis didele išėiga dalijimosi reakcijose ir ilga pusėjimo trukme ($T_{1/2} = 30,2$ m.). Cezis aplinkoje pasižymi dideliu migracijos greičiu ir yra toksiškas.

Radionuklidų šaltiniai yra klasifikuojami pagal kilmę: antropogeninės kilmės ir gamtinės radioaktyvios medžiagos. Žmogaus veikla, plėtojant branduolines technologijas, ypačingai branduolinio ginklo bandymai atmosferoje, kurių aktyviausias periodas 1952 - 1958 m. bei 1961 - 1962 m. ir avarijos branduolinio ciklo įmonėse (pvz., Černobylio AE avarija 1986 m., Fukušimos Dai-ichi AE avarija 2011 m.) įnešė į gamtinę aplinką dirbtinės kilmės (technogeninių) radionuklidų [11]. Aplinkos tarša po Černobylio atominės elektrinės avarijos artimojoje zonoje yra viena iš pagrindinių antropogeninių grėsmių, nes gamtinė ekosistema buvo labai užteršta ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir kitais dirbtinės kilmės radionuklidais [12]. Iš dirbtinės kilmės radionuklidų, patenkančių į gamtinę aplinką, ypatinga svarba tenka kintamo valentingumo radionuklidams. Vieni tokių radionuklidų yra ilgaamžiai plutonio izotopai. Plutonio izotopai vis dar egzistuoja aplinkoje, ypač viršutiniuose dirvožemio sluoksniuose, nepaisant daugelio metų, praėjusių nuo įvykių, dėl kurių į aplinką pateko gana didelis plutonio kiekis [13]. Didžiausią plutonio kiekį galima rasti paviršiniame dirvožemyje, kur jis yra susijęs su dirvožemio sandais ir su laiku skverbiasi gilyn į kitus dirvožemio sluoksnius.

Radionuklidų skverbimasis į gilesnius dirvožemio sluoksnius priklauso nuo sorbcijos, kuri vyksta pagal dinامينius procesus t.y. pirmiausia radionuklidas iš dalies pernešamas į dirvožemio tirpalą ir per šaknis gali būti įterpiamas į augalus arba gali migruoti gilyn, o kita jo dalis stipriai susijungia su dirvožemio kietosiomis dalelėmis [14]. Adsorbcija yra svarbus veiksnys apsprendžiantis sunkiųjų metalų akumuliaciją. Adsorbcijos veiksmų tyrimas yra nepaprastai svarbus norint suprasti, kaip sunkieji metalai pernešami iš skystos judančiosios fazės į kietosios fazės paviršių

[15]. Svarbiausi parametrai kontroliuojantys sunkiųjų metalų adsorbciją ir jų pasiskirstymą tarp dirvožemio ir vandens yra dirvožemio tipas, metalo rūšis ir koncentracija, dirvožemio pH, kietos-skystos fazės santykis ir kontakto laikas. Paprastai didesnis metalų sulaikymas ir mažesnis tirpumas būna esant šarminiam dirvožemio pH [9]. Skirtingi dirvožemio tipai ir jame vyraujančių augalų rūšys demonstruoja skirtingą radionuklidų pasisavinimą ir pasiskirstymą aplinkoje. Konkretų radionuklidų įsisavinimą augaluose lengvina jų cheminis panašumas su kitais elementais, kuriuos augalas paprastai naudoja augimui (pvz., Cs^+ ir K^+ panašumas). Radionuklidų pasisavinimą augaluose labiau kontroliuoja dirvožemio ir augalo specifiniai parametrai, o ne radionuklidų koncentracija dirvožemyje [16]. Svarbiausi parametrai yra šie:

1. Radionuklidų biologinis prieinamumas dirvožemio tirpale [17].
2. Augalų rūšių gebėjimas absorbuoti biologiškai prieinamus radionuklidus.
3. Konkuruojančių jonų prieinamumas dirvožemio tirpale [18].

Be to, dirvožemio parametrai taip pat daro įtaką radionuklidų įsisavinimui augaluose (dirvožemio pH ir katijonų mainų talpa, dirvožemio organinių medžiagų kiekis ir radionuklidų sorbcijos parametrai). Bundt (2000) [13] tyrimai parodė, kad augalų įsisavinimui įtakos turi heterogeninis radionuklidų pasiskirstymas dirvožemyje. Pernašos faktorius, taip pat dažnai vadinamas koncentracijos santykiu, yra dažniausiai naudojamas parametras, išreiškiantis proporciją, kuria konkretus radionuklidas perduodamas iš dirvožemio į augalus, kai pasisavinimas per šaknis yra vienintelis procesas, turintis įtakos radionuklidų pernešimui. Įvairių dirvožemio sistemų ir aplinkos sąlygų pernašos faktoriaus verčių diapazonas pateiktas [19] ir [20].

Radionuklidų svarbiausia sąveika su dirvožemio sandais yra jų adsorbcija ant neorganinių koloidų, tokių kaip molis, metalų oksidai ir hidroksidai, metalų karbonatai ir fosfatai [21], taip pat detritinės kilmės organinės koloidinės medžiagos ir gyvieji organizmai, tokie kaip dumbliai ir bakterijos. Sunkiųjų metalų adsorbcija ant šių paviršių reguliuoja jų tirpių formų koncentraciją, kuriai taip pat daro įtaką neorganiniai ir organiniai ligandai. Tokie ligandai gali būti biologinės kilmės, tokie kaip humino ir fulvo rūgštys, ir antropogeninės kilmės, tokie kaip nitrilotriacto rūgštis (NTA) ir etilendiamintetraacto rūgštis (EDTA), polifosfatai ir kiti, kurie dažniausiai gali būti randami užterštuose dirvožemiuose ir vandenyse [9].

Taigi, tarša sunkiaisiais metalais - visame pasaulyje aktuali ekologinė bei socialinė-ekonominė problema, kuri kyla dėl žmogaus antropogeninės veiklos. Neracionalus išteklių naudojimas, oro, dirvožemio, vandens tarša šiuo metu juntama ne tik pramonės rajonuose, bet ir visoje Žemėje. Natūraliai atsiradusių sunkiųjų metalų koncentracija dirvožemyje yra

nepavojinga, tačiau, kai jie į aplinką išskiriami kaip šalutinis pramonės, žemės ūkio, transporto, energetikos produktas, jie kelia pavojų aplinkai ir žmogaus sveikatai.

1.1.1. Cezis ir jo elgsena aplinkoje

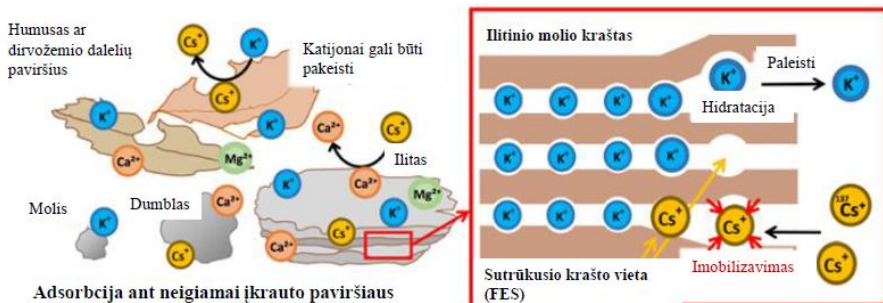
Cezis yra minkštas sidabrinės-baltos spalvos metalas. Jo lydymosi temperatūra yra 28,45°C, virimo 708,0°C, o tankis 1900 kg/m³. Cs yra I grupės šarminis metalas, tirpale egzistuoja kaip laisvas vienvaleentis katijonas (Cs⁺), kuris turi mažą arba visai neturi polinkio formuoti tirpius kompleksinius junginius dirvožemyje [22, 23]. Trečiojo dešimtmečio pabaigoje ¹³⁷Cs atrado Seaborgas ir Melhase. ¹³⁷Cs yra β ir γ spinduliuojantis, pagrindinė emisijos γ linija yra iš trumpaamžio dukterinio ¹³⁷Ba radionuklido $E_{\gamma} = 0,662 \text{ MeV}$ su kvantine išeiga $k_{\gamma} = 0,892$; didžiausia β energija yra $E_{\beta_{\max}} = 1,173 \text{ MeV}$. Dukterinis ¹³⁷Cs stabilus produktas yra ¹³⁷Ba. Branduoliniuose reaktoriuose ir antžeminių branduolinių ginklų sproginų metu ¹³⁷Cs yra įprastas dalijimosi produktas (3 - 7 % dalijimosi išeiga sudaro ¹³⁷Cs) [24]. Cezis turi cheminių savybių, panašių į kalį ir rubidį. ¹³³Cs yra vienintelis stabilus cezio izotopas, tačiau jis egzistuoja įvairiomis izotopų formomis, kurių atomų masė svyruoja nuo ¹¹²Cs iki ¹⁵¹Cs [24]. Iš viso cezis turi 40 izotopų - daugiau nei bet kuris kitas cheminis elementas. Tarp jų ¹³⁷Cs turi ypatingą svarbą aplinkai. ¹³⁷Cs gamtoje atsirado po branduolinio ginklo bandymų ir branduolinių avarijų, o jo likimas gamtoje daugiausia priklauso nuo dirvožemio paviršiaus savybių. ¹³⁷Cs yra plačiausiai tiriamas dirbtinis radionuklidas, kuris yra pirmasis radiotraseris, pritaikytas tirti dirvožemio ir nuosėdų agrarinės aplinkos parametrus [19] ir naudojamas vertinant radionuklidų pernašą sausumoje ir gėlame vandenyje. Ant dirvožemio paviršiaus Cs⁺ gali nusėsti dėl kelių priežasčių: (1) tiesiogiai iš atmosferos, (2) išplautas iš augalijos per augalų apykaitos procesus, (3) naujai nusėdęs ant eroduojančio dirvožemio ar (4) nusėdęs iš vandens apsemiamose pakrantėse.

Difuzija laikoma svarbiausiu procesu, lemiančiu radionuklidų migraciją po Černobylio AE avarijos. Taigi, manoma, kad dėl labai lėtos advekcijos ir difuzijos procesų net 60 - 99 % ant paviršiaus iškritusio ¹³⁷Cs vis dar aptinkama viršutiniame dirvožemio sluoksnyje [25]. Pagrindiniai radiocezio migracijos dirvožemyje veiksniai yra difuzijos procesai ir biogeninė migracija [26]. Radiocezio biogeocheminis elgesys yra panašus į šarminio metalo kalio. Šis faktas reiškia, kad sausumos ekosistemose ¹³⁷Cs⁺ mažai judrus [27]. Miško dirvožemiuose, kuriuose daug organinių medžiagų, ¹³⁷Cs⁺ vertikali migracija taip pat maža, tačiau biologinis prieinamumas dažnai yra

didelis, ypač grybelinėms rūšims [28, 29]. Dėl nedidelio vertikalios migracijos greičio (paprastai keli milimetrai per metus) radiocezio izotopai nusėda su krituliais ir dažniausiai sulaikomi viršutiniame (0 - 10 cm) dirvožemio sluoksnyje [30]. Radiocezio cheminės formos lemia jo sklaidos dirvožemyje eigą, koncentracijos profilio pagal gylį formavimąsi ir biologinį prieinamumą. Tik vandenyje tirpios ir keičiamos radiocezio formos gali patekti į mikroorganizmus, grybus ir augalus per šaknis iš viršutinio dirvožemio sluoksnio. Vykstant desorbcijos procesams dalis prie dirvožemio dalelių prilipusios keičiamosios radiocezio formos grįžta į dirvožemio tirpalą ir paviršinį vandenį [31]. Šios ištirpusios radiocezio formos taip pat dalyvauja radionuklidų sorbcijos/desorbcijos procesuose vykstant dirvožemio kompleksavimo procesams. Didžiausia $^{137}\text{Cs}^+$ dalis dirvožemyje migruoja dėl vandenyje tirpių organinių junginių. Netirpios radiocezio formos gali migruoti dirvožemyje tik mechaniškai su kietųjų dalelių struktūromis, kuriose jis yra sorbuotas [32].

Cs^+ greitai ir stipriai sorbuojasi dirvožemio dalelėse, ypač molio mineraluose [33]. Radiocezio sorbcijos dirvožemyje kinetika apima du pagrindinius procesus: (1) jonų mainus, kuriuos riboja išorinė difuzija, ir (2) negrįžtamą absorbciją, kurią riboja tiesioginė radiocezio sąveika su dirvožemio sorbuojančiais sandais [34]. Cs^+ sorbcija dirvožemyje susijusi su dirvožemio fizikinėmis ir cheminėmis savybėmis, tokiomis kaip molio kiekis, pH, organinių medžiagų kiekis, redokso potencialas, kalio prieinamumas [35, 36], komponentų, kuriuose prisijungęs Cs^+ tirpumas ir aplinkos temperatūra. Wang (2003) [37] rezultatai parodė, kad dalelių dydžio pasiskirstymas dirvožemyje yra svarbus Cs^+ sorbcijai ir pasiskirstymo koeficiento K_d vertėms, kurioms molio mineralai daro labai didelę įtaką (nepriklausomai nuo pH). Tai patvirtina hipotezę, kad dirvožemyje molio dalis, kurią sudaro silikatinių mineralų lakštai, turi didelį imlumą Cs^+ sorbcijai [38].

Cs^+ nėra adsorbuojamas ant geležies oksidų mineralų [39]. Stipriausiai jis adsorbuojamas ant mineralinių molio paviršių [40, 41], nes cezio jonas turi labai mažą hidratacijos energiją, todėl jo jonai elektrostatiškai pritraukiami molio dalelių ir yra stipriai sorbuojami [42]. Cezio adsorbcija į molio daleles vyksta keliais skirtingais mechanizmais, įskaitant išorinės sferos susidarymą su plokštuminiais paviršiais, vykstant katijonų mainų procesams per sorbento paviršiaus krūvį ir interkaliaciją (atomų ar molekulių įterpimas į kitą medžiagą nepakeičiant arba mažai pakeičiant jos struktūrą) į sutrūkusias molio krašto sorbcijos vietas (FES - Frayed edge sites) (1 pav.) [23, 43, 44].



1 pav. Cs⁺ įterpimas į sutrūkusias molio krašto sorbcijos vietas (paveikslėlis paimtas iš [44]).

Radiocezio dinamika dirvožemyje atsiranda dėl kiekybinio K⁺ ir Cs⁺ ryšio. Dirvožemyje Cs⁺ adsorbuojamas per neigiamai įkrautas organinių medžiagų ar molio mineralų sorbcijos vietas pakeičiant vienus katijonus, tokius kaip K⁺ ir Ca²⁺, kitais. Be to, Cs⁺ laikui bėgant yra stipriai imobilizuojamas (užfiksuojamas) žėručio tipo mineralų sorbcijos vietų kraštuose (FES). Dėl to Cs⁺ tampa nejudrus dirvožemyje ir dažniausiai kaupiasi viršutiniame dirvožemio sluoksnyje [44].

Comans (1991) [45] parodė, kad Cs⁺ prisijungimas molyje vyksta per dviejų pakopų adsorbicijos procesus t.y. pirmoji greita pakopa - katijonų mainų procesas vykstantis molio sutrūkusiose sorbcijos krašto vietose (FES) ir antra daug lėtesnė pakopa, Cs⁺ įtraukiamas į molio tarpsluoksnes ertmes. Cs⁺ elektrostatiškai silpnai sorbuojamas išorinės sferos kompleksuose (dėl tarpląstelinio vandens) ir hidratuotuose montmorilonito tarpsluoksniuose [46, 47]. Taip pat žinoma, kad Cs⁺ adsorbuojamas vykstant paprastiems katijonų mainų procesams keičiantis su pastovaus krūvio vieta esančia molio bazinėje plokštumoje. Šis procesas nėra specifinis jonams ir yra stipriai kontroliuojamas tirpalo joninės jėgos [48].

Dominuojantis Cs⁺ adsorbicijos mechanizmas konkrečioje molio aplinkoje priklauso nuo daugelio veiksnių, įskaitant Cs⁺ koncentraciją, molio struktūrą ir tirpalo pH [48]. Įrodyta, kad molio sutūkusios sorbcijos krašto vietos selektyviai adsorbuoja Cs⁺ ir kitus konkuruojančius vienvalenčius ir divalenčius katijonus (Na⁺, K⁺, Rb⁺, NH₄⁺, Ca²⁺ ir kt.) [49-51]. Taip pat įrodyta, kad iš sutūkusios sorbcijos krašto vietos Cs⁺ negalima lengvai desorbuoti atgal į tirpalą, todėl šios vietos yra labai svarbios kontroliuojant ilgalaikį Cs⁺ sulaikymą aplinkoje [45, 52].

Dėl molekulinų sąveikų su molio dalelėmis cezio jonus lengvai gali pakeisti vandenilio jonai [53]. Pasak Tamura (1960) [54] H⁺ efektyviai pakeičia Cs⁺, kuris yra prisitvirtinęs prie molio mineralų briaunų [55].

Nustatyta, kad esant šarminiam pH, kompleksinių junginių susidarymas yra dominuojantis Cs^+ sorbcijos ant bentonito paviršiaus procesas, todėl Cs^+ pasiskirstymo koeficientas yra mažesnis esant šarminiai pH nei rūgštinei. Reikšmingai mažesnė Cs^+ sorbcija nustatyta esant pH 10, čia taip pat galimas karbonatų ar hidroksidų susidarymas [56].

Veikiant daugeliui aplinkos veiksnių, radiocezijs gali būti išplautas iš kietųjų dalelių, taip cezijs patenka į dirvožemio tirpalą ir vėl gali sąveikauti su judriais nešikliais. Remobilizuotų tirpių radiocezijs formų migracijos greitis į gilesnius dirvožemio sluoksnius labai priklauso nuo vidutinio vandens kiekio dirvožemyje ir dirvožemio granulometrinės sudėties [57].

Granulometrinė dirvožemio sudėtis reikšmingai veikia Cs^+ sorbcijos stiprumą. Natūralus molis ir dumblas (dalelės paprastai apie 0,001 mm dydžio) pasižymi didžiausiu Cs^+ sugeriamumu, todėl sumažėja jo judrumas. Kai mineralų kristalinė gardelė pasikeičia t.y. išsiplečia/sutrūksta, tada radioaktyvusis Cs^+ gali būti adsorbuojamas ir įtrauktas į kristalinę struktūrą. Būdamas kristalinėje gardelėje Cs^+ gali pakeisti kalį, amonį ir stabilų ceziją. Laikui bėgant cheminės Cs^+ formos pasikeičia dėl vadinamojo mineralų senėjimo (dūlėjimo) proceso dirvožemyje [57].

Visi mineraliniai dirvožemiai gali adsorbuoti ceziją, tik skirtingais kiekiais [58]. Velėniniai-jauriniai, jauriniai, smėlio ir durpingi dirvožemiai, sudaro palankias sąlygas radiocezijs migracijai. Šiuose dirvožemiuose paprastai yra nedidelis humuso kiekis, mažas prisotinimo laipsnis, mažas pH ir maža jonų mainų talpa. Šių dirvožemių mineraloginei sudėčiai būdingas nedidelis molio mineralų kiekis [59], todėl šių dirvožemių gebėjimas pakeisti ar negrįžtamai sorbuoti $^{137}\text{Cs}^+$ yra mažas. Korobova (2007) [60] parodė, kad amorfinės ir judrios geležies formos atlieka reikšmingą vaidmenį $^{137}\text{Cs}^+$ sorbcijos/desorbcijos procesuose Rusijos aliuviniuose dirvožemiuose.

Dirvožemyje, kuriame yra daug organinių medžiagų ^{137}Cs sorbcija yra grįžtamasis procesas ir jį augalai gali lengvai pasisavinti [61 - 63]. Absalom (2001) [64] pasiūlė bendrą Cs^+ ir K^+ kaupimosi augaluose mechanizmą, kuris tiesiogiai kontroliuoja augalų maistinių medžiagų pasisavinimą. Be to, anaerobinės sąlygos gali skatinti NH_4^+ gamybą [65], kuris konkuruoja su Cs^+ dėl sorbcijos vietos ir tokiu būdu gali paskatinti Cs^+ išsiskyrimą iš dirvožemio sorbuojančių komponentų į dirvožemio tirpalą [66]. Radiocezijs pernaša iš dirvožemio į augalus taip pat labai priklauso nuo jo koncentracijos augalų šaknų lygyje [67]. Cs^+ mažai sorbuoja (t. y. 10 - 15 %) dirvožemis, kuriame dominuoja smulkaus smėlio frakcija kaolinite [68] arba mažas organinių medžiagų kiekis [69]. Maistinių medžiagų trūkumas (pvz., K^+) ir kaolinito bei gipsito dominavimas molingame dirvožemyje taip pat lemia

didesnį tirpaus Cs^+ kiekio susidarymą. Be to, nustatyta, kad augaluose Cs^+ koncentracija koreliuoja su dirvožemio organinių medžiagų kiekiu [69]. Kaolinite esant dideliame organinių medžiagų kiekiui sumažėja jonų mainų talpa, o tai rodo, kad organinių medžiagų buvimas aplink molio daleles ištraukia Cs^+ į dirvožemio tirpalą.

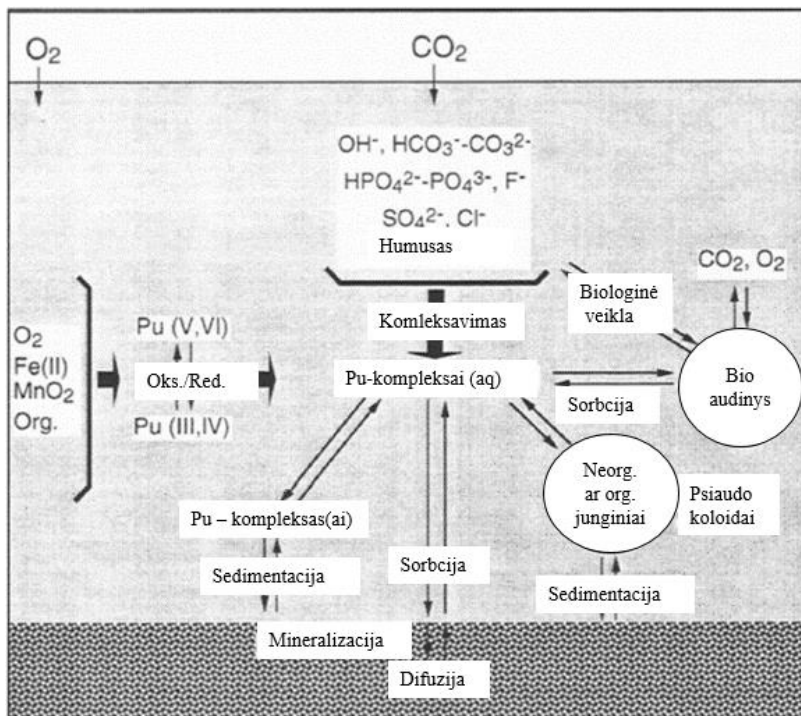
Didžiausia sorbcinė geba radioceziui nustatyta dirvožemyje, kurio pH 8 [55], o esant rūgštinėms pH vertėms, cezio sorbcija yra palyginti maža visų tipų dirvožemiuose. Radiocezio judrumas, tirpumas ir jo biologinis prieinamumas didėja mažėjant dirvožemio pH [55].

1.1.2. Plutonis ir jo elgsena aplinkoje

Plutonis yra reikšmingiausias ir pavojingiausias žmogaus sveikatai technogeninis radionuklidas. Atrasti plutonio izotopai, kurių masės skaičius yra nuo 232 iki 246. Plutonis - cheminis elementas, kurio visi penkiolika izotopų radioaktyvūs. Dešimt plutonio izotopų yra alfa spinduliai, o ^{241}Pu , ^{243}Pu , ^{244}Pu , ^{245}Pu ir ^{246}Pu yra beta spinduliai. Dauguma plutonio izotopų yra ilgaamžiai [70]. Plutonis gamtinėje aplinkoje egzistuoja kaip branduolinio ginklo bandymų atmosferoje, branduolinio kuro perdirbimo gamyklų veiklos ir branduolinių įmonių avarijų padarinys. Kiekvienas plutonio šaltinis turi savitą plutonio izotopų sudėtį. Plutonio izotopai, tokie kaip alfa spinduliai ^{238}Pu ($t_{1/2} = 87,8$ m., $E_{\alpha} = 5,499$ MeV), ^{239}Pu ($t_{1/2} = 2,4 \times 10^4$ m., $E_{\alpha} = 5,157$ MeV), ^{240}Pu ($t_{1/2} = 6,6 \times 10^3$ m., $E_{\alpha} = 5,168$ MeV) ir beta-spindulis ^{241}Pu ($t_{1/2} = 14,4$ m.), yra naudingi įrankiai taršos šaltinio identifikavimui [71, 72].

Svarbiausia plutonio savybė daranti įtaką jo elgsenai aplinkoje, yra jo oksidacijos laipsnis, nes tirpumas, hidrolizė, kompleksavimas, sorbcija ir koloidų susidarymo reakcijos kiekvienoje oksidacijos būsenoje labai skiriasi [73]. Plutonio oksidacijos būseną ir kompleksų susidarymas vandeninėje fazėje turi įtakos plutonio sorbcijai į kietąją fazę. Plutonis yra unikalus tuo, kad gali tame pačiame tirpale egzistuoti keturiuose skirtinguose oksidacijos laipsniuose nuo III iki VI [74]. III ir IV oksidacijos laipsniai yra tirpale kaip paprasti katijonai, o V ir VI oksidacijos laipsniai yra kaip dioksokatijonai PuO_2^+ ir PuO_2^{2+} atitinkamai ir kaip įvairūs cheminiai junginiai (druskos, organiniai kompleksai, koloidai), turintys labai sudėtingą chemiją bei skirtingą elgesį aplinkos sistemose [75]. Būdas, kuriuo Pu gali būti perskirstytas aplinkos sistemose priklauso nuo jo cheminės formos ir į kokią sistemą jis pateko, redokso sąlygų, pH, organinių ir neorganinių ligandų tipo ir koncentracijos bei hidrolizuotų koloidų susidarymo [76]. Plutonio

pasiskirstymui ir judėjimui natūraliose sistemose įtaką daro įvairios geocheminės reakcijos, tokios kaip parodyta 2 pav.



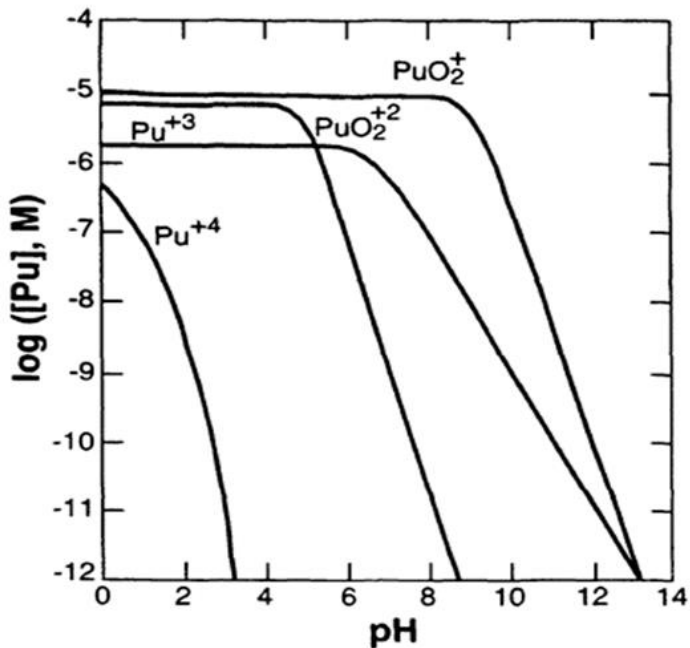
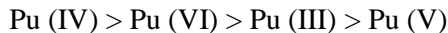
2 pav. Plutonio geocheminių reakcijų gamtinėse sistemose modelis (paveikslėlis paimtas iš [77]).

Menkiausias joninės jėgos pokytis gali nulempti plutonio oksidacijos laipsnio kitimą. [78 - 81]. Cheminių Pu formų su skirtingais oksidacijos laipsniais įvairovė aplinkoje apsunkina jo elgsenos vertinimą ir prognozavimą. Dirvožemio pH, organinės medžiagos, redokso sąlygos, mineralogija ir mikrobu aktyvumas daro įtaką Pu cheminei formai [75]. Plutonis (IV) yra labiausiai paplitusi ir stabiliausia cheminė forma aplinkoje. Tirpios Pu (V) ir Pu (VI) formos sutinkamos vandenyje ir jūrų aplinkoje [75]. Plutonis aplinkoje dažniausiai egzistuoja kaip Pu (IV) oksidai ir hidroksidai, kurie yra mažai tirpūs ir tai riboja jų mobilumą ir biologinį prieinumą. Manoma, kad Pu (IV) oksido ir hidroksido tirpumo sandauga K_{sp} yra $10^{-56,8}$ ir $10^{-57,8}$ atitinkamai. Plutonio (III) hidroksido tirpumo sandauga yra daug didesnė $K_{sp} = 10^{-22,6}$ [75]. Mažesnis plutonio oksidacijos laipsnis paprastai stabilizuojamas rūgštinėse sąlygose, o didesnis oksidacijos laipsnis tampa labiau stabilus didėjant baziškumui. Tokios tendencijos gali pasikeisti dėl kompleksavimo ar hidrolizės reakcijų, kurios gali pakeisti

skirtingų Pu oksidacijos laipsnių junginių stabilumą [74]. Padidinus sistemos pH, Pu (IV)/Pu (III) poros redukcijos potencialas tampa neigiamas ir paprastai daroma prielaida, kad Pu (III) tirpale tampa nestabilus. Gamtinėmis sąlygomis Pu (V)/Pu (IV), Pu (VI)/Pu (V) ir Pu (VI)/Pu (IV) porų redukcijos galimybės išlieka panašios; todėl Pu (IV), Pu (V) ir Pu (VI) vienu metu gali egzistuoti esant neutraliam pH. Šarminėmis sąlygomis (t.y. 1 mol/l NaOH), Pu (V)/Pu (IV) poros redokso potencialas taip pat yra neigiamas. O bazinėmis sąlygomis egzistuoja Pu (V) ir Pu (VI) formos. Pu (IV) sudaro kompleksus su hidroksidais (hidrolizė) ir tirpale egzistuoja kaip stabilus Pu(OH)₄ kompleksas. Net rūgščiuose tirpaluose Pu (IV) nėra laisvas jonas [74]. Esant didesnei Pu (IV) koncentracijai jo hidrolizės produktai taip pat gali polimerizuotis ir suformuoti koloidines arba makroskopines nuosėdas (vidinius koloidus) pvz., Pu (IV) ir CO₃²⁻ gali lengvai kompleksiskai susidaryti PuCO₃²⁺ tirpale [82]. Pu vandenyje gali egzistuoti kaip jonas, iškristi į nuosėdas, prisitvirtinti (sorbuotis) ant nejudančio paviršiaus arba sorbuotis prie koloidų. Pu chemija tam tikroje vandeninėje sistemoje kontroliuoja jo judrumą ir pernašą. Pu reakcijos vyksmą (t.y. tirpumą, sorbcijos afinitetą, redokso chemiją ir afinitetą koloidinėms dalelėms) stipriai kontroliuoja jo oksidacijos laipsnis [79]. Įrodyta, kad plutonis aplinkoje, kurios pH yra nuo neutralaus iki rūgštinio, vyraujanti ištirpusi vandeninė forma yra Pu (V) [79, 83]. Taip pat nustatyta, kad Pu (V) yra vyraujanti vandeninė forma mineralinėse suspensijose [84]. Pu tirpumas priklauso nuo jo efektyviojo krūvio ir susidarančio junginio tirpumo. Apskritai Pu (V) ir Pu (VI) yra labiau tirpi, o Pu (IV) ir Pu (III) yra netirpi forma [85]. Pu taip pat gali suformuoti stabilius vandeninius kompleksus tirpale su natūraliai esančiais neorganiniais ir organiniais ligandais, kurie turi įtakos jo tirpumui, koloidų susidarymui ir sorbcijai. Pu mobilumas gali būti didesnis, jei jis sudaro stabilius vandeninius neorganinius arba organinius kompleksus ir padidina savo tirpumą. Neorganiniai ligandai, kurie gali kompleksuoti Pu yra hidroksidai, karbonatai, nitratai, fosfatai ir sulfatai egzistuoja daugumoje natūralių vandenų. Pu (IV) sudaro stabiliausius vandeninius kompleksus, o Pu (V) kompleksai yra mažiausiai stabilūs. Karbonatai ir hidroksidai yra du svarbiausi neorganiniai ligandai, aptinkami natūraliuose vandenyse [80, 81, 86, 87]. Natūraliose vandeninėse sistemose plutonio oksidacijos laipsnio pasiskirstymą daugiausia lemia pH, Eh ir suspenduotos dalelės.

Plutonio katijonus esant bet kokiam oksidacijos laipsniui galima priskirti kietosioms rūgštims (sunkiai poliarizuojama Luiso rūgštis), kurios sąveikauja per jonines jungtis. Kietosios rūgštys pirmiausia sąveikauja su kietosiomis bazėmis (kompleksadarys, turintis deguonies ir fluoro donorų

įskaitant vandens molekulių oksigenus). Joninės jungties stiprumas pirmiausia priklauso nuo efektyvaus metalo krūvio. Kadangi efektyvieji plutonio atomo krūviai PuO_2^+ ir PuO_2^{2+} yra apie +2,2 ir +3,2, atitinkamai [88], toje aplinkoje svarbių plutonio kompleksų susidarymo stabilumo mažėjimo tvarka yra tokia:



3 pav. Hidrolizės poveikis hidratuotų Pu katijonų koncentracijai priklausomai nuo pH. Pradinės koncentracijos ($\log [Pu]$, kai $\text{pH} = 0$) yra tos, kurios atitinka pusiausvyros vertes iš hidroksido nuosėdų susidarymo esant $\text{pH} \geq 8$ (paveikslėlis paimtas iš [77]).

Elektrostatinė sąveika lemia Pu vandeninę struktūrą ir jo koordinacijos skaičių sferoje. Galimos tokios koordinacijos skaičių vertės: Pu (III) 8 arba 9, Pu (IV) 7 arba 8, PuO_2^+ 4 ir PuO_2^{2+} 6. Tačiau hidratuotų vandens sluoksnio dipolių poliarizacija veda prie papildomos hidratacijos. Apskaičiuotas bendras vandens molekulių skaičius yra nuo 12 iki 15, kurias gali prisijungti trivalenčiai lantanoidai ir aktinoidai [89].

Plutonio jonų hidrolizė atitinka pateiktą bendrą komplekinių junginių stabilumo tendenciją: Pu (IV) stabiliausia, o Pu (V) mažiausiai stabili. 3 paveiksle parodytas nehidrolizuotų laisvų Pu katijonų oksidacijos laipsnio (nuo III iki VI) priklausomybė nuo pH. Kreivės remiasi apskaičiuotomis

hidrolizės konstantų vertėmis, tačiau yra pakankamai tikslios, kad būtų galima nurodyti pH, prie kurio hidrolizė tampa reikšminga. Kai natūralių vandenų pH vertės yra nuo 6 iki 9, hidrolizė yra reikšminga visoms oksidacijos būsenoms, išskyrus V ir padeda pašalinti Pu (IV) iš tirpalo, nes ji adsorbuoja suspenduotos paviršiaus dalelės [77].

Pu (IV) tetrahidrokso komplekso $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ susidarymas paprastai riboja plutonio tirpumą natūraliuose ir jūrų vandenyse. Ši $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ kompleksą sunku identifikuoti dėl suspenduojamų hidrolizuoto plutonio polimerinių junginių susidarymo. Stipri Pu (IV) hidrolizė riboja plutonio kiekį natūraliuose vandenyse, nors Pu (V) yra stabilesnė forma tirpalo fazėje nei Pu (IV). Dėl stiprios hidrolizuoto Pu (IV) sorbcijos ant koloidinių ir suspenduotų dalelių susidaro tirpaus Pu (V) $\sim <10^{-6}$ mol/l tirpale [77].

Tarp neorganinių ligandų, kurie turi reikšmės plutonio komplekinių junginių susidarymui yra karbonatai, sulfatai, fosfatai, chloridai, fluoridai, nitratai ir silikatai. Dėl stipraus Pu (IV) polinkio hidrolizuotis ir santykinai mažos neorganinių ligandų koncentracijos natūraliose sistemose, plutonio kompleksų susidarymas su neorganiniais ligandais šiose sistemose paprastai yra nereikšmingas.

Organinė medžiaga yra sudėtingų organinių molekulių mišinys, kuris gali egzistuoti tirpioje formoje kaip organiniai nanokoloidai, kurie stipriai kompleksuoja ir prisijungia Pu. Natūralios organinės medžiagos (NOM) gali susidaryti iš palyginti paprastų organinių rūgščių (pvz., citrinų rūgšties), sudėtingesnių mikrobų eksudatų (pvz., sideroforų ir tarpląstelių polimerinių medžiagų) ir didelių makromolekulių (pvz., humuso ir fulvo rūgščių [90 - 92]).

Organines medžiagas natūraliose sistemose sudaro įvairūs junginiai, įskaitant riebalų rūgštis, amino rūgštis, angliavandenius, lipidus, baltymus ir humusus. Natūraliose sistemose didžiausią humuso dalį sudaro ištirpusi organinė anglis ir ji turi didžiausią įtaką plutonio elgsenai šiose sistemose. Veikiant jonų mainų procesams tarp metalo jonų esančių natūraliose terpėse vyksta radionuklidų prisijungimas. Kadangi humusiniai junginiai gaminasi vykstant įvairiems cheminio ir biologinio skaidymo procesams, tai jie susideda iš heterogeninių organinių makromolekulių mišinio, kurio sudėtis priklauso nuo amžiaus, geografijos ir skaidymo sąlygų.

Metalo jono sąveika su humusinėmis medžiagomis literatūroje aprašyta įvairiais modeliais, todėl gaunamos skirtingos junginių stabilumo konstantos, kurios gali skirtis kelis kartus [93]. Polielektrolitų modelis apibūdina metalo jonų prisijungimą prie humusinių medžiagų kaip specifinių makromolekulių gebėjimą prisijungti reikiamo krūvio joną [93]. Krūvio neutralizavimo modelis apibūdinamas metalo jonų kompleksavimu su humusine medžiaga

(metalų jonų sąveika su humuso karboksilo grupėmis). Karboksilo grupių sąveikaujančių su metalo jonais skaičius atitinka metalo jono krūvį. Šis modelis leidžia apskaičiuoti stabilumo konstantas, nepriklausančias nuo pH, joninės jėgos ir humusinės medžiagos rūšies [94].

Nustatyta, kad Pu ilgą laiką gali būti prisijungęs prie humusinių koloidų [91 - 95], kurie padidina jo pernešimo galimybę požeminiame vandenyje. Metalų sorbcija humusiniuose koloiduose didėja didėjant joninei jėgai. Humusiniai koloidai taip pat gali paveikti redoksui jautrių aktinoidų oksidacijos būsenas. Pastebėta, kad esant humusinių rūgščių Pu greitai redukuojasi iš Pu (VI) į Pu (V) ar iš Pu (IV) į Pu (III) [96]. Pu (IV) katijonų sorbcija su humusinais koloidais gali būti reikšmingas teršalų pernašos būdas [97].

Priklausomai nuo Pu oksidacijos laipsnio, organinio komplekso molekulinės masės, joninės jėgos, vandens chemijos, dirvožemio sudėties ir struktūros, Pu-organinis kompleksas aglomeruosis į nanokoloidus arba liks tirpale kaip ištirpusi organinė medžiaga.

Natūraliose sistemose įvairaus oksidacijos laipsnio plutonis sąveikauja su skirtingomis humusinėmis medžiagomis [98]. Kai aplinkos pH viršija 7, tai susidaro trivalenčių aktinoidų hidroksidų kompleksai su humusinais junginiais [99]. Dėl stiprios keturvalenčio Pu hidrolizės mažai tikėtina, kad Pu (IV) sudarys kompleksus su humusinais junginiais. Tačiau humusiniai junginiai gali būti labai svarbūs plutonio migracijos elgsenai dėl stipraus PuO₂ polinkio sorbuotis ant humusinių makropolimerų [100].

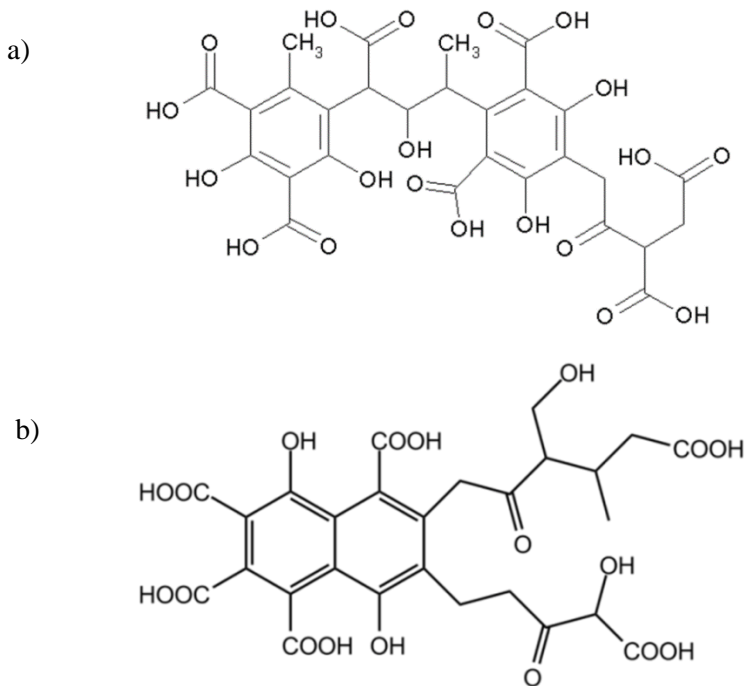
1.2. Organinės medžiagos-radionuklidus sorbuojantis dirvožemio sandas

Viena iš svarbiausių dirvožemio sudedamųjų dalių yra organinės medžiagos [101], kurios daro įtaką dirvožemio chemijai. Nepaisant išsamių tyrimų, DOM struktūra ir chemija vis dar nėra pakankamai suprantama. Be to, dėl organinių medžiagų struktūros kintamumo, ryšio su molio mineralais ir metalo oksidais, DOM chemija yra sudėtinga. Radionuklidai dirvožemio organinėse medžiagose gali egzistuoti įvairiomis cheminėmis formomis, dėl paviršiaus funkcinių grupių, kurios daro įtaką adsorbcijos procesams. Dirvožemio organinės medžiagos yra kintamo paviršiaus krūvio dirvožemio komponentas sudarytas iš humusinių medžiagų.

Humusinės medžiagos (HM) susidaro vykstant įvairiems cheminiams ir biologiniams procesams, kurie lemia jų skirtingas struktūras. Humusines medžiagas galima skirstyti į humino rūgštį (HR), fulvo rūgštį (FR) ir huminą. HM grindžiamos jų tirpumu rūgštyse arba bazėse [102]. Pagal

tirpumą humusinės medžiagos skirstomos į tris kategorijas: huminas - frakcija netirpi esant visoms aplinkos pH vėrtėms. Humino rūgštis - tirpi kai aplinkos pH yra didesnis nei 3. Fulvo rūgštis - tirpi esant visoms pH vėrtėms. Visos trys klasės yra rudos spalvos kietosios medžiagos, kurių negalima apibrėžti chemiškai, nes jos turi įvairias funkcines grupes (4 pav.). Nors humusinių medžiagų struktūroje yra daugybė funkcinių grupių, humusiniai junginiai per savo karboksilo grupes prisijungia aktinoidus ir daugumą kitų metalo jonų [103]. Vykstant dirvožemio organinių medžiagų irimo procesams, iš organinių junginių išsiskiria cheminių elementų jonai, kurie vėl gali dalyvauti sorbcijos procesuose ir palaipsniui sudaryti junginius su kitais dirvožemio sandais.

Metalų adsorbcija gali atsirasti formuojantis elektrostatiniais išoriniams sferiniams kompleksams ir kovalentiniams vidiniams sferiniams kompleksams [104]. Šių paviršinių kompleksų formavimui daugiausia įtakos turi dirvožemio paviršiaus funkcinės grupės ir sorbuojamojo metalo cheminės savybės.



4 pav. Humusinių medžiagų struktūros pavyzdžiai: a) Humino rūgštis b) fulvo rūgštis (paveikslėlis paimtas iš [105]).

1.2.1. Dirvožemio paviršiaus funkcinės grupės

Paviršiaus funkcinė grupė yra „chemiškai reaktyvus molekulinis vienetas, susietas su kietąja medžiaga periferijoje kaip struktūra taip, kad reaktyvus komponentas galėtų būti išplaunamas skysčiu“ [106]. Dirvožemio funkcinės grupės gali būti organinės arba neorganinės, o jų elektrinis krūvis paprastai priklauso nuo pH. Didžioji dauguma sorbcijos vietų yra hidroksilo grupės, kuriose nehidrolizuoti metalai, tokie kaip šarminiai ir žemės šarminiai metalai, veikiami elektrostatiųjų jėgų, o hidrolizuotas metalas sorbuojamas kaip vidinės sferos paviršiaus kompleksas.

Pagrindinės dirvožemyje esančios neorganinės paviršiaus funkcinės grupės yra silicio paviršius susijungęs su deguonies atomų plokštuma, kuri yra susieta su silicio dioksido tetraedriniu filosilikatų ir hidroksilo grupių sluoksniu, susijungusiu su neorganiniais mineralais, tokiais kaip kaolinitas, amorfinės medžiagos, metalo oksidai ir hidroksidai. Paviršiaus funkcinės grupės gali būti protonizuojamos arba deprotonizuojamos adsorbuojant H^+ ir OH^- ir tokiu būdu sukuria paviršiaus kompleksus [106].

Organinių medžiagų pagrindinės rūgštinės funkcinės grupės yra karboksilo ($pK_a < 5$) ir kvinonai, kurie disocijuoja taip pat lengvai, kaip karboksilo grupės ir turi toki pat mažą pK_a kaip fenolio $-OH$ grupės ir fenoliai. Kadangi karboksilo ir fenolio grupės gali deprotonizuoti esant pH, kuris būdingas daugeliui organinių dirvožemių ir jos daugiausiai prisideda prie neigiamo dirvožemio paviršiaus krūvio.

1.2.2. Dirvožemio paviršiaus krūvis

Paviršiaus krūvio pusiausvyrą dirvožemyje, kuriame yra vandeninio tirpalo fazė, lemia neorganinių ir organinių kietųjų fazių paviršiaus funkcinų grupių struktūrinė chemija, dirvožemio tirpalo sudėtis ir joninė jėga [107]. Paviršiaus funkcinų grupių dirvožemyje koordinacijos chemija yra sudėtinga, tačiau jos ryšį su paviršiaus krūviu galima lengvai nustatyti naudojant keletą apibrėžimų.

Paviršiaus krūvio tankis σ_0 , yra kulonų skaičius kvadratiname metre, kurį turi paviršiaus funkcinės grupės ir izomorfiniai pakaitai dirvožemio mineraluose. Ženklas σ_0 dirvožemyje beveik visada yra neigiamas, tai atspindi faktą, kad neigiamo krūvio deficitą sukelia izomorfiniai pakaitai, būdingi sluoksniuotiems silikatams [107]. Paviršinės funkcinės grupės, prisidedančios prie σ_0 , nėra labai selektyvios protonams, tačiau dėl stereocheminių priešasčių gali formuoti stiprius kompleksus su katijonais,

tokiais kaip K^+ ir NH_4^+ [108]. Grynojo protonų krūvio paviršiaus tankis σ_H apibrėžiamas lygtimi:

$$\sigma_H = F(\Gamma_H - \Gamma_{OH}) \quad (1)$$

kur F yra Faradėjaus konstanta kulonais vienam moliui, o Γ_H - paviršiaus koncentracija vienam moliui adsorbuotų hidroksilo jonų kvadratiniam metre, Γ_{OH} paviršiaus koncentracija yra tokia pati kaip neutralizuotų protonų vienam moliui funkcinių grupių kvadratiniam metre. (1) lygtis apibrėžia tik protonselektyvius dirvožemio paviršius, t.y. kaolinito sorbuojatys paviršiai arba organiniai koloidai, kurių paviršiuje yra silpnų rūgščių funkcinių grupių.

Vidinio sferos kompleksinio paviršiaus krūvio tankis σ_{IS} yra lygus jonų, išskyrus H^+ ir OH^- , kurie sudaro vidinius sferos kompleksus su dirvožemio paviršiaus funkcinėmis grupėmis, bendrajam grynajam paviršiaus krūviui (C/m^2). Šie vidiniai sferos kompleksai susidaro kai sulfatą, fosfatą ir II grupės metalą sorbuoja dirvožemio oksidai [109, 110], kai K^+ arba NH_4^+ yra prisikabinę vermikulito bazinių plokštumų dvikampėse ertmėse [108] ir kai Fe^{3+} kompleksuoja dirvožemio organines medžiagas. Pagal apibrėžimą vidinio sferos paviršiaus komplekse nėra vandens molekulių, įsiterpusių tarp paviršiaus funkcinių grupių ir kompleksuojančių (adsorbuojančių) jonų [111]. Šis dviejų rūšių kompleksinių junginių susidarymas leidžia per kovalentinę jungtį atlikti pagrindinį vaidmenį jungimosi mechanizme, taip suteikiant kompleksui stabilumą.

Išorinio sferos komplekso paviršiaus krūvio tankis σ_{OS} yra lygus grynajam jonų susidarančių išorinių sferų kompleksus su paviršiaus funkcinėmis grupėmis arba su vidinės sferos kompleksų jonais (įskaitant protonus ir hidroksilo jonus), bendrajam paviršiaus krūviui. Kai kurie gerai žinomi šių kompleksadarių pavyzdžiai yra šarminiai žemių katijonai, susijungę bazinėmis plokštumomis tarp dviejų sluoksnių vermikulito ir montmorilonito hidratuose [107]. Na^+ ir Cl^- gali sudaryti paviršiaus kompleksus su kaolinitu [111], o Fe^{2+} ir Mn^{2+} oksidų mineralai gali sudaryti kompleksus su dirvožemio organinėmis medžiagomis [112]. Pagal Langmuir (1979) [111] apibrėžimą, išorinės sferos paviršiaus komplekse yra viena ar daugiau vandens molekulių įsiterpusių tarp paviršiaus funkcinių grupių ir adsorbuoto jono, todėl elektrostatinės sąveikos daro įtaką jungimosi mechanizmomams ir manoma, kad išorinės sferos komplekso stabilumas yra mažesnis nei vidinio sferos komplekso.

Ekvivalentinis disocijavusio paviršiaus krūvio tankis σ_D , yra lygus neigiamam grynajam tarpiniam krūviui, kurį neutralizuoja dirvožemio tirpale

esantys jonai, kurie nesudaro kompleksinių junginių su paviršiaus funkcinėmis grupėmis. Todėl šie jonai yra visiškai atsiriboję nuo kietosios fazės dirvožemyje ir laisvai juda dirvožemio tirpale.

Paviršiaus krūvio likutį dirvožemyje, kuriame yra vandeninio tirpalo fazė, galima tiesiogiai išreikšti penkiais ką tik apibrėžtais paviršiaus krūvio tankiais.

$$\sigma_0 + \sigma_H + \sigma_{IS} + \sigma_{OS} + \sigma_D = 0 \quad (2)$$

Pirmieji du simboliai kairėje lygties pusėje (2) reiškia paviršiaus krūvį, esantį dirvožemio kietųjų fazių atominėje struktūroje. Simbolis σ_0 atspindi pastovaus paviršiaus krūvį, kur σ_H reiškia dalį pastovaus potencialaus paviršiaus krūvio. Kiti du simboliai kairėje lygties pusėje (2) rodo sąveiką tarp paviršiaus funkcinių grupių ir jonų (išskyrus protonus ir hidroksilus), kurie iš pradžių buvo dirvožemio tirpale. Dviejų galimų paviršiaus kompleksų tipų - vidinės ir išorinės sferos - susidarymo galimybės yra apskaičiuojamos pagal tarpinio krūvio tankį (σ_{IS} ir σ_{OS}). Paviršiaus krūvio tankis σ_D reiškia paviršiaus krūvį, kuris yra neutralizuojamas jonais nesąveikaujančiais su dirvožemio kietąja faze. Iš esmės kiekvienas lygties narys (2) gali būti teigiamas arba neigiamas.

Taigi pagrindinis dirvožemio chemijos principas yra dirvožemio kietų fazių paviršiaus elektrinis krūvis, kurio ženklas ir dydis priklauso nuo dirvožemio tirpalo pH [113]. Nulinio krūvio taškas (PZC) yra naudingas parametras, pagal kurį galima klasifikuoti paviršiaus cheminius reiškinius [113]. Tirpalo pH vertė gauta iš dviejų ar daugiau titravimo kreivių, gautų esant skirtingiems jonų stipriams. Titravimo kreivės susikirtimo vieta vadinama nulinio krūvio tašku naudojant pridėtinės druskos metodą. Jei specifiskai adsorbuojančio jono koncentracija yra nesikeičianti, kintant joninei jėgai naudojant skirtingą foninį elektrolitą, tai pH vertė bus lygi PZC.

1.3. Radionuklidų vertikaliosios pernašos dirvožemyje ypatumai

Radionuklidų vertikalioji pernaša į gilesnius dirvožemio sluoksnius yra dar viena problema dėl kurios radionuklidai gali patekti į gruntinius vandenis. Iškritę radionuklidai (pvz., ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$) laikui bėgant juda žemyn, iš viršutinio dirvožemio sluoksnio į gilesnius sluoksnius. Įsiskverbimo gylį lemia tekėjimo greitis, radionuklido pusėjimo trukmė [6], jo atsiradimo istorija ir žemės naudojimas (dirbama ar ne žemė). Radionuklidų pernašos dirvožemio kolonoje procesai yra labai sudėtingi, o norint juos prognozuoti, tenka įvertinti veiksnius darančius įtaką radionuklidų elgsenai laike.

Radionuklidų pernaša dirvožemyje ir konvekcijos kitimas atsiranda dėl natūraliai vykstančių procesų, įskaitant konvecinį srautą tekančiu vandeniu, dispersiją, kurią sukelia erdviniai konvekcijos greičio pokyčiai, difuzinis judėjimas skysčio viduje ir fizikinė-cheminė sąveika su dirvožemio matrica [4]. Efektyvus difuzijos koeficientas D paprastai naudojamas apibūdinti teršalų difuzijai porėtose terpėse, atsižvelgiant į porėtos struktūros geometriją ir teršalų sąveiką su porų sienelėmis [114]. Papildomas indėlis į šiuos natūralius fizinius procesus gali būti dirvožemio fauna (1) pvz., sliekai, skruzdėlės ar termitai [115], kurie vykdo labiau į dispersiją panašų pernešimą [116], (2) bioturbacija, (3) išplovimas, (4) pernešimas su lietaus vandeniu, (5) erozija ir (6) arimas.

Sklaidos modeliai, tokie kaip konvekcijos-dispersijos modelis [117], Kupė modelis [118] ir kiti statistinio pasiskirstymo funkcijos modeliai [119], iš pradžių buvo naudojami ^{137}Cs , apibūdinant jo migraciją ir difuzijos procesus netrikdomame dirvožemyje. Vėliau šie modeliai buvo išplėtoti, įtraukiant kitus radionuklidus.

Radionuklidų oksidacijos laipsnis lemia jų tolimesnę cheminę elgseną dirvožemyje. Dirvožemio pH vertė ir redokso potencialas (Eh) yra pripažinti pagrindiniais veiksniais, kontroliuojančiais radionuklidų cheminę formą. Visi redokso procesai dirvožemyje vyksta tirpale - porų vandenyje. Redokso potencialas ir pH vertė yra atvirkščiai proporcingi, t.y. pH padidės sumažėjus Eh. Deguonies tiekimas kontroliuoja redokso reakcijas dirvožemyje ir radionuklidų cheminę formą [120]. pH vertė priklauso nuo dirvožemio sudėties ir struktūros bei nuo organinių medžiagų kiekio. Dirvožemio redokso potencialui įtaką daro įvairūs veiksniai, tokie kaip dirvožemio tipas, vandeniui nelaidžių dirvožemio horizontų buvimas ir biologinis aktyvumas. Tačiau reikia pabrėžti, kad net esant optimalioms dirvožemio sąlygoms, per metus Eh minimaliai kinta. Radionuklidų judrumas dirvožemyje gali padidėti esant didesniai dirvožemio rūgštingumui (pH vertė linkusi mažėti), kuris lemia didesnę radionuklidų kiekio pasisavinimą augalų šaknyse arba padidina radionuklidų migracijos galimybes į gilesnius dirvožemio sluoksnius. Padidėjusį $^{137}\text{Cs}^+$ mobilumą ir galimą biologinį prieinamumą nustatė Kovacheva (2014) [121] dviejose skirtingose dirvožemio rūšyse (luzizoliuose ir kambizoliuose) dirvožemio sausros ir užšalimo eksperimentų sąlygomis.

Dirvožemyje vandens kiekis tiesiogiai daro įtaką vertikaliai radionuklidų pernašai. Dirvožemyje vandens kiekis daugiausia kontroliuoja dujų mainus tarp dirvožemio ir atmosferos, o tai daro tiesioginį poveikį Eh ir radionuklidų cheminėms formoms. Vandens srautas per makroporas gali dalinai pernešti chemiškai nepakitusius junginius, o lėtas įsiskverbimas

lemia cheminę dirvožemio matricos ir dirvožemio tirpalo sąveiką. Radionuklidų migraciją į gilesnius dirvožemio sluoksnius gali sustiprinti didelio intensyvumo krituliai.

Dirvožemio savybės, tokios kaip Eh, vandens kiekis ir temperatūra, gali skirtis laike (dienos ar savaitės), o reikšmingi žemės naudojimo ir dirvožemio organinių medžiagų kiekio bei kokybės pokyčiai kinta bėgant metams ar dešimtmečiams. Dėl didesnės organinių medžiagų apykaitos gali būti mobilizuojami radionuklidai ir padidinamas jų biologinis prieinamumas. Esant labai drėgnoms ar labai sausoms sąlygoms erozija gali padidėti dėl vandens ar vėjo ir gali padidinti teršalų tirpumą ir platesnį jų išplitimą dirvožemyje.

Aukštesnė temperatūra ir padidėjęs kritulių kiekis daro įtaką radionuklidų elgesiui dirvožemyje ir taip pat pagreitina visus dirvožemio procesus. Kylanti temperatūra ir dažnai pasikartojanti sausra stabdo organinių medžiagų irimą ir procesus, kurie riboja radionuklidų sorbciją/desorbciją dirvožemyje. Kita vertus, žema temperatūra ir didelė drėgmė taip pat stabdo organinių medžiagų irimą ir padidina radionuklidų sorbcijos galimybę į organinę dirvožemio dalį.

Taigi radionuklidų vertikaliajai pernašai įtaką daro tiriamojo elemento savybės, drėgmės kiekis dirvožemyje ir jo savybės (pH, mineralinė sudėtis, elementinė sudėtis, vyraujantys ligandai ir t.t.), todėl tiriant radionuklidų elgseną skirtingo drėgmės režimo dirvožemiuose svarbu žinoti kaip identifikuoti radionuklidų mobilumo pakitimus dirvožemyje pasikeitus aplinkos sąlygoms

1.3.1. Radionuklidų mobilumo dirvožemyje vertinimas

Ankstesniuose skyreliuose aptarta, kad radionuklidų elgsena dirvožemyje priklauso nuo jų cheminės formos ir nuo dirvožemio elementinės ir mineralinės sudėties, sąveikos tarp radionuklido ir dirvožemio sudėtingumo, kylančio dėl daugybės vienu metu vykstančių procesų ir nuo aplinkos sąlygų. Skirtingi dirvožemio tipai ir aplinkos sąlygos rodo skirtingą radionuklidų elgseną. Tinkamai įvertinti radionuklidų poveikį natūraliai aplinkai įmanoma remiantis žiniomis apie jų chemines formas ir sąveikas su dirvožemio sandais. Tam puikiai tinka nuosekliojo ekstrahavimo procedūra, kuri leidžia identifikuoti ir kiekybiškai nustatyti tos pačios cheminės medžiagos kiekį skirtingose dirvožemio geocheminėse formose. Ši ekstrahavimo procedūra paremta tirpumo vandenyje mechanizmais vykstant jonų mainų, oksidacijos-redukcijos procesams, taip pat kompleksinių junginių, mineralinių bei organinių dirvožemio komponentų skaidymu.

Atskirtos frakcijos yra apibrėžtos įprastu ir operatyviniu būdu kaip tam tikras cheminių medžiagų derinimas analizuojant skirtingas metalų chemines formas [122].

Pagrindinės problemos išskylančios pasirenkant nuoseklojoje ekstrakcijoje naudojamus selektyvius reagentus yra trys: pirmiausiai selektyviojo reagento atakuojama kietoji fazė nėra vienintelė t.y stipriai atakuojantis reagentas gali tirpinti ne tik norimą frakciją. Tai aktualu, kaip pirmiau nagrinėjama organinių medžiagų frakcija, o ne karbonatinė. Antra problema iškyla dėl nepilno norimos frakcijos ištirpimo naudojant pasirinktą reagentą. Su šia problema susiduriama, kaip teršalų koncentracija yra maža. Ir trečioji problema susijusi su pakartotine sorbcija ar teršalų persiskirstymu matricoje priklausomai nuo matricoje esančių komponentų.

1.3.2. Nuoseklojoje ekstrakcijoje naudojami reagentai

Išsekstrahuotos analitės kiekis priklauso nuo tirpių junginių susidarymo dirvožemio matricą veikiant tam tikrais selektyviais reagentais, kurie yra pateikti žemiau esančioje lentelėje.

1 lentelė. Nuoseklojoje ekstrakcijoje naudojami selektyviausi reagentai

Frakcija	Naudojami reagentai	Eksperimento sąlygos	Literatūra
Keičiamoji	1) 0,1 mol/l CH ₃ COOH, 2) 1 mol/l MgCl ₂ (pH 7) 3) 1 mol/l CH ₃ COONH ₄ 4) 0,4 mol/l H ₂ O/MgCl ₂ pH 6,5	1) 80°C, 0,5 h purtoma 2) 25°C, 1 h purtoma 3) 25°C, 16 h purtoma 4) 25°C 1 h purtoma	1) [123, 124] 2) [125-127] 3) [128 - 132] 4) [131, 134]
Karbonatinė	1) 1 mol/l CH ₃ COONa pH 5 su CH ₃ COOH 2) 1 mol/l CH ₃ COOH, pH 5 3) 0,11 mol/l CH ₃ COOH - 0.0175 mol/l Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ , pH 5	1) 25°C, 5 h purtoma 2) 25°C, 5 h purtoma 3) 25°C, 5 h purtoma	1) [125 - 127, 129, 133-136] 2) [131, 137] 3) [136]
Fe/Mn	1) 0,5 mol/l	1) 25°C, 5 h	1) [123, 124]

oksidų	NH ₂ OH·HCl pH iki 1,5 su HNO ₃ , 2) 0,04 mol/l NH ₂ OH·HCl 25% CH ₃ COOH pH 2 su NaOH 3) 0,3 mol/l Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ :1 mol/l NaHCO ₃ 4) 0,3 mol/l Na ₂ S ₂ O ₄ +0,175 mol/l Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ + 0,025 mol/l C ₆ H ₅ O ₇	purto 2) 96°C 6 h kaitinti 3) 25°C, 5 h purto 4) 25°C, 5 h purto	2) [125 - 135, 132 - 135] 3) [127] 4) [129]
Organinių medžiagų	1) 8,8 mol/l H ₂ O ₂ , 1 mol/l NH ₄ Ac pH 2 su HNO ₃ , 2) 2 × 0,02 mol/l HNO ₃ + 50 mL 30 % H ₂ O ₂ pH 2 su HNO ₃ po to 3,2 ml 0,02 mol/L CH ₃ COONH ₄ 20 % HNO ₃ , 3) 5-6 % NaOCl pH 7,5 4) 30 % H ₂ O ₂ /0,02 mol/l HNO ₃	1) 85°C, 2 h kaitinti 2) 85°C, 2 h kaitinti 3) 96°C, 2h 4) 85°C, 2 h kaitinti	1) [123 - 125, 129 - 131] 2) [125 - 127] 3) [134, 135, 137] 4) [126, 130, 132, 133, 136]
Likutinė	1) 3d. HCl-1d. HNO ₃ , 2) HNO ₃ /HCl/ HF/HClO ₄ 3) HNO ₃ /HF, 4) HF 5) HF-HClO ₄	1) 100°C, 1h kaitinti 2) 550°C, 1h kaitinti 3) 25°C, 2 h purto 4) 25°C, 2 h purto 5) 200°C 1 h purto	1) [123, 129, 131] 2) [126, 134, 135] 3) [125] 4) [132, 136] 5) [127]

Tinkamai pasirinkus metodikoje naudojamus selektyvius reagentus, ši metodą galima pritaikyti vertinant radionuklidų judrumą tam tikroje vietovėje atsižvelgiant į vietines sąlygas tokias kaip dirvožemio tipas ir mineralinė sudėtis, pH, organinių medžiagų kiekis ir kt. Kadangi skirtingi

dirvožemio tipai ir aplinkos sąlygos rodo skirtingą radionuklidų elgseną, todėl yra realus poreikis apibūdinti konkrečioje vietovėje vyraujančio dirvožemio savybes ir tame dirvožemyje vyraujančias radionuklidų chemines formas. Taigi tinkamai įvertinti radionuklidų poveikį natūraliai aplinkai įmanoma remiantis žiniomis apie jų chemines formas esančias tiriamajame dirvožemyje naudojant nuosekliojo ekstrahavimo procedūrą, kuri leidžia identifikuoti ir kiekybiškai nustatyti tos pačios cheminės medžiagos kiekį skirtingose dirvožemio formose.

1.3.3. Nuosekliojo ekstrahavimo procedūroje naudojami frakcionavimo etapai

Nuosekliojo ekstrahavimo procedūra skirstoma į penkias pakopas:

Pirmoji ekstrahavimo pakopa (keičiamosios frakcijos atskyrimas) skirta išgauti analites, susietas silpnomis elektrostatinėmis sąveikomis su mineralinių ir organinių medžiagų paviršiais. Visų pirma, šarminiai metalai ir šarminiai žemių metalai, nėra hidrolizuojami, todėl jie surišami vykstant katijonų mainų procesams su paviršiaus neigiamą krūvį turinčiomis funkcinėmis grupėmis. Šie metalai gali būti lengvai pakeičiami vykstant jonų mainų procesams t.y. metalai gali keistis per sorbcijos/desorbcijos reakcijas vykstant aplinkos pH pokyčiams [138]. Šioje pakopoje išgautos analitės laikomos potencialiai labai judria faze, galinčia laisvai migruoti į gilesnius dirvožemio sluoksnius.

Antroji ekstrahavimo pakopa (karbonatinės frakcijos atskyrimas) skirta ištirpinti medžiagas, kurios yra nestabilios silpnose rūgštyse, pvz., karbonatai. Karbonatai yra pagrindinis daugelio metalų adsorbentas, kai vandenyje yra sumažėjęs Fe-Mn oksidų ir organinių medžiagų kiekis. Laikas, per kurį visiškai ištirpsta karbonatai, priklauso nuo jo tipo ir kiekio mėginyje. Paprastai ši frakcija jautriai reaguoja į pH pokyčius, o analitės išskyrimas pasiekiamas ištirpinus kietos medžiagos frakciją esant pH 5 [139]. Šioje pakopoje išekstrahuoti elementai laikomi potencialiai šiek tiek mažiau judria faze.

Trečioji ekstrahavimo pakopa (Fe/Mn oksidų frakcijos atskyrimas) vykdoma redukciniėmis sąlygomis, nes šiose sąlygose Mn ir Fe (hidr)oksidai yra nestabilūs, todėl Mn (IV) ir Fe (III) redukuojasi iki Mn (II) ir Fe (II), o su jais susijungusios analitės išleidžiamos į tirpalą. Fe-Mn oksidų frakcija vadinama sunkiųjų metalų „duobe“. Šių antrinių oksidų buvimas, vaizduojamas kaip nusėdimas ant mineralinių paviršių arba kaip smulkios atskiros dalelės. Tai gali pasireikšti kaip adsorbcija ant paviršiaus kompleksų susidarant jonų mainų deriniui [140]. Šioje pakopoje išekstrahuoti elementai

laikomi mažai judria faze, kuri laisvai negali migruoti į gilesnius dirvožemio sluoksnius, nebent dirvožemis būtų veikiamas mechaniškai maišant sluoksnius.

Ketvirtoji ekstrahavimo pakopa (organinių medžiagų atskyrimas) siekiama oksiduoti ne tik organines medžiagas, bet ir kitas oksiduojamas medžiagas, tokias kaip sulfidai. Organinė fazė yra bioakumuliacijos ar kompleksavimo proceso pagrindinis šaltinis, kuriame atsekamoji analizė susijungusi su organinėmis medžiagomis. Ši frakcija laikoma potencialiai beveik nejudria frakcija kur analizė gali migruoti tik suirus organinėms medžiagoms arba susidarant tirpiems junginiams esant tam tikroms aplinkos sąlygoms.

Ir penktoji ekstrahavimo pakopa yra likutinės frakcijos atskyrimas, kuris pasiekiamas apdorojant stipriomis rūgštimis, tokiomis kaip HF, HClO₄, HCl ir HNO₃. Šioje frakcijoje yra išskiriamos analizės prisijungę dirvožemio kristalinėje gardelėje ir medžiagos, kurių nepavyko ištirpinti anksčiau minėtais selektyviais reagentais naudojamais pirmoje-ketvirtoje ekstrahavimo pakopose. Asociuotų analičių kiekiai taip pat yra susiję su skirtumu tarp bendrosios koncentracijos ir ankstesnėse pakopose išekstrahuotų analičių frakcijų sumos. Tai potencialiai visiškai nejudri frakcija.

Apibendrinimas

Apibendrinant galima teigti, kad įvairūs dirvožemio sandai, sudarantys kietąją matricą, paprastai būna ne kaip atskiros dalelės, bet kaip agregatai ir veikia kaip radionuklidų rezervuarai aplinkoje. O dirvožemio gebėjimas adsorbuoti metalo jonus iš dirvožemio skysčio yra ypatingos svarbos, nes taip dirvožemis užlaiko teršalus ir neleidžia jiems sklusti ir patekti į mitybines grandines [9]. Be to, pasikeitus aplinkos sąlygoms (pvz., druskingumui, redokso potencialui, organinių ligandų koncentracijai), metalai gali būti remobilizuojami iš nuosėdų į skystą fazę. Todėl cheminių elementų jonų persiskirstymas dirvožemyje priklauso ne tik nuo elementų ar dirvožemio savybių, bet ir nuo dirvožemio drėgmės. Pavasarinio potvynio metu užlietame dirvožemyje pasikeičia oksidacijos-redukcijos režimas, kuris savo ruožtu pakeičia sorbuojančių dirvožemio komponentų savybes, bei analičių sorbcijos/desorbcijos procesus. O ant dirvožemio nukritus lietaus lašams, sauso dirvožemio dalelės (prisijungusios analitės) atsiskiria viena nuo kitos, po to atsiskyrusias dirvožemio daleles gali pernešti paviršinio vandens srautas.

Taigi, be visų kitų veiksnių (cheminio elemento savybių ir dirvožemio mineralinės sudėties, pH, paviršiaus krūvio, dalelių dydžio ir organinių medžiagų kiekio ir kt.) dirvožemio hidrologinis režimas taip pat yra itin svarbus radionuklidų migracijai dirvožemyje. Todėl šiame darbe buvo išnagrinėta šių pagrindinių veiksnių įtaka Cs⁺ ir Pu izotopų migracijai ir kaupimosi efektams sausuose ir periodiškai užliejamuose natūraliuose dirvožemiuose.

2. TYRIMŲ OBJEKTAS IR METODIKOS

2.1. Tyrimų objektas

Tyrimo objektu buvo pasisrinktas natūralus dirvožemis, o ne atskiri jo sorbuojantys sandai, nes dirvožemis yra labai sudėtinga nevienalytė terpė, kuri susideda iš dirvožemio matricos, kurios sudėtyje yra mineralų bei organinių medžiagų, dirvožemio skysčio ir dirvožemio oro. Taip pat atskiri dirvožemio sorbuojantys sandai yra gana plačiai nagrinėjami pasaulinėje literatūroje, o tyrimų su natūraliu dirvožemiu yra labai nedaug [101].

Šiame darbe nustatant Pu pasiskirstymo koeficientą K_d buvo tiriami penkių tipų dirvožemiai: smėlis, smulkus smėlis, durpės, smėlingas priemolis ir molingas priemolis. Skirtingų hidrologinių režimų (santykinai sausas ir užliejamas) dirvožemiai buvo naudojami radionuklidų migracijos skirtumų vertinimui.

Užliejamas dirvožemis yra kaip pereinamoji zona tarp sausumos ir vandens telkinio. Šiose vietose esantis dirvožemis periodiškai užtvindomas ežero vandeniu. Užliejamą dirvožemį galima atpažinti pagal hidrofitinius augalus (žolė, smulkūs žydintys augalai, krūmai ir pan.) arba, pagal didelę dirvožemio drėgmę net ir potvyniui atslūgus. Toks dirvožemis yra juodos arba tamsios spalvos ir jame gausu organinių medžiagų. O sausas dirvožemis nuo užliejamo skiriasi drėgmės kiekiu, spalva, organinių medžiagų kiekiu ir tokia dirvožemyje augančia augalija.

Dirvožemio ėminių paėmimo vietos buvo parinktos pagal dirvožemio ypatumus, aprašytus Naujojoje Lietuvos dirvožemių klasifikacijoje [141] ir žinant, kad tiriamieji rajonai buvo labiausiai užteršti po Černobylio AE avarijos (1991 m išmatuoti tokie kiekiai $^{239,240}\text{Pu}$: Marcinkonyse išmatuota $36.1 \pm 4.9 \text{ Bq/m}^2$ ir Druskininkuose $21.2 \pm 3.0 \text{ Bq/m}^2$). Varėnos rajono smėlio dirvožemiai apibrėžiami kaip smėlžemiai (arenosolis). Paprastai jie susideda iš daugiau kaip 70 % smėlio (0,05 - 2,0 mm) ir mažiau nei 15 % molio (<0,002 mm), turi labai mažą vandens sulaikymą [142]. Vilniaus rajono dirvožemiai apibrėžiami kaip jauriniai (podzolis), kuriems būdingas mažas bendras dirvožemio humusas, kuriame vyrauja fulvatinė humuso sudėtis; paprastai labai rūgštus pH (4,0 - 4,5), labai maža katjonų sorbcijos jėga; didelis laidumas drėgmei ir mažas sugeriamumas [141].

2.1.1. Dirvožemio ėminių paėmimo vietos

Siekiant įvertinti technogeninės kilmės radionuklidų paplitimą ir užsilaikymą, 2011 m. birželio mėn. ir 2012 m. spalio mėn. dugno nuosėdų

ėminiai paimti iš Neries, Nemuno žemupio, Nemuno vidurupio ir Kuršių marių. Užliejamo dirvožemio ėminiai buvo surinkti Nemuno užliejamoje teritorijoje.

2 lentelė. Ėminių paimtų netoli Neries upės, Nemuno vidurupio, Nemuno žemupio ir Kuršių marių paėmimo vietos.

Paėmimo vieta	Koordinatės	Vietovė
Neries upė	54°50.336', 25°44.471'	Vilniaus mieste
	54°42.535', 25°18.467'	Netoli Buivydžių kaimo
Nemuno vidurupis	54°4.896', 24°3.367'	Netoli Liškiavos kaimo
	54°47.867', 24°12.150'	Netoli Barevičių kaimo
	54°43.983', 24°7.133'	Netoli Darsūniškio kaimo
Nemuno žemupys	55°12.000', 21°33.441'	Netoli Šilininų kaimo
	55°17.720', 21°23.122'	Netoli Rusnės salos
	55°21.857', 21°19.825'	Centrinė Kroku Lanka (ežeras Nemuno deltoje)
	55°18.967', 21°18.580'	Įlanka prie Pakalnės upės (Nemuno atšaka deltoje)
	55°19.169', 21°17.600'	Pakalnės upės žemupys
Kuršių marios	55°21.422', 21°14.970'	Kniaupo įlanka prie Mingės kaimo (pietrytinė marių dalis)
	55°18.655', 21°13.688'	Pietryčių marių dalis (Nemuno avandelta)
	55°16.861', 21°00.836'	Kuršių marių vakarinė dalis netoli Nidos miesto
Nemuno užliejamas dirvožemis	55°05.341', 21°53.803'	Netoli Panemunės kaimo
	55°06.074', 21°50.800'	Netoli Plaušvarių kaimo
	55°07.448', 21°45.904'	Netoli Sennemunės ežero
	55°12.334', 21°35.255'	Prie Veižo upės
	55°11.713', 21°31.929'	Netoli Ilgojo ežero
	55°17.137', 21°24.582'	Prie Leitės upės
	55°17.951', 21°23.264'	Netoli tilto į Rusnės salą
	55°21.764', 21°21.259'	Netoli ežero Kroku Lanka

Aštuonios dirvožemio mėginių ir aštuonios dugno nuosėdų ėminių paėmimo vietos buvo pasirinktos kaip tinkamiausios (žr. 2 lentelę). Dvi

dugno nuosėdų ėminių paėmimo vietos yra Neries upėje. Palyginimui taip pat buvo paimti trys Nemuno vidurio dugno nuosėdų ėminiai paimti 1995 m. 1996 m.

Pasiskirstymo koeficiento K_d nustatymui dirvožemio ėminiai buvo paimti pietryčių Lietuvoje esančių vietovių (Vilnius ir Varėnos rajonas) (5 pav.) žmogaus veiklos nepalietose vietose, esančiose netoli Merkinės miestelio (BLZ, BDG, IGB, MLS ir VLN) ir radionuklidų migracijos skirtumų vertinimui skirtingų hidrologinių režimų dirvožemiuose bandiniai buvo paimti iš Bedugnio ir Paršelio ežerų krantų (Varėnos rajonas) santykinai sausas ir užliejamas dirvožemiai ir kurias gana stipriai paveikė Černobylio AE avarijos iškritos [144] ir Vilniaus mieste Juodžio ežero sausas ir užliejamas dirvožemiai, kur ėminiai buvo santykinai švarūs (5 pav.) Černobylio AE avarijos iškritų atžvilgiu [144].



5 pav. Dirvožemio ėminių paėmimo vietos (x) (kairiajame paveikslėlio kampe pavaizduotas padidintas Varėnos rajono Merkinės miestelio apylinkių vaizdas)

Tiriamuosiuose ežeruose padidėjęs vandens lygis dėl lietaus ir tirpstančio sniego kasmet kartojasi maždaug tuo pačiu sezono laiku ir taip užlieja netolimą pakrantę. Ežero pakrantės užliejimas gali trukti nuo savaitės iki kelių mėnesių (jeigu rudenį dėl didelio kritulių kiekio pakilęs ežero vanduo nespėja atslūgti, tai staigiai atšalus orui ežero pakrantė užsitraukia ledu ir lieka užlieta iki pavasario). Užliejamų ėminių paėmimo vietos buvo 1 - 1,5 m atstumu nuo ežero vandens linijos. Sausų dirvožemio ėminių

surinkimo vietos buvo ~10 m atstumu nuo ežero vandens linijos ir niekada nebuvo užlietos.

Juodžio ežeras (N54°46'54",E25°26'54") - nedidelis ežeras šiaurės rytų Vilniaus dalyje, esantis apie 0,5 km į pietus nuo Balžio ežero, Tapelių kraštovaizdžio draustinyje. Juodžio ežeras priklauso Neries upės baseinui. Ežero plotas yra 9,1 ha. Ežeras šiaurės rytų kryptimi yra pailgos formos 0,73 km. Didžiausias ežero plotis yra maždaug 0,17 km. Krantai aukšti, tik šiaurinė pakrantė yra žema ir pelkėta. Sauso dirvožemio ėminys paimtas 2012 m. vakariniame ežero krante. Užliejamo dirvožemio kolonėlė paimta ežero apylinkėse sename kanale, kuris periodiškai užliejamas pavasarį.

Bedugnio ežeras (N54°11'12",E24°09'14") yra Varėnos rajone (pietinė Lietuvos dalis). Ežeras yra ovalo formos, ilgis nuo pietvakarių pusės iki šiaurės rytų pusės yra 0,18 km, plotis - 0,12 km. Pakrantės yra aukštos, visiškai apaugusios medžiais, tik šiaurinis krantas yra žemas ir pelkėtas. Ežeras neturi dugno šaltinių ir yra maitinamas tik atmosferos kritulių. Jis priklauso Kempės upelio baseinui. Dirvožemio ėminiai paimti 2018 m.

Paršelio ežeras (N54°05'0",E24°41'45") yra įduboje Varėnos rajone. Ežeras yra ovalo formos: ilgis nuo šiaurės pietų yra 0,5 km, plotis - 0,35 km. Kaip ir Bedugnio ežeras, Paršelio ežeras taip pat neturi dugno šaltinių ir yra maitinamas atmosferos kritulių. Ežerų pakrantės šlaitai statūs, o pietinė pakrantės dalis yra žema ir pelkėta. Ežeras priklauso Ūlos upės baseinui. Dirvožemio ėminiai paimti 2015 m.

Ėminių paėmimo vietos buvo pasirinktos taip, kad atspindėtų Lietuvai būdingų dirvožemių įvairovę, bei leistų įvertinti aplinkos veiksnių (dirvožemio sudėties, organinių medžiagų bei molio mineralų kiekio, pH, užliejamumo, stabilių elementų kiekio) poveikį ant paviršiaus iškritusių radionuklidų migracijai ir užsilaikymui dirvožemiuose laikui bėgant.

2.2. Aparatūra ir metodai

Nustatant Pu aktyvumo koncentraciją bandiniuose buvo naudojamas α spektrometras. Plutonio izotopai ir jų kiekis mėginyje buvo išmatuotas puslaidininkiu alfa spektrometru OctetePlus su didelio ploto (450 mm²) ORTEC Si detektoriumi (BU-020-450-AS), kurio skiriamoji geba 20 keV. Spektrai buvo analizuojami taikant programas AlphaVision ir Maestro.

¹³⁷Cs savitojo aktyvumo matavimai atlikti CANBERRA firmos gama-spektrometru (modelis GC2520, serijos Nr. b 11207), kurio santykinis efektyvumas ⁶⁰Co linijai (1332 keV) 26,2 %. ¹³⁷Cs gama-linijos (661.6 keV) efektyvumas buvo nustatytas pagal bandinio geometriją ir masę. Efektyvumo svyravimo ribos 1,7 - 2,2 %.

Mikro- ir makroelementų (Cu, Mn, Co, Na, Fe, Ca, Mg, Pb, K) koncentracijos dirvožemio bandiniuose paimtuose prie Vilniaus (bandinys VLN) ir Varėnos raj. (bandiniai: BLZ, BDG, IGB ir MLS) buvo nustatytos naudojant atominės absorbcijos spektrometrą (AAS) Analyst 800 PerkinElmer.

Kitų bandinių elementų sudėtis buvo nustatyta induktyviai susietos plazmos aukštos skyros masių spektrometru „Element 2“ (Thermo Fischer Scientific, JAV) „karštos“ plazmos sąlygomis (kuomet dominuoja pilna atomų jonizacija). Spektrometro darbinių parametrų kalibravimui buvo naudotas 5 ng/g koncentracijos daugiaelementinis "VI CertiPUR" (Merck KGaA, Vokietija) tirpalas.

Mineraloginė dirvožemio sudėtis buvo nustatyta rentgeno difrakcijos (XRD) metodu. XRD matavimai buvo atlikti naudojant rentgeno spindulių difraktometrą D8 Advance (Bruker AXS), aprūpintą Cu anodo rentgeno vamzdeliu.

Jonų mainų chromatografijai naudotos stiklinės kolonėlės, kurių ilgis 200 mm ir vidinis skersmuo 20 mm, apatinėje kolonėlės dalyje yra siauroji dalis ir čiapas skysčio tekėjimui reguliuoti.

Medžiagų svėrimui buvo naudotos analizinės svarstyklės: SARTORIUS LA120s d = 0,0001g ir GF2000 d = 0,001g.

Mėginių džiovinimui buvo naudojama džiovinimo krosnis MEMMERT ir bandinių deginimui buvo naudojama deginimo krosnis SNOL 8,2/1100 ir kaitinimo plytelė IKA-C-MAG HP 7.

Elektrolizės aparatūra: elektrolizeris ir srovės reguliatorius.

Tirpalų pH matuotas WTW inolab 720 pH metru.

2.2.1. Dirvožemio savybių vertinimas

2.2.1.1. Dirvožemio pH vertinimas

Dirvožemio mėginio pH matavimui naudojamas 1mol/l KCl tirpalas. 1 g dirvožemio sumaišytas su 15 ml KCl tirpalo. Tada mėginiai kruopščiai maišomi maždaug 5 minutes. Paruošti mėginiai filtruojami per filtravimo popierių (Whatman 114, porų dydis 20-30µm) ir matuojamas filtrato pH [143].

2.2.1.2. Mikro- ir makroelementų koncentracijos vertinimas

Dirvožemio mėginiai mineralizuojami 400°C temperatūroje. Pasvertas 1 g mineralizuoto dirvožemio užpilamas 3 dalys HCl ir 1 dalis HNO₃ mišiniu ir

kaitinamas vieną valandą. Tada pilama 10 ml HCl konc. ir vėl išgarinama iki sausumo. Gautas druskų mišinys ištirpinamas distiliuotame vandenyje ir filtruojamas. Gautas filtratas naudojamas mikro- ir makroelementų koncentracijos įvertinimui.

2.2.1.3. Mineralinės dirvožemio sudėties vertinimas

Pirmiausiai iš dirvožemio mėginių yra suskaidomos ir pašalinamos organinės medžiagos. Tuo tikslu kiekvienas mėginys purtomas 24 valandas 5 % H_2O_2 tirpale. Drėgnai atsiojus žvyrą ir smėlį frakcijos atskiriamos sedimentacijos metodu [145]. Kad būtų išvengta molio dalelių koaguliacijos naudojamas 1% natrio polifosfato tirpalas. Karbonatams iš mėginio pašalinti naudojamas dispergavimo agentas ir 0,25 mol/l HNO_3 tirpalas. Molio suspensijos apdorojamos $MgCl_2$, tam kad pagreitinti molio dalelių grimzdimą ir jonų mainų procesų užtikrinimui. Molio suspensijos bent du kartus centrifuguojamos ir nuplaunamos dejonizuotu vandeniu, kad būtų pašalinti laisvi jonai.

Išdžiovintos ir pasvertos molio frakcijos kruopščiai sumalamos rankomis agato skiedinyje. Molio mėginiai disperguojami ultragarso valikliu ir vakuuminio filtravimo aparatu įsiurbiami ant miliporų membranos filtro (porų skersmuo 0,15 μm) ir išdžiovinami. Po džiovinimo molio sluoksneliai uždedami ant aliuminio plokštelių dvipuse lipnia juostele ir išmatuojami.

2.2.1.4. Dirvožemio nulinio krūvio taško vertinimas

Nulinio krūvio taško (PZC) vertinimui buvo naudotas druskos pridėjimo metodas [146]. Vertinimas buvo atliktas pridėdant vienodą kiekį dirvožemio į vienodos joninės jėgos tirpalų rinkinį su skirtingomis pH vertėmis. Į 50 ml kolbą dedama 0,2 g dirvožemio ir pilama 40,0 ml 0,1 mol/l KNO_3 tirpalo. Pagal poreikį pH buvo koreguojamas naudojant 0,1 mol/l HNO_3 ir 0,1 mol/l NaOH tirpalus, kad būtų gautas tinkamas pH verčių intervalas 2, 4, 6, 8, 10 ir 12 ($\pm 0,1$ pH vienetai). Kiekvienos kolbos tirpalo pH vertės buvo žymimos kaip pH_i (pradinis pH). Mėginiai purtomi 24 valandas. Nusistovėjus, tiriamojo tirpalo pH vertei kiekvienoje kolboje jos žymimos kaip pH_f (galutinis pH). PZC buvo nustatytas pagal pradinio tirpalo pH (pH_i) nuo pH vertės pokyčio ΔpH ($= pH_f - pH_i$) priklausomybę.

2.2.2. Radiocheminės analizės metodas

Pu izotopų koncentracijai įvertinti reikalingos specialios radiocheminio atskyrimo procedūros. Yra sukurti ir naudojami analitiniai metodai, skirti Pu kiekiui nustatyti įvairiuose aplinkos mėginiuose. Nustatymo procedūros etapai plačiau aprašyti žemiau pateiktuose skyreliuose.

Pirminis mėginio apdorojimas. Prieš kietų mėginių (pvz., dirvožemio, nuosėdų) apdorojimo pradžią sijoiant turi būti pašalintos stambios medžiagos (pvz., žvyras, akmenys ir augalų šaknys). Kietieji mėginiai išdžiovinami 105°C temperatūroje [147] po to sumalami ir toliau sijojami prieš pradėdant apdorojimą. Dirvožemio mėginiai mineralizuojami mufelinėje krosnyje 450°C temperatūroje 12 valandų ir po to dar 2 valandas 700°C temperatūroje tam, kad pašalintume organines medžiagas [147, 148]. Mėginį deginant 700°C temperatūroje gali sudegti ir hidrokarbonatai bei MgCO₃, tačiau jų kiekis mėginyje turėtų būti labai mažas dėl silpnai rūgštinio tiriamųjų dirvožemių pH.

Prieš analizę į sudegintą mėginį reikia pridėti žymeklio, kad būtų galima įvertinti Pu izotopų cheminę išėigą. Nustatant ^{239,240}Pu naudojamas ²⁴²Pu (kartais ²³⁶Pu arba ²⁴⁴Pu) izotopas, dažnai naudojamas kaip atsekamoji medžiaga, nes ²⁴²Pu būdinga alfa skilimo energija yra 4,903 ir 4.863 keV kuri yra gerokai mažesnė nei ^{238,239,240}Pu (5.499;5.157 - 5.168 keV). Tačiau ²⁴²Pu energija labai artima daugumai U izotopų, todėl radiocheminio paruošimo metu urano izotopus reikia kokybiškai išvalyti. Artimų energijų elementų spektrai persikloja ir konkretaus elemento kiekybinė analizė negalima.

Mėginio apdorojimas rūgštimis. Prieš tolesnį cheminį atskyrimą, Pu izotopai turi būti išskirti iš mėginio matricos į tirpalą. Rūgštinis dirvožemio apdorojimas paprastai atliekamas cheminėms medžiagoms atsparioje stiklinėje ant kaitlentės esant atmosferos slėgiui. Mineralizuoti dirvožemio bandiniai sudėti į chemines stiklinėles užpilami 50 ml tirpalo, sudaryto iš 3 dalių konc. HCl, 1 dalies konc. HNO₃ (aqua regia), ir išgarinami. Po to dar užpilami 15 ml H₂O₂ ir vėl išgarinami. Tada du kartus užpilami po 15 ml konc. HNO₃ ir išgarinami. Stiklinėlėje likusi sausų druskų liekana užpilama 20 ml 8 mol/l HNO₃ ir filtruojama praplaunant 200 ml distiliuoto vandens.

Cheminis atskyrimas ir gryninimas. Daugelio analitinių Pu izotopų nustatymo metodų tikslumas dažnai pablogėja dėl nespecifinių trukdžių, kuriuos sukelia gausesnės mėginių matricos dalys ir specifinių kitų radionuklidų trukdžiai. Pavyzdžiui, ²⁴¹Am, kaip alfa spinduolis, kurio skilimo energija yra 5,443 MeV (13 %) ir 5,486 MeV (86 %), trukdo matuoti ^{238,239,240}Pu (skilimo energija 5.499;5 - 157 - 5.168 keV) alfa spektrometrijos

metodu. Prieš nustatymą šiems trukdžiams pašalinti reikalingas cheminis Pu atskyrimas nuo trukdančių mėginio matricos komponentų. Be to, cheminis atskyrimas paprastai yra skirtas koncentruoti Pu. Pu atskyrimui ir grynimui naudojamas jonų mainų chromatografijos metodas.

2.2.3. Jonų mainų chromatografija

Dėl didelio jonų potencialo ir polinkio formuoti anijoninius kompleksus su Pu izotopais, jis gali būti adsorbuojamas ant katijonų arba anijonų mainų dervų. Esant jonų mainų dervoms, Pu izotopų kompleksai apsikeis su to paties krūvio jonais, todėl po jonų mainų proceso sumažės bendra laisva energija. Todėl jonų mainų atskyrimas naudojant jonų mainų chromatografijos kolonėles yra įprasta Pu izotopų išskyrimo iš sudėtingos mėginio matricos technika. Plutonio izotopai koncentruojami naudojant jonų mainų dervą DOWEX 1 - 8 (100 - 200 mesh) NO_3^- formoje [149]. Sorbcijos terpė yra HNO_3 tirpalas (8 mol/l). Plutonio heksanitratinis anijoninis kompleksas susidaro stipriai rūgštinėje azoto rūgšties terpėje, todėl tokia rūgšties tirpalo koncentracija užtikrina pilną komplekso susidarymą

Filtratas gautas po apdorojimo rūgštimis išgarinamas, o vėliau užpilamas 50 ml 1 mol/l HNO_3 ir dar įberiamas 1 g Na_2SO_3 ir 20 min maišoma Plutonis tirpale būna įvairių oksidacijos laipsnių (Pu^{+3} , Pu^{4+} , Pu^{5+} , Pu^{6+} , tačiau stabilius kompleksinius junginius sudaro tik Pu^{4+} [149]. Todėl būtina visas plutonio valentines formas pervesti į keturvalentę. Tirpale esantys Pu^{4+} , Pu^{5+} , Pu^{6+} jonai Na_2SO_3 redukuojami iki Pu^{+3} . Po to dar įberiamas 1 g NaNO_2 ir vėl 10 min maišoma Pu oksiduojamas iki Pu^{4+} natrio nitritu (NaNO_2) [149]. Galiausiai, bandinio paruošimui prieš leidžiant per jonų mainų chromatografijos kolonėlę dar užpilama 25 ml konc. HNO_3 .

Kolonėlės aktyvinimas. Pirmiausiai į kolonėlę supilama 50 ml 1 mol/l HNO_3 tekėjimo greitis turėtų būti 1,5 ml/min. Pirmajam tirpalui prabėgus supilama 50 ml 8 mol/l HNO_3 su 0,5 g NaNO_2 tekėjimo greitis nekinta.

Mėginio leidimas per kolonėlę. Suaktyvinus kolonėlę ji ruošiama mėginio praleidimui, tuo tikslu į ją supilama 50 ml 8 mol/l HNO_3 su 0,25 g NaNO_2 (sudedama prieš pat supilant). Po to kai viskas išteka, dar įpilama 50 ml 8 mol/l HNO_3 su 0,3 g NaNO_2 (2 - 3 ml/min). Kai viskas išteka supilamas paruoštas bandinys (tirpalo tekėjimo per jonų mainų dervos sluoksnį greitis – 1 ml/min). Trukdantys plutoniui artimų energijų radionuklidai (urano izotopai, americis-241, polonis-210 ir kt.) ir stabilūs makroelementai iš chromatografinės kolonėlės išplaunami HNO_3 (8 mol/l) + NaNO_2 tirpalu, ^{228}Th - HCL (10 mol/l) + NaNO_2 tirpalu. Išplaunant urano ir torio izotopus iš kolonėlės HNO_3 (8 mol/l) ir HCL (10 mol/l) tirpalais, dėl

pasikeitusio plutonio oksidacijos laipsnio dalis jo prarandama. Kad to būtų išvengta, Pu⁴⁺ valentinė forma fiksuojama NaNO₂, urano izotopai išplaunami šviežiai paruoštu HNO₃ (8 mol/l) + NaNO₂ tirpalu. Plutonio valentinė forma kinta ir kai sistemos nitratinė terpė keičiasi į HCl terpę kai reikia pašalinti torį, todėl Pu valentinei formai stabilizuoti taip pat naudojamas NaNO₂. Adsorbavęsis ant jonų mainų dervos plutonio 4 + anijoninis kompleksas suardomas redukuojant Pu⁴⁺ į Pu⁺³ HCl (4 mol/l) + 0,6 g NaNO₂ tirpalu ir išplaunamas iš kolonėlės [149]. Surinktas Pu eliuentas garinamas iki sausų druskų. Atlikus radiocheminę analizę, gauti chromatografinių kolonėlių eliuatai ruošiami visų plutonio izotopų elektrocheminiam nusodinimui.

2.2.3.1. Elektrocheminis nusodinimas

Druskos gautos po jonų mainų chromatografijos 2 - 3 kartus išgarinamos su konc. HNO₃ ir H₂O₂. Tada dar užpilama 1 ml 0,3 mol/l Na₂SO₄ ir išgarinama. Vėliau dar 0,3 ml konc. H₂SO₄ ir palaikoma kol pradeda skirtis SO₃ garai. Tada užpilama 4 ml H₂O, pH pakoreguojama iki 2,2 - 2,4 naudojant NH₄OH. Elektrolizė atliekama Pu nusodinant ant 25 mm skersmens nerūdijančio plieno diskelių 1 h esant 0,6 A srovės stipriui.

2.2.4. Laboratorinis srauto per kolonėlę metodas

Laboratorinis srauto per kolonėlę metodas naudojamas radionuklido aktyvumo tarp skystosios ir kietosios fazių pasiskirstymo koeficiento K_d reikšmėms nustatyti [150, 151]. Tirpalas, kuriame yra žinomas teršalų kiekis, supilamas į žinomo tūrinio tankio (t.y. grunto masė kolonos tūrio vienetu, g/ml) ir aktyvumo (t.y. porų erdvės tūris kolonos tūrio vienetu) supakuoto grunto kolonėlę.

K_d vertė (l/kg) apskaičiuojama pagal formulę:

$$K_d = \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \cdot \frac{W_1}{W_s} \quad (3)$$

Kur C_i - įnešto radionuklido tūrinis aktyvumas (Bq/l), C_e - radionuklido tūrinis aktyvumas likęs skystyje pratekėjimo kolonėle (aktyvacijos) (Bq/l), W₁ - praleidžiamo tirpalo tūris (l) ir W_s - sauso dirvožemio masė (kg) [152].

2.2.5. Nuosekliosios ekstrakcijos metodas

Nuosekliosios ekstrakcijos metodas pritaikant ir optimizuojant buvo parinktas pagal Tessier 1979 [127] ir Kimber 2004 [125] naudotas metodo modifikacijas:

1 Frakcija. Jonų mainų - 200 ml 1 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Bandinio pH reikšmė koreguojama iki 7 naudojant NaOH. Mėginys purtomas ant purtyklės 1 valandą kambario temperatūroje. Mėginys filtruojamas ir praplaunamas 100 ml distiliuoto vandens.

2 Frakcija. Karbonatinė - 200 ml 1 mol/l CH_3COONa . Mėginio pH koreguojama iki 5 naudojant CH_3COOH ir 2 valandas purtoma ant purtyklės kambario temperatūroje. Mėginys nufiltruojamas ir praplaunamas 100 ml distiliuoto vandens.

3 Frakcija. Fe/Mn oksidų - 200 ml 0,04 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ su 25 % CH_3COOH pH koreguojamas iki 2 naudojant NaOH ir kaitinama ant kaitlentės 96°C temperatūroje 6 valandas. Mėginys filtruojamas ir plaunamas 100 ml distiliuoto vandens.

4 Frakcija. Organinių medžiagų - 30 ml 0,02 mol/l HNO_3 su 50 ml H_2O_2 pH koreguojamas iki 2 su HNO_3 , mišinys kaitinamas 2 valandas 85°C temperatūroje po to dar užpilama 30 ml 30 % H_2O_2 pH koreguojama iki 2 su HNO_3 ir vėl kaitinama 2 valandas 85°C temperatūroje, galiausiai užpilama 50 ml 3,2 mol/l $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pagaminto 20 % HNO_3 ir dar 30 min kaitinama. Po to mėginys filtruojamas ir plaunamas 100 ml distiliuoto vandens.

5 Frakcija. Likutinė - 80 ml karališko vandens (3d. HCl - 1d. HNO_3), kaitinama 100°C temperatūroje 1 valandą po to filtruojama ir plaunama 100 ml distiliuoto vandens.

3. REZULTATAI IR DISKUSIJA

3.1. $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{137}Cs potencialių kaupimosi vietų tyrimas

Kontroliuojamai ir avariniu būdu į aplinką išmesti antropogeniniai radionuklidai, patekę į vandens telkinius buvo plačiai tyrinėjami radioekologų - naudojant juos kaip žymeklius tiriant upių ir pratekančiųjų vandens telkinių apykaitos ir sedimentacijos procesus [153 - 157].

Mikroelementai ir radionuklidai turi tendenciją kauptis tose vietose, kur yra daug organinių medžiagų [158, 159]. Sunkieji metalai ir antropogeniniai radionuklidai dažnai naudojami kaip žymenys tiriant vandens telkinių aplinkoje kaupimosi zonas, nes šie teršalai susieti su smulkiagrūdėmis kietosiomis dalelėmis nešamomis su vandeniu ir nusėdančiomis vandens telkiniuose ir jų pakrantėse [160 - 162].

Darbe atliktas ^{137}Cs ir $^{238,239,240}\text{Pu}$ kaupimosi zonų tyrimas Neries, Nemuno ir Kuršių marių dugno nuosėdose ir užliejamuose Nemuno pievų dirvožemiuose leido iširti esamą foninį lygį bei įvertinti potencialų radiologinį pavojų, identifikuojant vietas kur teršalai galėtų kauptis jeigu įvyktų branduolinė avarija.

Gauti duomenys svarbūs, nes įvertintas foninis radioaktyvumo lygis prieš pradėdant eksploatuoti Baltarusijos AE. Baltarusijos AE eksploatavimo (taipogi galimai Kaliningrado AE) kontekste atliktas tyrimas sutelktas į galimų radionuklidų kaupimosi (barjerinių) zonų paiešką ir parinkimą Neries, Nemuno ir Kuršių marių dugno nuosėdose, o taip pat užliejamuose Nemuno pievų dirvožemiuose. Sunkieji metalai ir antropogeniniai radionuklidai sudaro svarbią teršalų, išmetamų į aplinką iš AE ar taršios pramonės objektų dalį. Dėl šios priežasties tyrime matuojamos ne tik radionuklidų ar Fe, Al, Mn (junginių, kurie atlieka vieną iš pagrindinių vaidmenų radionuklidų kaupimosi ir pasiskirstymo procesuose) koncentracijos, bet ir kitų potencialiai pavojingų elementų koncentracijos (pvz., Ni, Cr, Cu, Pb, Zn).

3.1.1. ^{137}Cs ir Pu koncentracijų pasiskirstymas potencialiose radionuklidų kaupimosi zonose

Neries upės dugno nuosėdose ^{137}Cs aktyvumas 0 - 5 cm gylyje neviršijo 18 Bq/kg. Nemuno upės žemupyje netoli Rusnėje esančios salos kito nuo 1 Bq/kg iki 12,6 Bq/kg Pakalnės upės žemupio nuosėdose ir Krokų lankos ežero dugno nuosėdose. Tuo tarpu 1995 - 1996 m. Nemuno vidurupyje surinktose dugno nuosėdose ^{137}Cs koncentracija perskaičiuota į 2016 metus

yra žymiai didesnė. Nemuno vidurupyje ^{137}Cs koncentracija ties Liškiavos kaimu buvo 33,7 Bq/kg, ties Barevičių kaimu 47,0 Bq/kg ir ties Darsūniškio kaimu 44,3 Bq/kg. Nustatytas netolygus ^{137}Cs koncentracijos pasiskirstymas Kuršių marių dugno nuosėdose 1,6 Bq/kg pietrytinėje marių dalyje Nemuno upės deltoje, 4,1 Bq/kg Kniaupo įlankoje prie Mingės kaimo ir 33,4 Bq/kg Kuršių marių vakarinėje dalyje prie Nidos.

$^{239,240}\text{Pu}$ koncentracija šių mėginių dugno nuosėdose svyravo nuo 0,02 iki 0,34 Bq/kg. Daugumoje mėginių ^{238}Pu koncentracijos nebuvo nustatytos, nes jos buvo mažesnės už aptikimo ribą. Kai kuriuose kituose mėginiuose buvo įvertintos gana mažos ^{238}Pu koncentracijos: Netoli Šilininų kaimo $0,003 \pm 0,0007$ Bq/kg, Krokų lankos ežere esančiame Nemuno deltoje $0,007 \pm 0,002$ Bq/kg, Kniaupo įlankoje prie Mingės kaimo $0,004 \pm 0,001$ Bq/kg ir Kuršių marių vakarinėje dalyje prie Nidos $0,01 \pm 0,001$ Bq/kg. Dugno nuosėdų mėginiuose surinktuose 1995 - 1996 m. $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos skyrėsi nežymiai, lyginant su 2011 - 2012 m. surinktų dugno nuosėdų $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijomis, išskyrus prie Nemuno upės esančio Krokų lankos ežero Nemuno deltoje, Kuršių marių vakarinėje dalyje prie Nidos ir Darsūniškio kaimo dugno nuosėdų mėginiuose, kur $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracija pasiekė 0,34, 0,21 ir 0,18 Bq/kg atitinkamai.

Tyrimas parodė, kad dugno nuosėdų ėminiai surinkti prie Nidoje esančių Kuršių marių, Nemune prie Liškiavos, Barevičių ir Darsūniškio kaimų sukaupti ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$. ^{137}Cs koncentracijos diapazonas šiuose mėginiuose buvo nuo 33,4 iki 47,0 Bq/kg. Tarpinės ^{137}Cs koncentracijos vertės 12,6 ir 10,3 Bq/kg ištirtos atitinkamai Krokų lankos ežero esančio Nemuno deltoje ir Pakalnės upės žemupio dugno nuosėdų mėginiuose. Didžiausios $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos įvertintos Krokų lankos ežero esančio Nemuno deltoje, Kuršių marių prie Nidos ir Darsūniškio kaimo Nemuno dugno nuosėdų mėginiuose 0,34, 0,21 ir 0,18 Bq/kg atitinkamai. Mažiausios $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos (0,02 - 0,07 Bq/kg) įvertintos Nemuno žemupyje netoli Šilininų kaimo, netoli Rusnės kaimo esančios salos, įlankoje prie Pakalnės upės, Mingės upės žemupyje ir Nemuno upės deltoje.

Verta pažymėti, kad $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{137}Cs koncentracijos dugno nuosėdų mėginiuose: Kniaupo įlankoje prie Mingės kaimo, Nemuno upės deltoje ir Kuršių mariose prie Nidos, mėginių matavimų duomenys sutampa su [163], nes Kuršių mariose neleidžia kauptis suspenduotoms medžiagoms sustiprėjęs bangų poveikis, o Nemuno upė priklauso giliavandeniam regionui.

^{137}Cs koncentracija tiriamuose užliejamuose dirvožemiuose svyravo nuo 5,3 Bq/kg prie Leitės upės iki 32,9 Bq/kg prie ežero Krokų lanka. Koncentracija, išmatuota netoli ežero Krokų lanka buvo didesnė palyginti su kitų mėginių koncentracijomis. Mažiausios $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos

užliejamuose dirvožemiuose nustatytos netoli Panemunės kaimo ir netoli Sennemunės kaimo, atitinkamai 0,086 ir 0,064 Bq/kg. Viršutiniame užliejamo dirvožemio sluoksnyje prie ežero Krokų lanka (0 - 5 cm) buvo labai didelė $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracija 0,55 Bq/kg. Visuose tirtuose užliejamo dirvožemio mėginiuose ^{238}Pu aktyvumas buvo mažesnis už aptikimo ribą. 2012 m. buvo nustatyta vidutinė $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracija (2,1 Bq/kg) Vilniaus apylinkių viršutiniame užliejamų pievų dirvožemio sluoksnyje [159]. Taigi, duomenys byloja, kad Lietuvoje radionuklidų padidinto ilgalaikio kaupimosi hidrologinės įtakos zonos yra: Kuršių marių dugno nuosėdos ties Nida bei Nemuno vidurupyje ir prie Krokų lankos bei užliejami dirvožemiai prie Krokų lankos ir prie Plaušvarių kaimo. Tai lemia silpna upės tėkmės srovė šiose vietovėse ir palankios sąlygos nusėsti vandenyje suspenduotoms radionuklidus nešančioms dalelėms.

3.1.2. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų ryšys su kai kuriais dugno nuosėdų parametrais

Atsižvelgiant į dugno nuosėdų dalelių dydžio pasiskirstymą mėginių paėmimo taškuose ([164] žr. 2 lentelę), matomas padidėjęs ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ kaupimasis ir sulaikymas Krokų lankos ežere esančiame Nemuno deltoje, Pakalnės upės įlankoje esančioje Nemuno deltoje ir vakarinėje Kuršių marių dalyje prie Nidos Nemuno dugno nuosėdose, tose vietose, kur yra lėtas vandens tėkmės režimas. Akivaizdu, kad didelis dumblo frakcijos procentas (daugiau nei 50 %) lyginant su kitais mėginiais gali lemti reikšmingą radionuklidų sulaikymą šiuose paėmimo taškuose [164]. Palyginimui pateikiame $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{137}Cs koncentracijų pasiskirstymo dugno nuosėdų paimtų 2012 m. iš Juodžio ežero pavyzdį, kuriame yra daug organinių medžiagų (daugiau nei 70 %). Viršutiniame dugno nuosėdų sluoksnyje iki 6,7 cm gylio buvo vidutiniškai 0,071 Bq/kg ^{238}Pu ir 1,70 Bq/kg $^{239,240}\text{Pu}$ (didžiausia koncentracija $25 \pm 4,5$ Bq/kg, 23 cm gylyje), o ^{137}Cs koncentracija 5 cm gylyje buvo 57,6 Bq/kg ir 295 Bq/kg -maždaug 23 cm gylyje [159].

Gana stipri koreliacija pastebėta tarp $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos ir dumblo frakcijos kiekio ($r = 0,80$, p vertė 0,02) bei tarp ^{137}Cs koncentracijos ir dumblo frakcijos kiekio ($r = 0,78$, p vertė 0,04). Pastebėta, kad $^{239,240}\text{Pu}$ elgesys skiriasi molingose dugno nuosėdose. Gauta ženkli koreliacija tarp $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos ir molio frakcijos kiekio - $r = 0,76$, (p vertė 0,05), o tarp ^{137}Cs koncentracijos ir molio frakcijos kiekio koreliacijos koeficientas buvo ne toks didelis: $r = 0,69$ ir statistiškai nereikšmingas $p = 0,12$. Pastarasis rezultatas rodo autochtoninę ^{137}Cs kilmę nuosėdose.

Procentinis bendros organinės anglies (TOC) kiekio pasiskirstymas dugno nuosėdose yra susijęs su mėginio dalelių sudėtimi: kuo didesnis TOC kiekis, tuo didesnis dumblo kiekis bei atitinkamai stebimos didesnės ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos. Nustatyta stipri teigiama tiesinė priklausomybė (koreliacija) tarp ^{137}Cs ir TOC ($r = 0,94$, $p < 0,05$), taip pat tarp $^{239,240}\text{Pu}$ ir TOC ($r = 0,90$, $p < 0,05$) dugno nuosėdose [164].

Tyrimo rezultatai taip pat parodė, kad koreliacija tarp ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos dugno nuosėdose yra statistiškai reikšminga $r = 0,84$, $p < 0,05$. Tai byloja, kad šie radionuklidai pateko iš to paties šaltinio ir linę panašiai migruoti ar kauptis dirvožemyje.

3.1.3. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų ryšys su kai kuriais užliejamo dirvožemio parametrais

Vertintas ryšys tarp ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ ir procentinės bendros organinės anglies kiekio, Fe, Mn ir Al koncentracijų [164]. Palyginus radionuklidų sąryšį su TOC dugno nuosėdose ir užliejamame dirvožemyje, galime pastebėti panašias tendencijas: kuo didesnis TOC kiekis mėginyje, tuo didesnė tiriamo radionuklido koncentracija. Įvertinimas atskleidė stiprią, teigiamą ir statistiškai reikšmingą koreliaciją tarp ^{137}Cs ir TOC, $r = 0,89$, $p < 0,05$ ir tarp $^{239,240}\text{Pu}$ ir TOC, $r = 0,98$, $p < 0,05$.

Įvertintas ryšys tarp ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos ir Al, Fe, Mn makroelementų. Abiejų radionuklidų ryšys viršutiniame užliejamo dirvožemio sluoksnyje yra reikšmingas ($p < 0,05$) su šiais makroelementais: tarp ^{137}Cs ir Al $r = 0,97$, tarp ^{137}Cs ir Fe $r = 0,92$, tarp ^{137}Cs ir Mn $r = 0,94$, tarp $^{239,240}\text{Pu}$ ir Al $r = 0,81$, tarp $^{239,240}\text{Pu}$ ir Fe $r = 0,94$, tarp $^{239,240}\text{Pu}$ ir Mn $r = 0,98$.

Koreliacija tarp ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos užliejamuose Nemuno dirvožemiuose yra reikšminga ($r = 0,87$, $p < 0,05$) ([164] 8 pav.), kaip ir dugno nuosėdų atveju. Tai reiškia, kad kai kuriais atvejais kaupimosi zonų lauko tyrimuose galėtume pasinaudoti nuklidinio vektoriaus metodu (pakaitinio radionuklido tyrimais), kai vietoj sunkiai matuojamo plutonio galėtų būti matuojamas tik ^{137}Cs .

3.1.4. ^{137}Cs ir plutonio izotopų užteršimo šaltinių vertinimas

Siekiant įvertinti tirtų radionuklidų kilmę, taikytas jų izotopų santykio metodas. Černobylio avarijos atveju, remiantis UNSCEAR (2000) [1] ataskaitos duomenimis, $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ izotopų santykis, buvo $0,392 \pm 0,068$,

o branduolinio ginklo bandymų iškritose šis santykis gali būti maždaug 0,02 - 0,07 [165, 166]. $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ izotopų santykis Nemuno dugno nuosėdose, kinta 0,020 - 0,049 ribose ir tai atitinka branduolinio ginklo bandymų iškritų šaltinį. ^{238}Pu koncentracija visuose tirtuose užliejamo dirvožemio mėginiuose buvo mažesnė už aptikimo ribą, todėl neturėjome galimybės apskaičiuoti $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ izotopų santykio. Vadinasi, ši aplinkybė leidžia manyti, kad dominuojantis plutonio šaltinis yra branduolinio ginklo bandymai.

Norint geriau suprasti plutonio izotopų ir ^{137}Cs koncentracijų pasiskirstymą tirtose vandens sistemų paviršinėse dugno nuosėdose ir užliejamuose dirvožemiuose, o taip pat siekiant sužinoti šių dirbtinių radionuklidų kilmę, buvo apskaičiuoti $^{137}\text{Cs}/^{239,240}\text{Pu}$. $^{239,240}\text{Pu}_{\text{globalinis}}/^{137}\text{Cs}$ (arba atvirkštinis $^{137}\text{Cs}/^{239,240}\text{Pu}_{\text{globalinis}}$) santykiai, kurie gali būti panaudoti Černobylio AE avarijos indėliui įvertinti. $^{239,240}\text{Pu}_{\text{globalinis}}/^{137}\text{Cs}$ santykio 0,018 vertė buvo pasirinkta kaip tipinė branduolinio ginklo bandymų šiaurinėse platumose vertė [164]. Atsižvelgiant į radiocezio skilimą, $^{137}\text{Cs}/^{239,240}\text{Pu}$ santykis pasauliniu mastu buvo įvertintas 29 (perskaiciuota į 2012 m.) ir 26 (perskaiciuota į 2016 m.). Taigi šios vertės gali būti laikomos branduolinio ginklo bandymų kilmės rodikliais. Remiantis šiuo santykiu buvo įvertinta, kad visuose tiriamųjų dirvožemių bandiniuose yra didesnė ar mažesnė radiocezio dalis iš Černobylio AE avarijos iškritų (Nemuno žemupyje ir Kuršių marių nuosėdose 51 %, Nemuno vidurupyje 90 % ir Nemuno upės užliejamose pievose 59 %) [164].

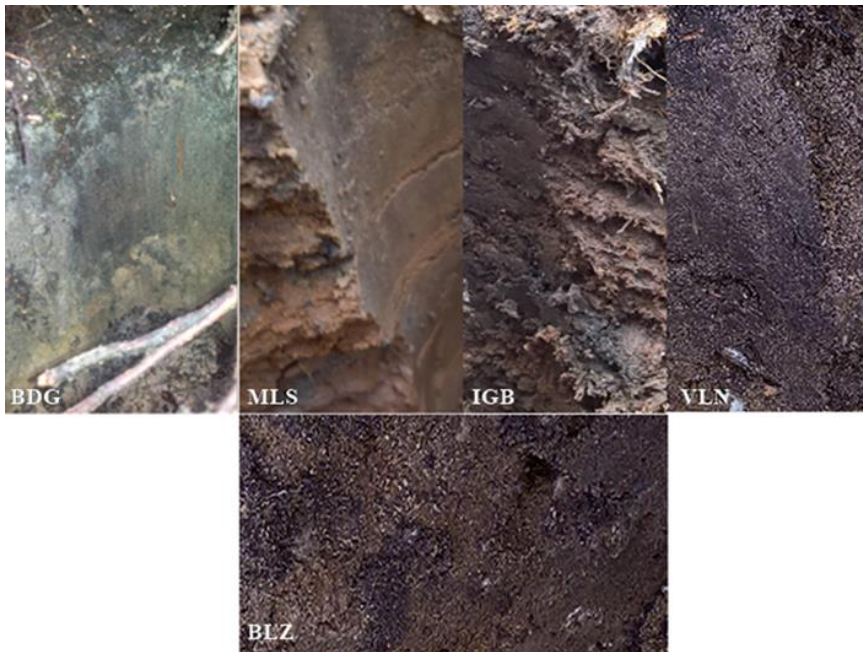
3.2. Pasiskirstymo koeficiento K_d vertinimas skirtingų tipų dirvožemiuose

K_d vertės buvo tiesiogiai išmatuotos atlikus laboratorinius eksperimentus. Šis parametras yra labai svarbus, nes daugelis radionuklidų sorbcijos modelių aprašomi remiantis empiriniu pasiskirstymo tarp kietos ir skystos fazių koeficientu (K_d). Tai yra integruotas empirinis koeficientas, kuris apibendrintai aprašo įvairius cheminius ir fizikinius procesus, kuriems, savo ruožtu, įtakos turi daug veiksnių. Tiriant vandeninę sistemą ir geologines sąlygas galima įvertinti konkrečias tai vietai būdingas K_d vertes. Teršalų pasiskirstymas dirvožemyje dažnai keičiasi keičiantis aplinkos mineralogijai ir chemijai. Taigi vienos K_d vertės dažnai nepakanka visai tyrimo vietai apibūdinti ir jos turėtų keistis keičiantis aplinkos sąlygoms. Todėl svarbu įvertinti ir išmatuoti papildomus aplinkos parametrus, darančius įtaką teršalų sorbcijai. K_d vertės gali skirtis priklausomai nuo vandeninės ir kietosios fazės cheminės sudėties [167]. Dažniausiai pasiskirstymo koeficientas

matuojamas l/kg dydžiais. K_d koeficiento naudojimo koncepcija remiasi prielaida, kad radionuklidas surištas su dirvožemio kietąja faze yra pusiausvyroje su ištirpusiu radionuklidu esančiu skystoje fazėje ir tokiu būdu gali keistis radionuklido koncentracija tiek skystoje tiek ir kietoje fazėse. K_d modelis turėtų būti griežtai naudojamas tik radionuklidams, kurių sorbcija vyksta esant tiesioginei ir grįžtamajai linijinei pusiausvyrai. Paprastai K_d įvertinama nusistovėjus pusiausvyrai, tuomet fiksuojamas radionuklido kiekis sorbente ir likęs skystoje fazėje. K_d vertei įtaką daro sorbente esantys kiti jonai, kurie konkuruoja dėl sorbcijos vietos. K_d yra vienas iš svarbiausių ir plačiausiai naudojamų parametru prognozuojant radionuklido migraciją tam tikroje aplinkoje bei jo paplitimą. Šio koeficiento nustatymas yra įtrauktas į rizikos faktoriaus vertinimo modelį. Todėl yra kaupiamos K_d verčių duomenų bazės, nustatomos jų kitimo ribos konkreitiems radionuklidams, bei skirtingiems dirvožemio tipams [168].

Plutonio matavimai tirtuose dirvožemio mėginiuose ir eliuatuose po radiocheminės analizės leido ištirti plutonio sorbcijos ypatumus įvairiuose dirvožemiuose. Šiame darbe sorbcijos procesas buvo analizuojamas atsižvelgiant į dirvožemio dalelių dydį, elementų koncentraciją, dirvožemio pH ir organinių medžiagų procentinę dalį dirvožemyje.

Dirvožemio mėginiai pasiskirstymo koeficiento K_d vertinimui buvo surinkti naudojant rankų darbo nerūdijančio plieno vamzdžio įtaisą apimantį 9,8 cm² plotą. Dirvožemio kolonėlių mėginiai buvo imami iki 10 cm gylio. Paimtiems mėginiams buvo priskirti tokie kodai: BLZ, BDG, IGB, MLS ir VLN (žr. 6 pav.). MLS - rausvai rudas molingas smėlis IGB - juodos durpės, VLN - pilkai rudas molingas priemolis BDG - smulkus smėlis ir BLZ - smėlis. Surinktų dirvožemio mėginių profilių nuotraukos parodytos 6 pav.



6 pav. Surinktų dirvožemio ėminių profilių nuotraukos

3.2.1. BLZ, BDG, IGB, MLS ir VLN ėminių parametrai

Ore išdžiovinti dirvožemio ėminiai buvo padalinti į dvi frakcijas pagal dalelių dydį, naudojant sietus, kurių porų dydis buvo 0,25 mm ir 0,5 mm. Pirmosios frakcijos dalelių dydis buvo mažesnis nei 0,25 mm, o antrosios frakcijos - nuo 0,25 iki 0,5 mm. Tiriamų dirvožemių savybės (organinių medžiagų kiekis, pH ir elementų kiekis) pateiktos 3 lentelėje. Tiriamųjų dirvožemių mineraloginė sudėtis pateikta 4 lentelėje.

Šie duomenys rodo, kad dirvožemio mėginių mineraloginė sudėtis buvo skirtinga. Visuose dirvožemio mėginiuose, išskyrus IGB, buvo didelis SiO_2 kiekis (žr. 4 lentelę), kuris svyravo nuo 85 iki 88 %, ir nedidelis kiekis plagioklazinio lauko špato mineralinio albito, kuris yra aliumosilikatas, ir jo Al: Si santykis yra 1: 3 [169]. IGB mėginyje buvo mažesnis SiO_2 kiekis – 12 %. Išskirtinai didelis organinių medžiagų kiekis buvo būdingas IGB (67 %) mėginiui. Šiame dirvožemyje rasta nedaug kitų aliumosilikatų. MLS ir VLN mėginiuose buvo molio mineralų. MLS mėginyje buvo 3,5 % illito $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$, 1,1 % klinochloro $\text{Mg}_3(\text{Mg}_2\text{Al})((\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10})(\text{OH})_2\text{O}_3$. VLN mėginio molio frakcija sudarė 2,9 % muskovito $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. BLZ ir IGB mėginiuose nebuvo molio mineralų.

3 lentelė. Tiriamų dirvožemių organinių medžiagų kiekis, pH ir elementinė sudėtis

Bandinio kodas ir dirvožemio tipas	Dirvožemio pH	Organinių medžiagų kiekis, %	Elementų koncentracija, mg/g								
			Cu	Mn	Co	Na	Fe	Ca	Mg	Pb	K
BLZ, smėlis	9,4	1,7	0,003	0,06	0,006	0,04	0,840	8,50	0,25	0,005	0,26
BDG, smulkus smėlis	6,0	1,3	0,006	1,08	0,008	0,04	2,70	0,000	0,25	0,002	0,23
IGB, durpės	6,3	66,8	0,001	0,007	0,005	0,03	8,50	5,90	0,38	0,02	0,65
MLS, molingas smėlis	6,7	11,8	0,046	0,10	0,012	0,10	6,50	4,88	0,25	0,01	0,90
VLN, molingas priemolis	5,8	3,7	0,003	0,23	0,007	0,05	7,50	0,002	0,99	0,01	0,60

4 lentelė. Naudojant XRD įvertinta dirvožemio mėginių mineraloginė sudėtis (%).

Mineralai	Dirvožemio bandiniai				
	BLZ	BDG	IGB	MLS	VLN
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Albitas	3,5	6,0	16,0	-	11,0
$(\text{Na,K})(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ Anortoklazas	3,5	-	-	-	-
SiO_2 Kvarcas	86,0	88,0	12,0	85,0	86,0
CaCO_3 Kalcitas	7,0	-	-	-	-
$(\text{Mg,Al,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ Klinochlortas	-	-	-	1,1	-
$(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$ Illitas	-	-	-	3,5	-
KAlSi_3O_8 Mikroklinitas	-	5,0	-	7,0	-
$(\text{K,Na})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_{3,1}\text{Al}_{0,9})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ Muscovite	-	2,0	-	-	2,9
$\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ Anortitas	-	-	-	3,0	-

3.2.2. K_d vertinimas plutoniui srauto per kolonėlę metodu

Dirvožemio dalelių dydžio frakcijos $\leq 0,25$ mm ir $0,25 \div 0,5$ mm buvo atskirtos BLZ, BDG, IGB, MLS ir VLN mėginiuose. Kiekvieno dirvožemio tipo ir frakcijos medžiaga buvo užpildytos 40 kolonėlių (5 tipų dirvožemiai x 2 frakcijos x 4 kolonėlės = 40 kolonėlių). Visais atvejais tuščia plastikinė 30 mm skersmens ir 115 mm aukščio kolonėlė su pralaidžiu dugnu buvo užpildyta vienodu dirvožemio tūriu iki 80 mm. Priklausomai nuo dirvožemio tankio, jo masė svyravo nuo 0,018 iki 0,091 kg. Siekiant įvertinti K_d bandymai buvo atlikti natūralios gravitacinės infiltracijos stulpelyje atmosferos sąlygomis, naudojant ^{236}Pu traserinius tirpalus su skirtingu pradiniu pH (1,6, 4, 6 ir 9). ^{236}Pu (IV) traseriniai tirpalai buvo paruošti iš 4 mol/l HNO_3 paruošto ^{236}Pu tirpalo maišant jį su distiliuotu vandeniu. Siekiant užtikrinti Pu (IV) valentinę būseną, Pu jonai tirpale buvo redukuojami iki Pu (III) su 1 g Na_2SO_3 (maišant 20 min.). Po to jis buvo oksiduojamas į Pu (IV) su 1 g NaNO_2 tuo pačiu būdu. Tada šių tirpalų pH vertės buvo sureguliuotos iki 1,6, 4, 6 ir 9, naudojant 0,1 mol/l NH_4OH . Paruoštame tirpale Pu egzistuoja Pu^{4+} pavidalu, kurio koncentracija yra $8,5 \cdot 10^{-9}$ mol/l. Pu koncentracija tirpale, mažesnė nei $10^{-8} - 10^{-7}$ mol/l, leidžia išvengti Pu, kaip savaiminio PuO_2 arba $\text{Pu}(\text{OH})_4$ koloido susidarymo [170]. Eksperimentuose nebuvo tiriamas PuO_2 nanodalelių susidarymas. Paruoštas tinkamos pH tirpalas buvo praleistas per kolonėlę, užpildytą dirvožemiu, kuris iš anksto sudrėkintas 50 ml distiliuoto vandens. Tada 50 ml anksčiau paruošto ^{236}Pu tirpalo buvo praleista per kolonėlę ir po to kolonėlė praplaunama 10 ml distiliuoto vandens.

Yra žinoma, kad nustatomoms K_d reikšmėms didelę įtaką daro aplinkos sąlygos, kurių viena yra ar sistema pasiekė pusiausvyros sąlygas [171]. Sorbcijos eksperimentas buvo atliktas dinaminio srauto kolonėlės režimu, kai kontakto laikas buvo palyginti trumpas (iki 40 val.) arba, kai kuriais atvejais, ypač trumpas (0,5 val.). Todėl K_d vertės galėjo nepasiekti pusiausvyros sąlygų. Taip nustatytos K_d vertės yra vadinamos sąlyginėmis K_d vertėmis. Reikėtų pažymėti, kad sorbcija pasižymi netiesine eiga, kai pradžioje vyksta intensyvus adsorbcijos procesas (ypač dėl organinių medžiagų) ir lėtas prisotinimas, trunkantis iki 10 dienų [172] arba net daugiau nei 100 dienų [173], todėl nustatytos sąlyginės K_d vertės turėtų būti artimos toms, kurios yra gautos pusiausvyros sąlygomis.

Tirpalo srauto greitis per kolonėlę ir kietojo skysčio santykiai pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Tirpalo, tekančio per kolonėlę, ir kietų medžiagų/skysčio santykis esant skirtingiems dalelių dydžiams ($\leq 0,25$ mm, $0,25 \div 0,5$ mm).

Mėginio kodas ir dirvožemio tipas	$\leq 0,25$ mm		$0,25 \div 0,5$ mm	
	Tirpalo tekėjimo greitis, cm/s	Kieto:skysto santykis	Tirpalo tekėjimo greitis, cm/s	Kieto:skysto santykis
BLZ, smėlis	4,55E-03	1,2	6,67E-03	1,2
BDG, smulkus smėlis	5,56E-05	1,3	6,94E-05	1,2
IGB, durpės	4,76E-05	0,4	6,17E-05	0,3
MLS, molingas smėlis	5,56E-04	1,1	7,81E-04	1,0
VLN, molingas priemolis	1,25-03	1,4	3,33-03	1,3

Tirpalo ir kietosios medžiagos sąlyčio laikas priklausė nuo dalelių dydžio frakcijos ir svyravo maždaug nuo 0,5 valandos - kolonėlėse užpildytose smėliu (BLZ), molingu smėliu (MLS) ir molingu priemoliu (VLN) ir iki 40 valandų kolonėlėse užpildytose durpių smulkiąja frakcija. Eliuatai buvo surenkami ir išmatuojamas jų pH (6 lentelė). ^{242}Pu žymeklis (0,12 Bq/mėginys) buvo naudojamas kontroliuoti cheminei Pu išėigai apskaičiuoti ir naudojamas kiekvienos kolonėlės eliuate.

3.2.3. Plutonio sorbcijos/desorbcijos priklausomybės nuo įvairių aplinkos veiksnių tyrimas

3.2.3.1. Pu sorbcijos/desorbcijos priklausomybė nuo traserinio tirpalo pH

Vandeninės fazės pH yra vienas iš pagrindinių parametru turinčių įtakos sorbcijai tiek dėl sorbento savybių (paviršiaus krūvio, paviršiaus homogeniškumo), tiek dėl ištirpusios medžiagos būsenos (cheminės formos, hidrolizės). Nustatyta, kad pagrindiniai Pu sorbcijos ant molio mineralų mechanizmai gali būti paprasti jonų mainai esant rūgščiam $\text{pH} < 5$, arba jonų mainai su paviršiaus kompleksavimu esant neutraliam ir šiek tiek šarminiam pH [174, 175]. Esant didesniai nei 6,5 pH, pagrindinė tirpalo medžiaga yra $\text{Pu}(\text{OH})_4$ (vandeninis) [175]. Pastebėta, kad Pu sorbcija Al-OH ir Si-OH vietose priklauso nuo pH dėl paviršiaus hidroksilo funkcinų grupių,

susijusių su aliumosilikatų mineralais. Po dirvožemio sąlyčio su vandeniu geologinėje aplinkoje H^+ jonizuoja paviršines hidroksilo funkcines grupes, o paviršiaus komplekso reakcija su Pu (IV) ir $Pu(OH)_n^{4-n}$ vyksta silpnai šarminiame tirpale. Dirvožemio sorbcija šarminiame tirpale gali būti labai didelė dėl stiprios Pu (IV) hidrolizės ir hidratuotų SiO_2 bei Al_2O_3 paviršių, susidarant $\equiv Si-OH$ ir $=Al-OH$ [175]. Tačiau, reikėtų atkreipti dėmesį į tai, kad nepaisant SiO_2 ir Al_2O_3 gausos, mėginių skirtinga mineraloginė sudėtis (skirtingas absorbuojančių mineralų kiekis) ir kai kiekviena radionuklidų - mineralų pora gali turėti savo K_d gali turėti didesnę įtaką K_d vertei. Taip pat K_d gali ženkliai priklausyti ir nuo organinių medžiagų ir bendro molio kiekio (katijonų mainų talpos) ar kitų dirvožemio savybių [152].

Eksperimentų serijai buvo pasirinktas ^{236}Pu traserio tirpalas (įtekančio pH buvo 1,6, 4,0, 6,0 ir 9,0), kuris natūralios filtracijos būdu buvo praleistas per dirvožemio kolonėles. Toks pasirinktas pH spektras atspindi galimus įvairius hipotetinius taršos šaltinius ir jų kelius į aplinką (pvz. branduolinės atliekos, traseriai ar pan.). Pradinis dirvožemio pH svyravo nuo 5,8 iki 6,7, išskyrus BLZ dirvožemį, kurio pradinis pH buvo 9,4. Pradinis traserinio tirpalo, prasiskverbęs per dirvožemio kolonėlę, pH pasikeitė, o eliuatas IGB, MLS ir VLN atvejais tapo beveik neutralus arba išliko šarminis BLZ atveju (6 lentelė). Tik BDG dirvožemyje, naudojant traserinį tirpalą, kurio pradinis pH = 1,6, eliuatas liko stipriai rūgštinis (pH = 3,0). Abiejų dirvožemių frakcijų pH buferinė talpa buvo vienoda. Sorbcijos eksperimentas daugeliu atvejų parodė netiesinę K_d priklausomybę nuo pradinio traserinio tirpalo pH ir neturėjo reikšmingos koreliacijos su pH, tikriausiai dėl didelės dirvožemių buferinės talpos. Didesnės K_d vertės paprastai buvo gautos naudojant Pu traserio tirpalą, kurio pH = 4 ir 6. Dirvožemio buferinė talpa rodo jo gebėjimą kompensuoti pH pokyčius. Buferinė talpa nustatoma pagal paviršiaus vietas, galinčias sulaikyti H^+ jonus. Organinių medžiagų kiekis ir molio mineralų rūšis yra bendri veiksniai, lemiantys pH buferio lygį dirvožemyje [176]. Daugumoje dirvožemių jo sandai buferiuojami pH intervale nuo 4,0 iki 8,0. Rūgštų buferį sukelia aliumosilikato ištirpimas esant žemam pH, o $CaCO_3$ esant aukštesniam pH. Katijonų mainų reakciją esant pH nuo 5,0 iki 7,5 reguliuoja funkcinių grupių sąveiką su kintamo krūvio mineralais, o dirvožemio organinės medžiagos veikia kaip H^+ ir OH^- jonų absorbentas [177, 178]. Remiantis gautais duomenimis apie pH įtaką sorbcijai, kolonėlių eksperimentuose naudojamą Pu sorbcijos dirvožemyje mechanizmą galima priskirti dirvožemio jonų mainams su paviršiaus kompleksavimu tipui BDG, IGB, MLS ir VLN, kurio pH buferis buvo 3 - 7. Pu sorbavimas ant BLZ smėlio dirvožemio mėginio, kurio pH buvo nuo neutralaus iki šarminio (pH

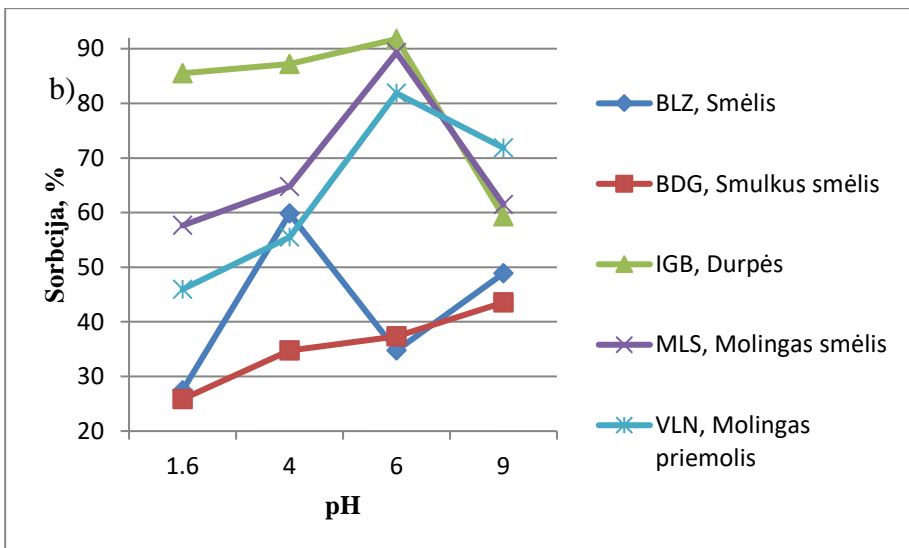
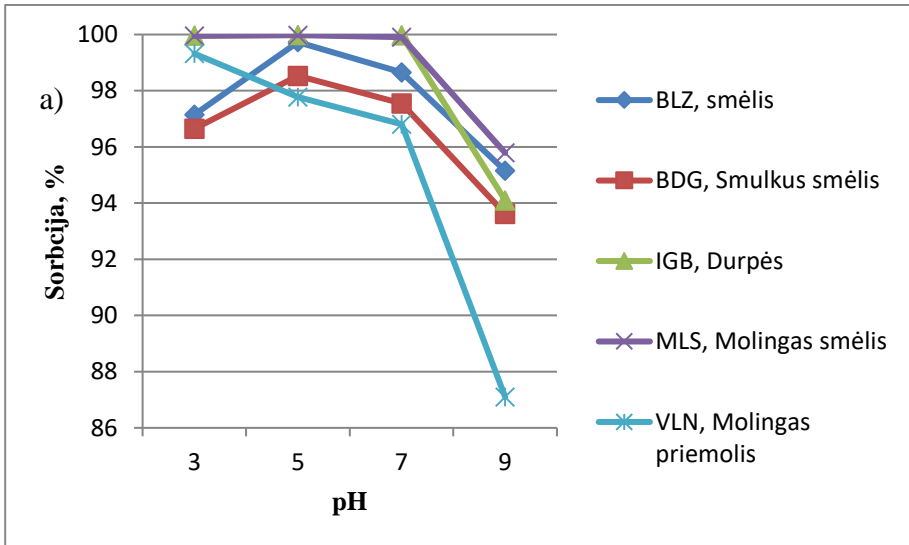
7 - 9) po kontakto su tirpalu (esant pH nuo stipriai rūgštinio (pH 1,6) iki stipriai šarminio (pH 9)), gali būti siejama su paviršiaus kompleksavimo reakcijomis dėl stiprios Pu hidrolizės [179].

3.2.3.2. Dirvožemio dalelių dydžio ir skystos-kietos medžiagos sąlyčio laiko įtaka pasiskirstymo koeficientui K_d

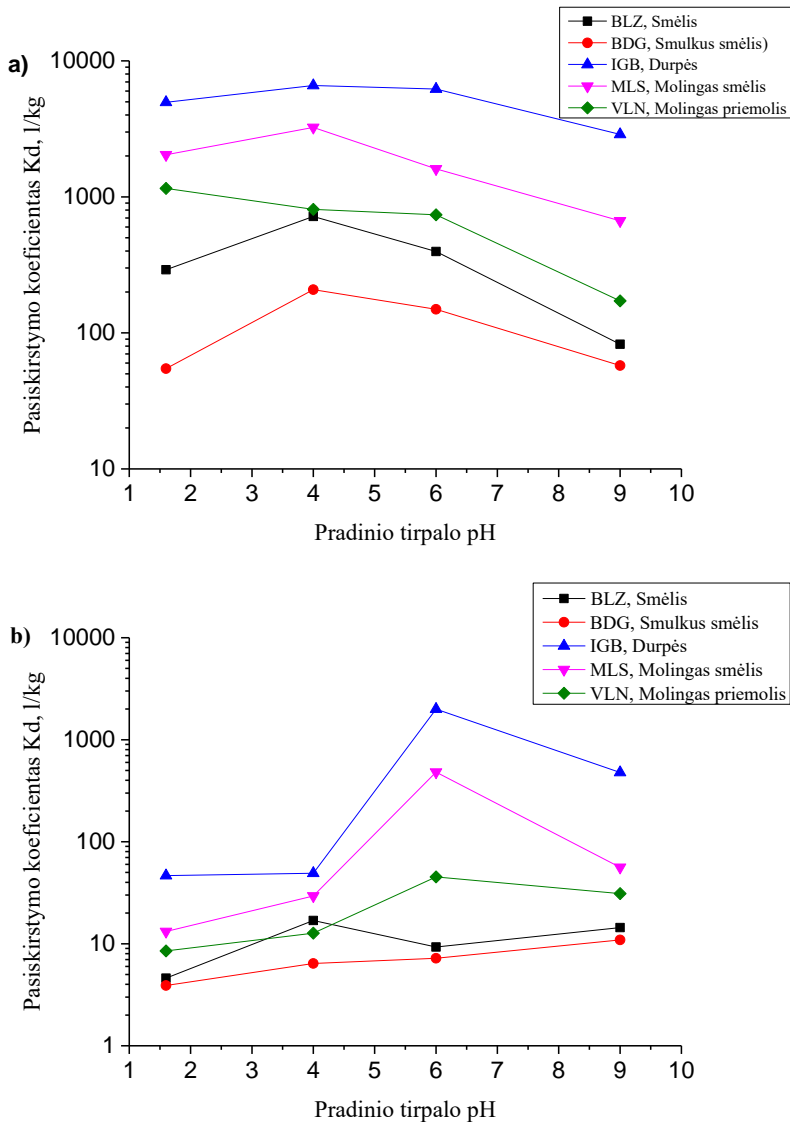
Kai kuriuose ankstesniuose tokio tipo eksperimentuose su skalūnų uolienomis Zuo (2010) [172] pastebėjo Pu pasiskirstymo koeficiento verčių padidėjimą mažėjant uolienu grūdelių dydžiui. Ši tendencija buvo stipresnė, kai dalelių dydis buvo mažesnis nei 0,2 mm. Panaši apskaičiuotų K_d reikšmių tendencija buvo įvertinta Gouzy (2005) [180] laboratorinių eksperimentų metu, naudojant ^{238}Pu žymeklį, ir tyrinėjant vidutinio ir stambaus dydžio Šiaurės jūros dugno nuosėdų daleles, surinktas Lamanšo sąsiaurio centrinėje dalyje. Tyrėjai padarė išvadą, kad stipresnė Pu adsorbcija buvo daugiausia neselektyvus paviršiaus procesas dėl didesnio specifinio paviršiaus ploto ir mažesnių dalelių bendro porų tūrio.

Gauti rezultatai patvirtina bendrą tendenciją t.y. gautos didesnės Pu sorbcijos ir pasiskirstymo koeficiento vertės ant smulkesnės dirvožemio dalelių frakcijos, $\leq 0,25$ mm (7, 8 pav. ir 6 lentelė). Tai rodo, kad plutonio adsorbcijos jėga padidėjo dėl didesnio bendro paviršiaus ploto. Pu procentas, likęs dirvožemio eliuatuose, kuris pratekėjo per kolonėles užpildytas dirvožemio mėginiais, su smulkiomis $\leq 0,25$ mm dalelėmis, svyravo nuo 0,02 % iki 13 % pradinio kiekio. Didesnė likutinė Pu koncentracija (t.y. mažesnė sorbcija) buvo gauta dirvožemio eliuatuose, surinktuose iš kolonėlių, kurių dirvožemio dalelių frakcija buvo $0,25 \div 0,5$ mm ir svyravo nuo 8 % iki 74 %. Tam įtikos galėjo turėti lėtesni srautai ir ilgesnis kietųjų medžiagų sąlyčio laikas mažų dalelių atveju. Tačiau koreliacijos (vidutinis $r = -0,43$) nebuvimas tarp srauto greičio ir apskaičiuotų Pu K_d reikšmių skirtingiems dirvožemio tipams rodo, kad kontaktinis laikas nebuvo lemiamas sorbcijos veiksnys, lyginant su cheminiais veiksniais. Kai kurie eksperimentiniai sorbcijos tyrimai parodė, kad sorbcijos pusiausvyrai pasiekti reikalingas minimalus laikotarpis, kuris kinta priklausomai nuo dirvožemio tipo ir yra nuo 120 iki 336 h ar daugiau [170, 172, 181]. Tačiau atlikas Roussel-Debet (2005) [181] tyrimas, kuriame stebėta pusiausvyros trukmė buvo iki mėnesio, pasižymėjo didesniu pradiniu sorbcijos greičiu Pu (62 - 99 %), Am (86 - 99 %) priklausomai nuo dirvožemio tipo per pirmąsias 24 valandas. Plutonio sorbcijos tyrimas buvo atliktas dinaminio srauto sąlygomis, kai sorbcijos trukmę lėmė skysčio srautas dėl natūralios infiltracijos, todėl pusiausvyra nebuvo pasiekta. Tačiau gauti rezultatai

byloja, kad Pu sorbcijos greitis esant skirtingiems dirvožemio tipams buvo didelis (iki 99 % sorbavo) ir jį galėjo nulemti greiti sorbcijos procesai paviršiuje.



7 pav. Pu sorbcijos priklausomybė nuo pradinio traserinio tirpalo pH tiriamuosiuose dirvožemiuose, kurių dalelių dydžio frakcijos $\leq 0,25$ mm (a) ir $0,25 \div 0,5$ mm (b).



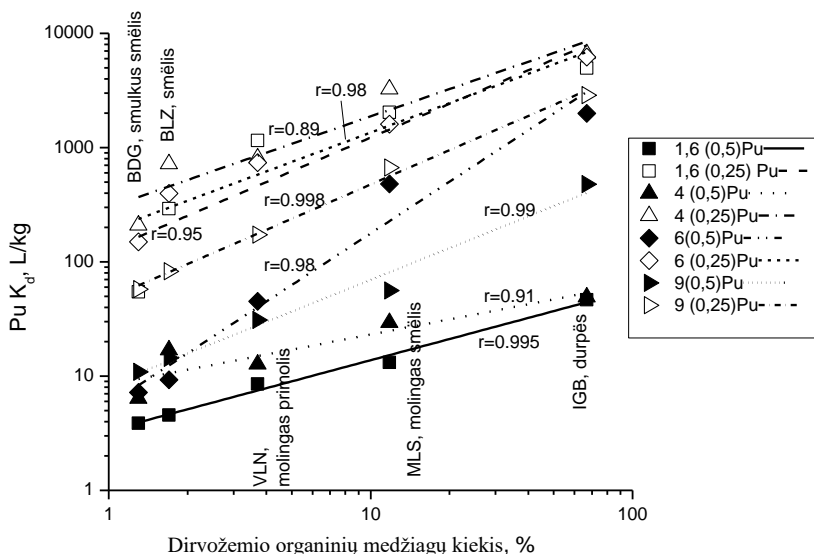
8 pav. Sąlyginio pasiskirstymo koeficiento K_d reikšmių priklausomybė plutoniui nuo pradinio traserinio tirpalo pH naudojant laboratorinio srauto per kolonėlę metodą ir tiriamuosius dirvožemius, kurių dalelių dydžio frakcijos $\leq 0,25$ mm (a) ir $0,25 \div 0,5$ mm (b).

6 lentelė. Pasiskirstymo koeficientas K_d plutoniui priklausomai nuo dirvožemio dalelių dydžio $\leq 0,25$ mm ir $0,25 \div 0,5$ mm, esant skirtingoms pradinėms traserinio tirpalo pH vertėms.

Bandinio kodas ir dirvožemio tipas		pH ir K_d , l/kg							
		$\leq 0,25$ mm				$0,25 \div 0,5$ mm			
Tiriamųjų bandinių tirpalo pH		1,6	4	6	9	1,6	4	6	9
BLZ pH 9,4	Eliuato pH	7	8	9	9	7	8	9	9
	Smėlis K_d	291±58	718±57	397±87	82,6±7	4,6±0,2	16,9±1,6	9,3±0,9	14,4±1,1
BDG pH 6,0	Eliuato pH	3	5	6	7	3	5	6	7
	Smulkus smėlis K_d	54,6±11	208±29	149±16	57,6±3	3,9±0,2	6,4±0,7	7,2±1	10,9±1,3
IGB pH 6,3	Eliuato pH	5	6	6	7	5	6	6	7
	Durpės K_d	4958±991	6597±589	6200±1240	2878±607	46,6±2,3	49,1±4,9	1994±199	478±67
MLS pH 6,7	Eliuato pH	6	7	6	7	6	7	6	7
	Molingas smėlis K_d	2039±407	3240±712	1607±187	666±28	13,2±0,7	29,4±5,8	481±67	56,2±4,5
VLN pH 5,8	Eliuato pH	5	6	6	7	5	6	6	7
	Molingas priemolis K_d	1155±231	810±31	739±27	172±18	8,5±0,8	12,7±2,3	45,2±5,4	31,0±2,5

3.2.3.3. Dirvožemio organinių medžiagų įtaka pasiskirstymo koeficientui K_d

Gauti rezultatai rodo, kad, atsižvelgiant į dirvožemio tipą ir pH, K_d vertės plutoniui gali varijuoti iki trijų eilių (t.y. tūkstantį kartų). Tokius pokyčius lemia fizikinės ir cheminės dirvožemio savybės, taip pat skirtingas kietųjų medžiagų ir skysčių sąlyčio laikas. Žymiai didesnė K_d buvo gauta IGB mėginiui, kuriame organinių medžiagų kiekis buvo 67 %, dėl didelio plutonio afiniteto huminėms medžiagoms. Net labai nedidelis dirvožemio organinių medžiagų kiekis gali paveikti Pu cheminę formą ir geocheminį elgesį. Smulkiosios IGB dirvožemio frakcijos K_d maksimali vertė buvo 6597 l/kg, taip pat 6200 l/kg (organinių medžiagų kiekis 66,7 %), kai traserinio tirpalo pH buvo atitinkamai 4 ir 6. Taip pat didelės K_d vertės, gautos smulkiajai molingo smėlio frakcijai (MLS dirvožemis; organinių medžiagų kiekis 12 %), svyravo nuo 666 iki 3240 l/kg, kai traserinio tirpalo pH buvo atitinkamai 9 ir 4. Mažiausia K_d reikšmė, lygi 3,9 l/kg, buvo nustatyta smulkaus smėlio frakcijos BDG dirvožemyje, kai traserinio tirpalo pH buvo 1,6. Tai galima paaiškinti mažu dirvožemio organinių medžiagų kiekiu (1,3 %) mėginyje, taip pat dėl kitų veiksnių poveikio, tokio kaip afinitetas natūraliems mineraliniams paviršiams [182] ar tirpumas [183].



9 pav. Pu K_d reikšmių priklausomybė nuo organinių medžiagų kiekio dirvožemyje logaritminėje koreliacijos skalėje.

3.2.3.4. Dirvožemio elementinės sudėties įtaka pasiskirstymo koeficientui K_d

AAS matavimų duomenys (3 lentelė) parodė, kad kai kurių tirtų dirvožemio elementų koncentracijos buvo gana mažos, (nepaisant plačių kitimo ribų): 0,001 - 0,046 mg/g (Cu), 0,005 - 0,012 mg/g (Co), 0,002 - 0,020 mg/g (Pb), 0,007 - 1,08 mg/g (Mn), 0,03 - 0,10 mg/g (Na). Todėl pagrįstai galima manyti, kad tokios mažos koncentracijos negalėjo tiesiogiai paveikti Pu sorbcijos dirvožemyje. Atsižvelgiant į šį faktą, vertinant dirvožemio sorbcijos savybes, būtina atsižvelgti į dirvožemio organinių medžiagų, makroelementų Fe ir Mg kiekį. K_d vertės teigiamai koreliuoja ($r > 0,5$) su šių makroelementų kiekiais: Fe ir Mg (vidutiniškai atitinkamai $r = 0,67$ ir $r = 0,95$), taip pat su Pb (vidutiniškai $r = 0,94$) (lentelė 7). Nepastebėta reikšmingos koreliacijos tarp K_d ir Cu, Co, Na, Ca, K ir Mn kiekio (vidutiniškai atitinkamai $r = -0,05$, $-0,31$, $-0,18$, $0,36$, $0,48$ ir $-0,49$), taip pat su pradinio dirvožemio pH (vidutiniškai $r = -0,22$). Labai didelę koreliaciją tarp K_d Pu ir dirvožemio mikroelemento Pb kiekio greičiausiai lemia kovariacinis ryšys su organinėmis medžiagomis, nes žinoma, kad dirvožemio organinės medžiagos stipriai sorbuoja abu ir Pb [184, 185] ir Pu. Mg taip pat dažnai siejamas su organinėmis medžiagomis dirvožemyje (pavyzdžiui, suirusiu chlorofilu). Kaip žinoma dėl Fe mineralų, ypač Fe (hidr)oksidų Pu labai stipriai gali sorbuoti neutraliame ir šarminiame pH diapazone [186]. Taigi matome, kad veikiant daugeliui veiksnių K_d vertės gali kisti plačiame intervale, tačiau vyraujančią poveikį turėjo organinių medžiagų kiekis dirvožemyje.

Koreliacinė analizė parodė reikšmingą $r > 0.5$ ir patikimą (žr. 7 lentelę) tiesinę priklausomybę (vidurkis $r = 0,98$, $p < 0,02$) tarp K_d reikšmių Pu ir organinių medžiagų kiekio skirtinguose dirvožemio tipuose. K_d koreliacijos buvo tirtos atskirai $0,25 \div 0,5$ ir $\leq 0,25$ mm dirvožemio frakcijoms esant skirtingiems tirpalo pH, skirtingiems organinių medžiagų ir stabilių elementų kiekiams dirvožemiuose. Norint gauti tolygesnę organinių medžiagų dalies dirvožemiuose pasiskirstymo skalę, buvo analizuojami ir verčių logaritmai (9 pav.). Logaritminėje skalėje taip pat pastebėta labai didelė vidutinė koreliacija $r = 0,96$ (diapazonas $r = 0,89 \div 0,998$).

Nors buvo žinoma, kad dirvožemio organinės medžiagos reikšmingai keičia plutonio geocheminį elgesį [187, 188], tačiau šiuo atveju gautos geros K_d koreliacijos su organinių medžiagų kiekiu. Tai gali būti dėl to, kad plutonis greitai suformuoja kompleksinius junginius su humuso ir fulvo rūgštimis ir mažos molekulinės masės organinėmis rūgštimis. Šių kompleksinių junginių stabilumas priklauso nuo joninės jėgos ir pH [181].

7 lentelė. Koreliacijos koeficientai tarp K_d reikšmių ^{236}Pu ir organinių medžiagų kiekio, pradinio dirvožemio pH, taip pat stambių ir smulkių dirvožemio frakcijų makro- ir mikroelementų koncentracijos, esant skirtingam traserinio tirpalo pH.

K _d koreliacija su dirvožemio savybėmis:	Koreliacijos koeficientas, tikimybė	pH 1,6		pH 4		pH 6		pH 9		Vidurkis r
		0,25÷0,5	≤0,25	0,25÷0,5	≤0,25	0,25÷0,5	≤0,25	0,25÷0,5	≤0,25	
Pradinis dirvožemio pH	r	-0,26	-0,30	-0,06	-0,20	-0,23	-0,23	-0,23	-0,24	-0,22
	p-vertė	0,67	0,63	0,92	0,74	0,71	0,71	0,71	0,70	
Organinių medžiagų kiekis	r	0,997	0,96	0,92	0,95	0,996	0,997	0,998	0,998	0,98
	p-vertė	0,0002	0,01	0,02	0,01	0,0003	0,0002	0,0001	0,0001	
Cu	r	-0,14	0,02	0,14	0,12	-0,09	-0,12	-0	-0,12	-0,05
	p-vertė	0,82	0,97	0,83	0,85	0,89	0,85	0,70	0,85	
Mn	r	-0,46	-0,55	-0,65	-0,54	-0,44	-0,47	-0,40	-0,44	-0,49
	p-vertė	0,44	0,34	0,23	0,34	0,46	0,42	0,50	0,46	
Co	r	-0,38	-0,24	-0,17	-0,15	-0,34	-0,37	-0,47	-0,37	-0,31
	p-vertė	0,52	0,70	0,79	0,80	0,58	0,54	0,42	0,54	
Na	r	-0,26	-0,08	0,01	-0,01	-0,22	-0,24	-0,36	-0,25	-0,18
	p-vertė	0,67	0,90	0,98	0,99	0,72	0,70	0,55	0,69	
Fe	r	0,68	0,78	0,63	0,69	0,64	0,67	0,61	0,65	0,67
	p-vertė	0,20	0,12	0,26	0,20	0,24	0,22	0,27	0,24	
Ca	r	0,31	0,30	0,53	0,40	0,34	0,34	0,31	0,33	0,36

	p-vertè	0,62	0,62	0,35	0,50	0,57	0,58	0,61	0,58	
Mg	r	0,93	0,96	0,997	0,99	0,94	0,94	0,89	0,93	0,95
	p-vertè	0,02	0,01	0,0002	0,001	0,02	0,02	0,05	0,02	
Pb	r	0,97	0,95	0,89	0,90	0,94	0,96	0,96	0,95	0,94
	p-vertè	0,02	0,01	0,03	0,02	0,03	0,02	0,01	0,03	
K	r	0,44	0,60	0,60	0,60	0,44	0,44	0,33	0,42	0,48
	p-vertè	0,46	0,28	0,29	0,28	0,46	0,45	0,59	0,48	

3.3. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų pasiskirstymo priklausomybės nuo gylio Juodžio, Paršelio ir Bedugnio ežerų užliejamų ir sausų dirvožemių profiliuose

Gamtos reiškinys, toks kaip dirvožemio užmirkimas dėl potvynių ar sniego tirpimo stipriai veikia visas dirvožemio sudedamąsias dalis, taip pat daro įtaką dirvožemio formavimosi ir radionuklidų migracijos procesams [189]. Norint geriau suprasti natūralaus savaiminio išsivalymo užterštose vietovėse mechanizmus, svarbu ištirti radionuklidų migracijos elgesį užliejamuose dirvožemiuose [190]. Kadangi užliejamame dirvožemyje gali būti redukuojanti aplinka ir gali pasireikšti veiksniai turintys didelę įtaką sezoniškai užliejamam (arba pelkiniam) dirvožemiui t.y. oksidacijos-redukcijos, tirpimo-nuosėdų susidarymo ir adsorbcijos-desorbcijos procesams [191]. Pagrindiniai diagenetiniai procesai (kurių metu nuosėdos virsta uolienomis) pakrantės nuosėdose daro įtaką radionuklidų pasiskirstymui, tirpumui ir sorbcijai dėl organinių medžiagų irimo ir todėl radionuklidai išskiriami į dirvožemio tirpalą. Plutoniui, kurio oksidacijos laipsnis yra kintamas, redokso reakcijos yra ypač svarbios. Akivaizdu, kad šie procesai po radionuklidų iškritimo ant paviršiaus pasireiškia kompleksiskai bei daro įtaką sorbcijai ir (arba) desorbcijai, kuri taip pat priklauso nuo pradinės plutonio cheminės formos, kurioje jis egzistuoja dirvožemio sanduose [136].

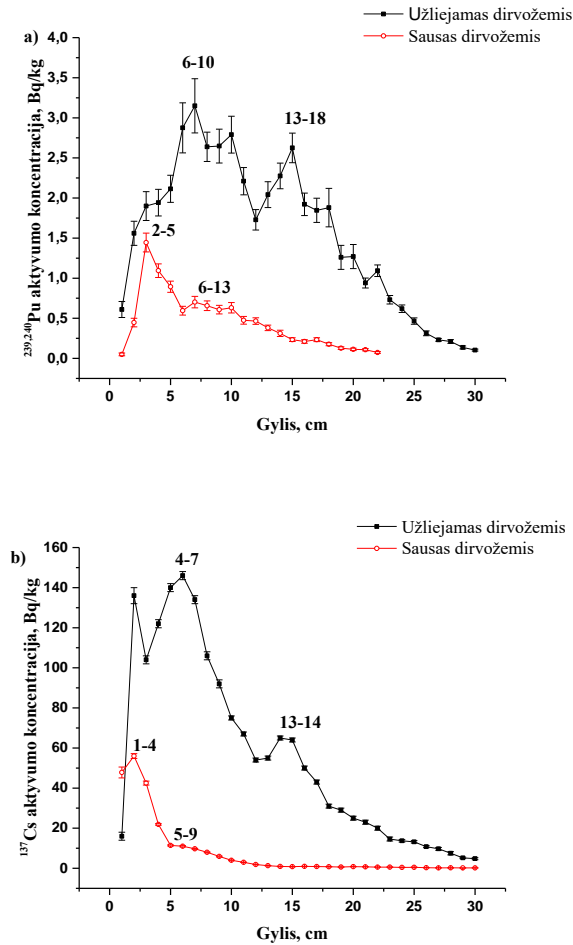
3.3.1. Juodžio, Paršelio ir Bedugnio ežerų užliejamo ir sauso dirvožemių charakteristikos

$^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{137}Cs koncentracijų pasiskirstymas Juodžio, Bedugnio ir Paršelio ežerų sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių vertikaliniuose profiliuose pateiktos 10 - 12 paveiksluose. Pagal pateiktus duomenis, didžiausios ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos nustatytos paviršiniuose dirvožemio sluoksniuose iki 8 cm gylio.

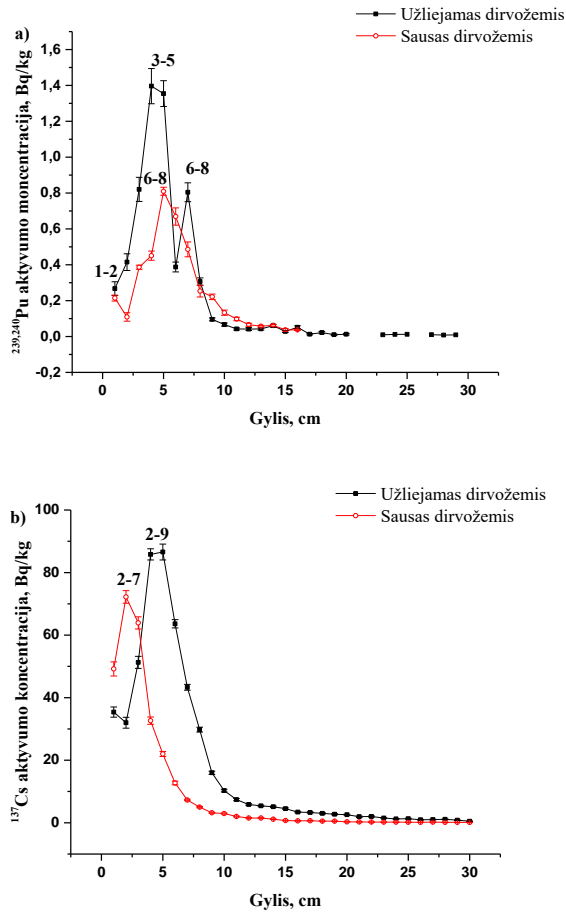
Fukušimos užterštuose dirvožemiuose atlikti tyrimai parodė, kad ^{137}Cs lieka viršutiniuose 0 - 5 cm paviršiniuose dirvožemio sluoksniuose, o žemiau 5 cm gylio jo kiekis žymiai sumažėja [192]. Dirvožemio organinės medžiagos taip pat turi savybę sulaukyti ^{137}Cs [193]. Keletas tyrimų parodė, kad ^{137}Cs lengviau prieinamas biologinėms sistemoms dirvožemyje, kuriame gausu organinių medžiagų [194].

Sauso ir užliejamo dirvožemio kolonėlių radionuklidų koncentracijos pasiskirstymo vertikaliniuose profiliuose analizė parodė dvi daugiau ar mažiau ryškias koncentracijos smailes. Dvi $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų smailės buvo

gautos visuose tirtų sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių profiliuose ir trys Bedugnio ežero užliejamo dirvožemio kolonėlėje (10 - 12 pav. (a)).

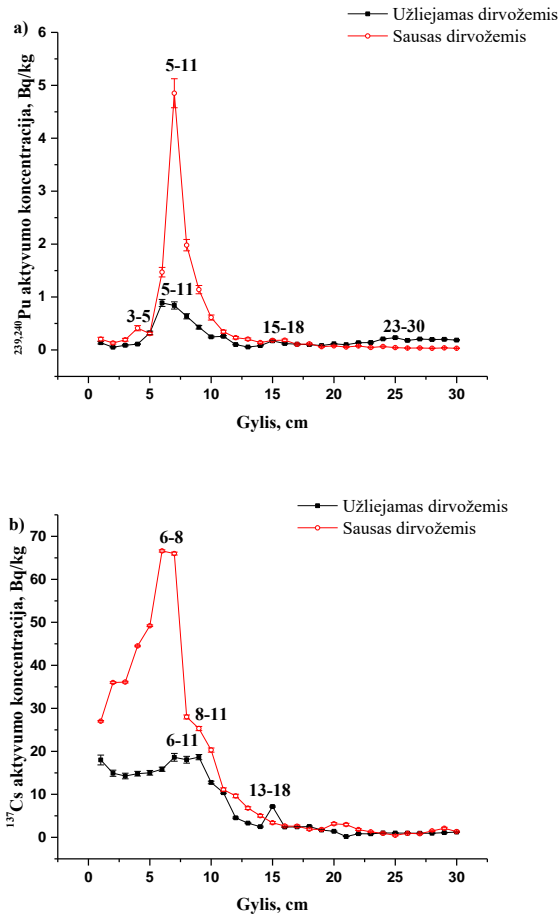


10 pav. Vertikalūs $^{239,240}\text{Pu}$ (a) ir ^{137}Cs (b) koncentracijos pasiskirstymo profiliai užliejamo ir sauso dirvožemio kolonėlėse, paimtose netoli Juodžio ežero.



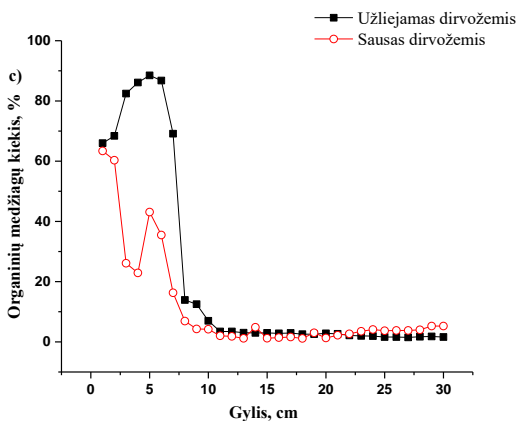
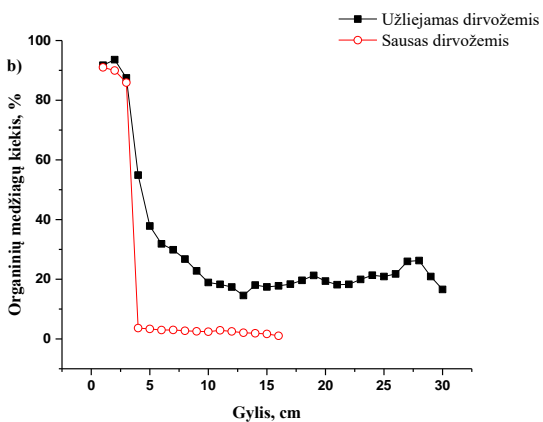
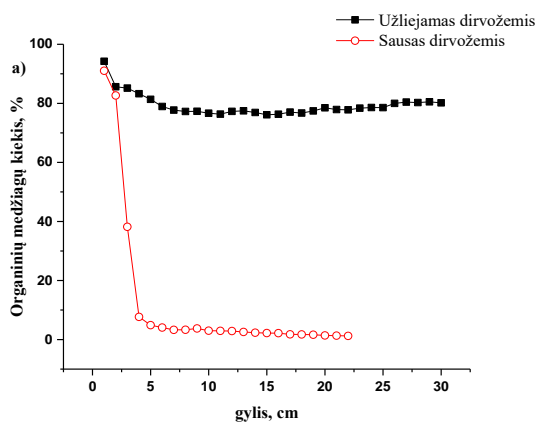
11 pav. Vertikalūs $^{239,240}\text{Pu}$ (a) ir ^{137}Cs (b) koncentracijos pasiskirstymo profiliai užliejamo ir sausose dirvožemio kolonėlėse, paimtose netoli Paršelio ežero.

Aiškiai matomos $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos smailės, nes šiuose sluoksniuose yra santykinai daug organinių medžiagų (žr. 13 pav.). Dvi ^{137}Cs koncentracijų smailės buvo nustatytos Juodžio ir Bedugnio ežerų sauso ir užliejamo dirvožemių profiliuose ir viena smailė Paršelio ežero sauso ir užliejamo dirvožemių profiliuose (10 - 12 pav. (b)). Antrinės ^{137}Cs koncentracijos smailės nėra aiškiai matomos Juodžio ir Bedugnio ežerų sauso dirvožemio profiliuose, nes juose santykinai mažai organinių medžiagų (žr. 13 pav.).



12 pav. Vertikalūs $^{239,240}\text{Pu}$ (a) ir ^{137}Cs (b) koncentracijos pasiskirstymo profiliai tirtose užliejamo ir sauso dirvožemio kolonėlose, paimtose prie Bedugnio ežero.

Skirtingi $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{137}Cs koncentracijų padidėjimo gyliai atitinkamuose vertikaliniuose užliejamo ir sauso dirvožemio kolonėlių profiliuose gali parodyti skirtingas radionuklidų migracijos galimybes tose terpėse. Taigi didesnė abiejų radionuklidų migracija akivaizdi seno kanalo užliejamame dirvožemyje netoli Juodžio ežero (10 pav. (a, b)). Jei dirvožemyje mažai absorbuojančių medžiagų, tai radionuklidai gali migruoti giliai į dirvožemį ir pasiekti požeminį vandenį. Tą pačią savybę galima pastebėti radioceziui ir plutoniui užliejamame dirvožemyje Paršelio ežero pakrantėje (11 pav. (a, b)).



13 pav. Organinių medžiagų kiekio pasiskirstymas (%) užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlėse, paimtose prie Juodžio (a), Paršelio (b) ir Bedugnio (c) ežerų.

Užliejamo dirvožemio kolonėlėje paimtoje netoli Bedugnio ežero (12 (b) pav.), radiocezio smailė yra giliau nei sauso dirvožemio profilyje. Tai taip pat gali būti laikoma didesnio radiocezio judrumo užliejamame dirvožemyje įrodymu. Faktas yra tai, kad per pavasarinį potvynį užliejamose dirvose gali atsirasti papildomas nuosėdų sluoksnis, kuris prisideda prie radionuklidų koncentracijos pasiskirstymo smailės gilėjimo. Be to, atrodo, kad užliejamame dirvožemyje radiocezijs gali būti judresnis nei plutonis, nes jo smailė yra giliau. Tačiau tai gali būti ir dėl šiuose dirvožemiuose būdingų molio medžiagų priemaišų ir šiuose sluoksniuose aktyviai pasireiškiančio radiocezio (6 - 10 cm) sorbcijos molyje proceso. Be to, lengvai galima pamatyti (10 - 12 pav.), kad antrinės $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos smailės ryškiausios užliejamų dirvožemių profiliuose. Antrinių smailių atsiradimas giliame pasiskirstymo šlaite taip pat rodo radionuklidų migracijos gebėjimą dirvožemyje. Ši galimybė atsiranda dėl organinių medžiagų prisijungusių radionuklidus mikrobiologinio skaidymo. Dėl šio proceso suyra kitos potencialiai nestabilios radionuklidų karbonatų ir oksidų fizikinės-cheminės formos ir radionuklidai išsiskiria į porų vandenį. Juoda užliejamo dirvožemio mėginių spalva gali rodyti, kad susidaro FeS junginių, kas rodo anaerobinių sąlygų susidarymą. Palyginę radiocezio ir plutonio judrumą pagal galimus antrinių smailių dydžius, pavaizduotus 14 paveiksle (dirvožemio kolonėlė prie Bedugnio ežero), galime daryti išvadą, kad sausame dirvožemyje radiocezijs yra judresnis nei plutonis, nepaisant to, kad jame yra molio medžiagų.

Atsižvelgiant į papildomų vandens telkinių paviršinio sluoksnio nuosėdas, atsirandančias dėl pasikartojančių potvynių, sauso ir užliejamo dirvožemių Bedugnio ežero profiliuose $^{239,240}\text{Pu}$ smailės gerai sutampa (12 pav. (a)). Vertikalus radionuklidų koncentracijų pasiskirstymas parodė, kad giliau eksponentiškai sumažėja $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{137}Cs koncentracijos (10 - 12 pav.). Šie rezultatai sutampa su [192].

Nesunku pastebėti, kad (10 - 12 pav.) Juodžio, Paršelio ir Bedugnio ežerų pakrantėse užliejamo ir sauso dirvožemio kolonėlėse ryškiai skiriasi $^{239,240}\text{Pu}$ ir ^{137}Cs koncentracijos. Taigi abiejų radionuklidų koncentracijos užliejamo dirvožemio visoje kolonėlėje (radioaktyvi apkrova), paimtoje netoli Juodžio ežero, yra daug didesnės nei sausame dirvožemyje. Paršelio ežere abiejų radionuklidų koncentracijos užliejamame dirvožemyje yra šiek tiek didesnės nei sauso dirvožemio profilyje, ir atvirkščiai, sauso dirvožemio kolonėlėje, paimtoje netoli Bedugnio ežero, abiejų radionuklidų koncentracijos buvo pastebimai didesnės nei užliejamo dirvožemio kolonėlėje. Šiuose rezultatuose nėra nieko netikėto. Šie skirtumai daugiausia gali būti dėl skirtingo dirvožemio sluoksnių tankio. Taip pat užliejamo

grunto radioaktyvioji apkrova priklauso nuo radioaktyviųjų iškritų nusėdimo ant jo paviršiaus sąlygų. Jei tokio dirvožemio paviršius beveik visą laiką yra padengtas vandens sluoksniu arba, kaip buvo Černobylio AE avarijos atveju - per pavasario potvynį, tada radionuklidai krinta atitinkamai į vandens paviršių, kuris paprastai yra padengtas paviršinio aktyvumo medžiagų plėvele. Šiuo atveju dalis radionuklidų pasišalina iš šio paviršiaus dėl paviršiaus savaiminio išsivalymo mechanizmo [195]. Radionuklidai, kurie prasiskverbia tiesiai į vandenį, pasiskirsto priklausomai nuo vandens stulpelio stratifikacijos. Tačiau dėl vandens paviršiaus savaiminio išsivalymo mechanizmo vienose ežero pakrantės vietose gali būti sukurtos vadinamosios „karštosios dėmės“ [195]. Tai sritys, kuriose yra didelė radionuklidų koncentracija. Paprastai jos yra užliejamo dirvožemio vietose, esančiose netoli vandens krašto. Karštųjų dėmių vietą pakrantėje lemia tuo metu vyraujančių vėjų kryptis, kai atkeliauja radioaktyviosios oro masės, nes „karštosios dėmės“ yra ten, kur radioaktyviosios putos buvo išmestos į vandens telkinio krantą veikiant vėjui. Taigi to paties ežero pakrantėje, užliejamo dirvožemio vietose, gali būti zonų, kuriose yra padidėjusi ir/arba sumažėjusi radionuklidų apkrova.

Norint palyginti ^{137}Cs apkrovas skirtingų ežerų dirvožemio kolonėlėse, Juodžio ir Paršelio ežerų duomenys buvo pakoreguoti pagal Bedugnio ežero dirvožemio kolonėlių apkrovų nustatymo datą (iki 2019 m. pradžios). Užliejamo dirvožemio mėginyje, paimtame sename kanale Juodžio ežero apylinkėse (2697 Bq/m^2), nustatyta didžiausia ^{137}Cs apkrova kolonėlėje. Atitinkamai sauso dirvožemio kolonėlės apkrova buvo mažesnė ir siekė 1078 Bq/m^2 . Kita vertus ^{137}Cs radioaktyviosios apkrovos buvo mažiausios Paršelio ežere užliejamo dirvožemio kolonėlėje ir kiek mažesnė nei sauso dirvožemio. Taigi, prie Paršelio ežero paimtų sauso ir užliejamo dirvožemio kolonėlių apkrovos siekė atitinkamai 1306 ir 1585 Bq/m^2 . Prie Bedugnio ežero paimtų sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių apkrovos siekė atitinkamai 1638 ir 1811 Bq/m^2 . $^{239,240}\text{Pu}$ apkrovos Juodžio, Bedugnio ir Paršelio užliejamo dirvožemio kolonėlėse paimtų sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlėse apkrovos siekė atitinkamai 89 Bq/m^2 , 57 Bq/m^2 ir 18 Bq/m^2 . Prie Bedugnio ežero sauso dirvožemio kolonėlių apkrova siekė 72 Bq/m^2 . Prie Juodžio ežero paimtame sauso dirvožemio kolonėlės apkrova išmatuota iki 22 cm gylio ir sudarė 47 Bq/m^2 . Taip pat kolonėlėje paimtoje prie Paršelio ežero, apkrova išmatuota iki 15 cm gylio ir buvo beveik 8 Bq/m^2 . Taigi, radioaktyvioji apkrova variavo plačiose ribose dėl skirtingo nusėdimo ir suplovimo sąlygų.

Taip pat buvo nustatyta tiriamųjų dirvožemių mineraloginė sudėtis. Molio mineralai buvo atskirti naudojant sietus, kurių porų dydis yra $1; 0,25;$

0,1 ir 0,063 mm vietoj įprasto sedimentacijos būdo dėl per mažo grunto ėminio kiekio. Paskutinė (mažiausia) frakcija buvo naudojama rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) matavimams. XRD matavimų rezultatai leido tirtuose mėginiuose nustatyti molio priemaišų (muskovito $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$) buvimą, tačiau detalios dirvožemio mineralų sudėties nepavyko nustatyti dėl mėginio trūkumo. Tirtuose mėginiuose taip pat buvo daug kvarco ir kitų mineralų, tokių kaip albitas, anortitas ir ortoklazė.

3.3.2. Organinių medžiagų įtaka radionuklidų pasiskirstymui sausame ir užliejame dirvožemiuose

Viršutiniuose sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių sluoksniuose (1 – 5 cm) gausu organinių medžiagų. Juodžio ir Paršelio ežerų užliejamo dirvožemio pakrantėse dirvožemių paviršiuje buvo lapų, spyglių ir šiek tiek samanų, o jų organinių medžiagų kiekis buvo didžiausias 94,2 % ir 93,6 % atitinkamai (13 pav.). Viršutiniame Bedugnio ežero sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių sluoksniuose buvo tik spyglių ir šiek tiek samanų, o organinių medžiagų kiekis buvo 66,0 %. Juodžio, Paršelio ir Bedugnio ežerų sauso dirvožemių kolonėlių gilesnius sluoksnius daugiausia sudarė smėlis, o organinių medžiagų kiekis juose buvo gana mažas.

Iš 13 pav. aiškiai matyti, kad organinių medžiagų kiekio skirtumas tarp sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių yra reikšmingas. Juodžio ežero užliejamo dirvožemio kolonėlė skyrėsi nuo kitų mėginių, turinčių didelį organinių medžiagų kiekį dirvožemio paviršiniuose sluoksniuose. Juodžio ežero užliejamame dirvožemyje organinės medžiagos pasiskirstė maždaug vienodai visame gylyje, kur svyravo gana siaurame 85 - 76 % diapazone. Ši kolonėlė skyrėsi nuo kitų, nes buvo paimta sausoje senojo kanalo pelkėje.

Žinant, kad tirti radionuklidai (^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$) turi afinitetą organinėms medžiagoms, buvo įvertinta koreliacija tarp šių radionuklidų ir organinių medžiagų kiekio dirvožemių sluoksniuose. Tačiau šiuo atveju nepavyko nustatyti nuoseklaus koreliacijų modelio. Statistiškai reikšminga (p - reikšmė $< 0,05$) tiesinė koreliacija tarp $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų su organinių medžiagų kiekiu gauta (8 lentelė) dviejų užliejamų dirvožemių profiliuose, paimtuose prie Paršelio ($r = 0,89$) ir Bedugnio ($r = 0,6$) ežerų.

8 lentelė. Koreliacijos koeficientai (r) tarp ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijų ir organinių medžiagų kiekio sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių profiluose.

Vieta	Dirvožemio tipas	r ^{137}Cs	p-vertė	r $^{239,240}\text{Pu}$	p-vertė
Juodžio ežeras	Užliejamas	0,02	0,92	0,47	0,01
	Sausas	0,95	0,0001	0,93	0,0001
Paršelio ežeras	Užliejamas	0,88	0,0001	0,89	0,0001
	Sausas	0,77	0,0005	-0,19	0,47
Bedugnio ežeras	Užliejamas	0,7	0,0001	0,6	0,001
	Sausas	0,83	0,0001	0,48	0,01

Nereikšmingi koreliacijos koeficientai ($r = 0,02$, ^{137}Cs) gauti užliejamo dirvožemio profilyje prie Juodžio ežero ir sausų dirvožemių profiluose, paimtuose prie Paršelio ($r = -0,19$, $^{239,240}\text{Pu}$) ir Bedugnio ežerų ($r = 0,48$, $^{239,240}\text{Pu}$). Reikšminga koreliacija ^{137}Cs gauta sausų dirvožemių kolonėlėse paimtose prie Juodžio ($r = 0,95$), Paršelio ($r = 0,77$) ir Bedugnio ($r = 0,83$) ežerų ir dviejų užliejamų: Paršelio ($r = 0,88$) ir Bedugnio ($r = 0,7$) ežerų pakrančių dirvožemių kolonėlėse. Atitinkamai Juodžio ežero užliejamo dirvožemio kolonėlėje ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ koreliacija su organinių medžiagų kiekiu buvo nereikšminga (8 lentelė). Toks stebėtas koreliacijos tendencijų nenuoseklumas byloja, kad organinių medžiagų kiekis dirvožemyje ne visada yra radionuklidų sulaikymą lemiantis veiksnys. Reikšmingos koreliacijos gautos tais atvejais, kai radionuklido koncentracijos pasiskirstymo smailė ties paviršiumi taip pat gerai sutapdavo su organinių medžiagų pasiskirstymo smaile. Matomai, tai buvo atsitiktinis sutapimas, nes tuo atveju, kaip organinių medžiagų pasiskirstymas profilyje buvo gana tolygus (Juodžio ežero užliejamame dirvožemyje atvejis), koreliacija nebuvo stebima, nes radionuklidų aktyvumo pasiskirstymas profilyje turėjo smailes. Taip pat reikšminga koreliacija neužfiksuota ir tais atvejais, kai organinių medžiagų ir radionuklido aktyvumo pasiskirstymo pagal gylį smailės dirvožemio profilyje nesutapdavo (Paršelio ir Bedugnio ežero sausuose dirvožemiuose plutoniui).

3.3.3. $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ izotopų santykio pasiskirstymas užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlėse

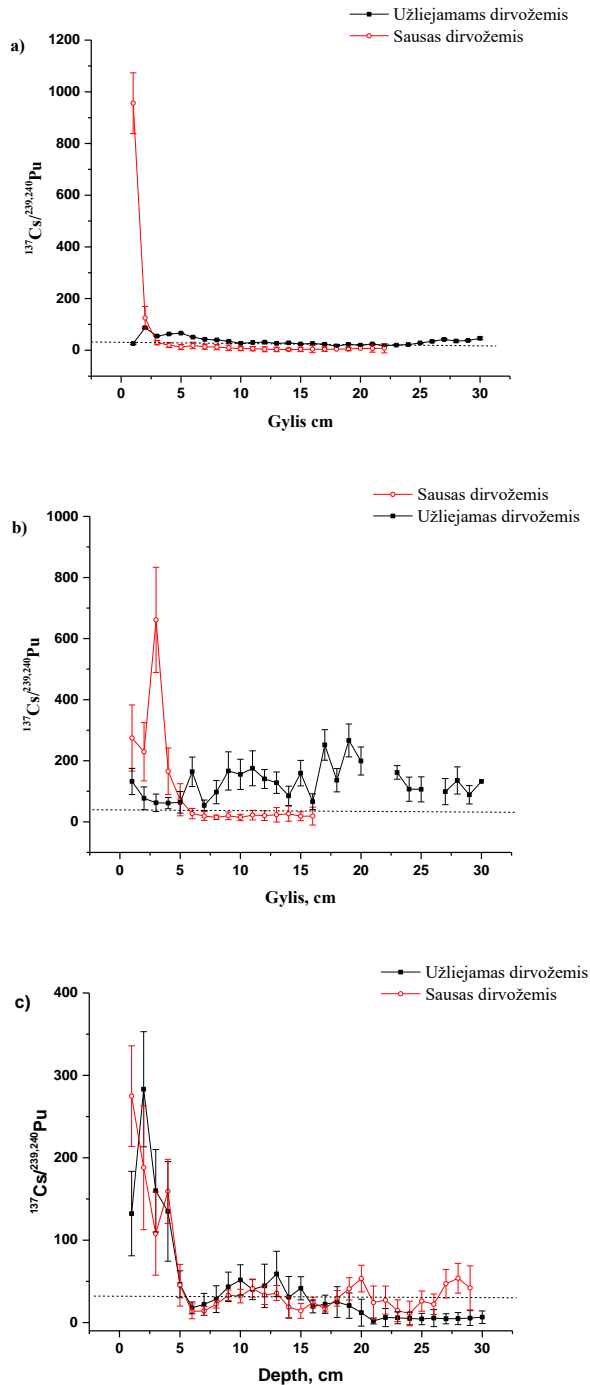
Kai kurių radionuklidų izotopinis santykis yra informatyvus dydis, nes gali liesti identifikuoti taršos šaltinio kilmę. Tiriama plutonio izotopai arba cezio su plutonio izotopiniai santykiai kaip tik tinka tokiam tikslui.

Remiantis literatūriniais duomenimis [159] $^{238}\text{Pu}/^{239,240}\text{Pu}$ santykiai užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlėse turėtų atitikti globalinių iškritų santykį, kuris yra - 0,04 [159, 196].

Smulkia-dispersinės ugniai atsparių plutonio oksidų dalelės, susidarę esant labai aukštai branduolinių ginklų sprogimo temperatūrai, galėjo ilgai išsilaikyti atmosferoje ir perneštos su oro masėmis iškrito aplinkoje kaip cheminiu požiūriu inertiškos kietosios dalelės [197]. Panašiai ir ^{137}Cs keliavo prikibęs prie aerosolinių dalelių ir iškrito plačiame areale. Nustatytas vidutinis ir ^{137}Cs izotopų aktyvumo atžvilgiu $^{239,240}\text{Pu}$ santykis užliejamuose ir sausuose dirvožemiuose (14 pav.) rodo tą pačią taršos kilmę.

Vertikalus radiocezio ir plutonio izotopų santykio profilis sauso dirvožemio kolonėlėje, imtoje šalia Juodio ežero, parodė, kad paviršinius sluoksnius iki 3 cm gylio paveikė Černobylio AE iškritos. Užliejamo dirvožemio kolonėlėje ^{137}Cs pasiskirstymas yra stebimas visame vertikalus profilio gylyje (14 pav.). Kadangi dabartinė radiocezio su plutoniu santykio vertė yra lygi 28, tai santykiai viršijantys šią vertę, rodo, kad radiocezius yra Černobylio AE avarijos kilmės. Šalia Juodžio ežero paimtame mėginyje radiacezio buvimas giliuose dirvožemio sluoksniuose rodo jo padidėjusią migraciją. Iš 14 pav. nesunku matyti, kad padidėjęs radiocezio judrumas būdingas sausam Bedugnio ir užliejamam Paršelio ežerų kolonėlių dirvožemių profilams.

Taigi vertikalus radiocezio ir plutonio izotopų santykis užliejamo dirvožemio kolonėlėje, paimtoje prie Bedugnio ežero, parodė, kad iki 15 cm gylio dirvožemio sluoksniuose nustatytas Černobylio AE avarijos kilmės radiocezius (14 pav.). Sauso dirvožemio kolonėlėje, paimtoje netoli Paršelio ežero, Černobylio AE avarijos iškritos paveikė tik paviršinius sluoksnius iki 5 cm gylio.



14 pav. $^{137}\text{Cs}/^{239,240}\text{Pu}$ aktyvumo santykiai užliejamo ir sauso dirvožemio mėginių paimtų netoli Juodžio (a), Paršelio (b) ir Bedugnio (c) ežerų pakrantėse, (Punktyrinė linija nurodo globalių iškritų santykį 28).

Taigi dabartiniai cezio ir plutonio santykių vertikalinių profilių dirvožemio kolonėlėse duomenys rodo, kad giliau esančios radionuklidų koncentracijos smailės yra susijusios su judančiomis radionuklidų formomis dirvožemyje.

3.4. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ izotopų pasiskirstymo sauso ir užliejamo dirvožemių geocheminėse formose tyrimas

Sąlygos užliejamame dirvožemyje panašios į esančias dugno nuosėdose, o tai veikia medžiagas, kurios stipriai adsorbuoja radionuklidus. Sausas dirvožemis pagal sudėtį nuo užliejamo skiriasi drėgmės kiekiu. Todėl medžiagų apykaitos procesai sausame dirvožemyje vyksta sunkiau dėl drėgmės stokos. Vanduo tokiam dirvožemyje atsiranda tik lyjant. Cs^+ gylio pasiskirstymas esant moliui gali būti stipriai fiksuotas (nejudantis). Akivaizdu, kad radiocezio migracijos galimybė atsiranda tik lietaus atveju, ir vyksta tik kol dirvožemyje yra drėgmės. Vienas svarbiausių parametrų, įtakančių Pu chemiją, yra jo oksidacijos laipsnis. Požeminiame vandenyje Pu gali egzistuoti keliuose oksidacijos laipsniuose vienu metu [78]. Šis gebėjimas egzistuoti keliuose oksidacijos laipsniuose kyla iš redokso potencialo panašumų. Pu (V) ir Pu (VI) turi didelius teigiamus krūvius, todėl tirpaluose iš karto sudaro dioksokatijonus PuO_2^+ ir PuO_2^{2+} , kurie yra priskiriami jonams. PuO_2^+ redukcija į Pu (IV) dėl $\text{Pu}(\text{OH})_4$ netirpumo yra pagrindinis veiksnys, lemiantis plutonio mažesnę tirpumą iš mineralinių paviršių ir padidina plutonio sulaikymą minerale [78]. Oksiduojančiomis sąlygomis vyraujančios plutonio formos yra Pu (V) O_2^+ ir Pu (VI) O_2^{2+} ir gruntiniame vandenyje sudaro skirtingus neorganinius/organinius kompleksus [198]. Paviršiniame dirvožemio sluoksnyje yra daug natūralių medžiagų, kurios gali pakeisti Pu oksidacinį būvį. Natūralios, ištirpusios organinės medžiagos gali redukuoti Pu (VI) į Pu (IV). Natūralios kilmės geležies oksidai redukuoja Pu nuo V/VI iki IV oksidacijos laipsnio. Žinoma, kad dirvožemyje katjonų sorbaciją kontroliuoja sistemos joninė jėga ir pH [48, 199]. Pastaruoju metu didelę praktinę svarbą įgyja radionuklidų pernašos skirtingo hidrologinio režimo dirvožemiuose mechanizmų tyrimai, todėl norint geriau suprasti ir prognozuoti radionuklidų migracijos procesų skirtumus labai svarbu ištirti jų elgesį sausame ir užliejamame dirvožemiuose.

3.4.1. Bedugnio ežero sauso ir užliejamo dirvožemių fizikiniai ir cheminiai parametrai

Anksčiau aptartų užliejamo ir sauso Bedugnio ežero pakrančių dirvožemio kolonelių 6 - 8 sluoksnių parametrų duomenys pateikti 9 - 11 lentelėse. Kaip matyti, pH šiuose dirvožemio sluoksniuose buvo rūgštus: sauso dirvožemio kolonėlėje su gyliu vertės padidėjo nuo 3,91 iki 4,43, o užliejamo dirvožemio atitinkamai sumažėjo nuo 4,28 iki 3,94. Organinių medžiagų kiekis užliejamame dirvožemyje tirtuose sluoksniuose sumažėjo nuo 86,8 % 6 - ame iki 13,9 % 8 - ame sluoksnyje. Organinių medžiagų kiekis sausame dirvožemyje buvo daug mažesnis ir sumažėjo nuo 35,5 % iki 6,9 % atitinkamai. Taip pat pateikiamos šiuose sluoksniuose nustatytos radionuklidų aktyvumo koncentracijos (žr. 9 - 11 lenteles).

9 lentelė. Sauso dirvožemio kolonėlės 6 - 8 sluoksnių fizikiniai ir cheminiai parametrai.

Gylis	6-as sluoksnis	7-as sluoksnis	8-as sluoksnis
pH (H ₂ O)	3,91	4,21	4,43
Organinių medžiagų kiekis, %	35,5	16,3	6,9
^{239,240} Pu, Bq/kg	1,47	4,85	1,98
¹³⁷ Cs, Bq/kg	66,6	66,0	28,0

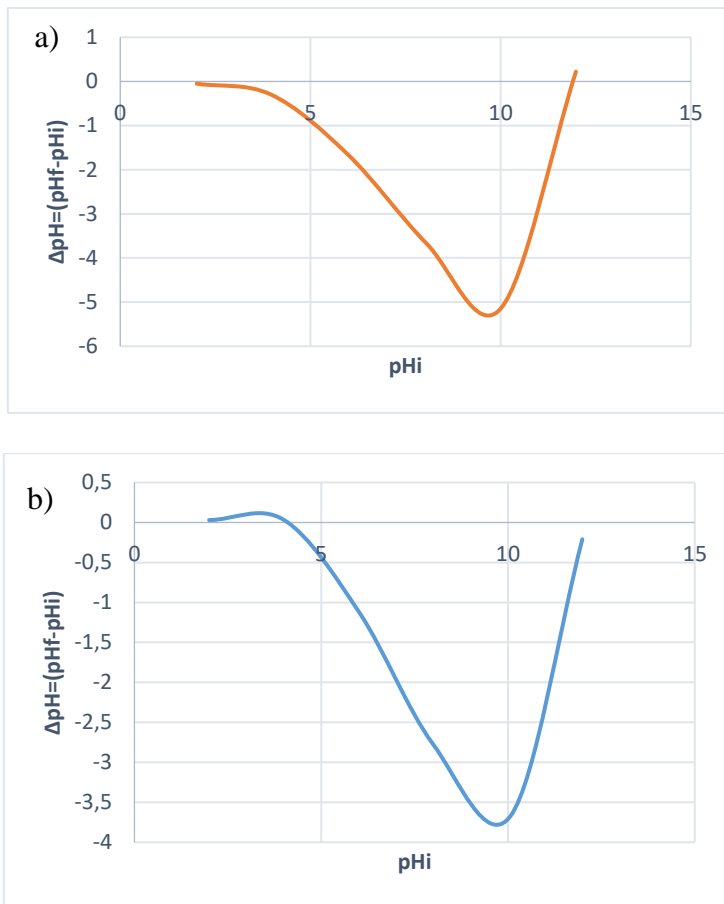
10 lentelė. Užliejamo dirvožemio kolonėlės 6 - 8 sluoksnių fizikiniai ir cheminiai parametrai.

Gylis	6-as sluoksnis	7-as sluoksnis	8-as sluoksnis
pH (H ₂ O)	4,28	4,19	3,94
Organinių medžiagų kiekis, %	86,8	69,1	13,9
^{239,240} Pu, Bq/kg	0,89	0,84	0,64
¹³⁷ Cs, Bq/kg	18,6	18,0	18,7

Kaip parodyta 9 - 11 lentelėse, radionuklidų aktyvumo koncentracijos tirtuose sauso dirvožemio kolonėlės sluoksniuose yra beveik dvigubai didesnės nei užliejamo dirvožemio. Organinių medžiagų irimas užliejamame dirvožemyje dėl biologinio aktyvumo taip pat labai svarbus tiriant Pu izotopų ir ¹³⁷Cs elgesį. Taigi yra žinoma, kad aerobinėmis sąlygomis esančių metalų sorbcija užliejamose mineralotrofinėse durpėse yra labai greita dėl didelio organinių medžiagų kiekio [200]. Užmirkus dirvožemiui gali susidaryti redukuojanti aplinka. Šis veiksnys didelę įtaką daro sezoniskai užliejamam (arba pelkės) dirvožemiui, nes čia užliejimo metu sukeliama oksidacijos-redukcijos, tirpimo-nusodinimo ir adsorbcijos-desorbcijos

procesai [191]. Pasak Lucey (2004) [136], norint apibūdinti mechanizmą, kontroliuojantį metalų apykaitą ekosistemoje, reikia žinoti apie teršalų tirpumą ir pasiskirstymą tiriamojame sistemoje. Metalų pasiskirstymą nurodo cheminė radionuklido forma, tačiau tirpumas apibūdinamas kaip teršalų pasiskirstymas tarp visų sistemos komponentų. Užliejamame dirvožemyje tai apima pavasario potvynio vandens storumę ir dirvožemį. Svarbiausia, kad sudėtingoje natūralioje aplinkoje radionuklidų pasiskirstymas ir tirpumas yra susiję vienas su kitu, tačiau skirtingais parametrais. Daugelio sistemos teršalų tirpumas priklauso nuo laiko, pavyzdžiui, dienos ar sezono skirtumų.

Bedugnio ežero užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlių eksperimentinės nulinio krūvio taško kreivės (pH_i nuo ΔpH priklausomybės), gautos taikant druskos pridėjimo metodiką [146], pateiktos 15 pav.

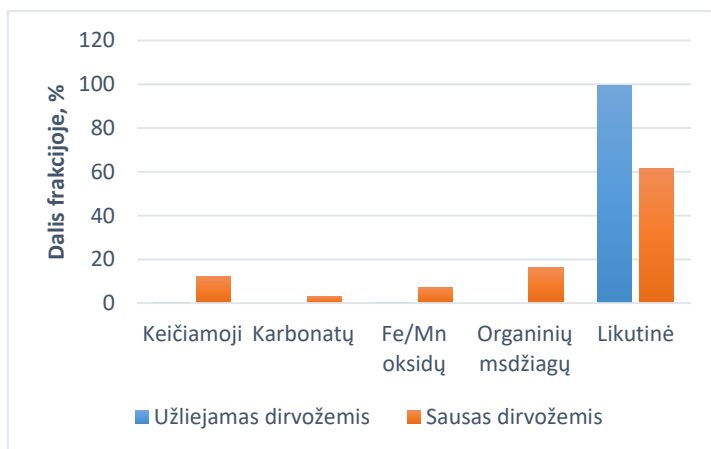


15 pav. Nulinio krūvio taško vertinimo kreivės sausame (a) ir užliejamame (b) dirvožemiuose.

Mažėjant tirpalo pH, neigiamo krūvio laipsnis didėja dėl H^+ deprotonizacijos arba analitės atsiskyrimo nuo sorbento funkcinių grupių. Atitinkamai dirvožemio dalelės gali turėti teigiamą paviršiaus krūvį esant tirpalo $pH < pH_{PZC}$ ir savo ruožtu neigiamą esant $pH > pH_{PZC}$. Taigi sauso dirvožemio nulinio krūvio taškas (pH_{PZC}) yra 11,8 (15 pav. (a)), o užliejamo dirvožemio 4,01 (15 pav. (b)). Tai reiškia, kad sauso dirvožemio bandinys turi teigiamą paviršiaus krūvį, o užliejamas dirvožemis neigiamą. Vadinasi, sausame dirvožemyje vyksta neigiamą paviršiaus krūvio ženklą turinčių junginių arba tirpale esančių laisvų katijonų sorbcija, o užliejamame dirvožemyje vyksta vandenilio jonų deprotonizacija, kuri didina paviršiaus neigiamo krūvio laipsnį ir taip pritraukia teigiamą paviršiaus krūvį turinčius junginius.

3.4.2. ^{137}Cs koncentracijų pasiskirstymas užliejamo ir sauso dirvožemio geocheminių formų frakcijose

^{137}Cs koncentracijų pasiskirstymo, užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlių šešto - aštunto sluoksnių (6 - 8 cm), ekstraktuose (dalis frakcijoje, %) duomenys pateikti 16 pav. (tik 6 sluoksnis) ir 11 lentelė.



16 pav. Šešto, užliejamo ir sauso dirvožemio kolonėlių sluoksnių ^{137}Cs koncentracijų pasiskirstymas (dalis frakcijose, %) geocheminių formų frakcijose.

6-ame užliejamo dirvožemio kolonėlės sluoksnyje didžiausia ^{137}Cs koncentracija (99,3 %) buvo nustatyta likutinės frakcijos dalyje (16 pav.). Kitos radiocezio geocheminės frakcijos dirvožemio kolonėlėje buvo labai

mažos (16 pav.), visų jų dydis neviršijo 0,5 % (11 lentelė). Tą patį radiocezio frakcijų pasiskirstymą galima lengvai pastebėti 7 - amė ir 8 - amė užliejamo dirvožemio kolonėlės sluoksniuose (11 lentelė). Toki ^{137}Cs koncentracijos pasiskirstymą užliejamame dirvožemyje galėjo nulemti dirvožemio sorbuojančių komponentų neigiamas paviršiaus krūvis, šiuo atveju greičiausiai molio mineralai. Vadinasi užliejamame dirvožemyje Cs^+ sorbciją lemiantis veiksnys yra negrįžtama Cs^+ sorbcija į molio daleles, kurią nulemia neigiamas paviršiaus krūvis ir stiprėjanti elektrostatinė sąveika tarp molio dalelių ir analitės, nepaisant didelio organinių medžiagų kiekio šiuose dirvožemio sluoksniuose.

Sausame dirvožemyje didžiausia ^{137}Cs koncentracija buvo nustatyta šešto - aštunto sluoksnių likutinėje frakcijoje ($61,3 \pm 2,1$; $71,3 \pm 0,4$; $69,9 \pm 4,2$ % atitinkamai) dėl molio medžiagų buvimo šiuose sluoksniuose. Dirvožemyje molio mineralai, ypač illitas, gali efektyviai adsorbuoti ^{137}Cs [161], tačiau jeigu yra organinių medžiagų jo adsorbcija ant molio mineralų sumažėja [201]. Todėl sauso dirvožemio 6 - 8-ame sluoksniuose ^{137}Cs koncentracija buvo kur kas mažesnė likutinės frakcijos dalyje nei užliejamame dirvožemyje. Žinoma, kad molio mineralai selektyviai adsorbuoja Cs^+ ir kitus konkuruojančius vienvalečius ir divalečius katijonus (Na^+ , K^+ , Rb^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} ir kt.) ir žinoma, kad dirvožemyje, kuriame yra daug organinių medžiagų cezio sorbcija yra grįžtamasis procesas. Molyje esant dideliame organinių medžiagų kiekiui, sumažėja jonų mainų talpa, o tai rodo, kad organinių medžiagų buvimas aplink molio daleles padidina cezio išsiskyrimą į dirvožemio tirpalą [55, 69]. Taip pat žinoma, kad rūgščiame dirvožemyje (pH 3 - 5) ^{137}Cs sorbcija yra maža visų tipų dirvožemiuose [55], todėl cezio judrumas, tirpumas ir biologinis prieinamumas didėja mažėjant dirvožemio pH, kas matosi ir sauso dirvožemio atveju. Šiuose sauso dirvožemio sluoksniuose (6 - 8 sluoksniai) buvo nustatytos santykinai didelės ^{137}Cs koncentracijos keičiamojoje ($12,2 \pm 1,6$; $10,1 \pm 1,6$; $10,7 \pm 1,5$ %) ir organinių medžiagų ($16,4 \pm 1,7$; $8,4 \pm 1,4$; $11,2 \pm 1$ %) frakcijose, kas rodo padidėjusią tirpią ^{137}Cs koncentracijos dalį ir padidėjusią jo judrumo galimybę dirvožemyje dėl organinių medžiagų, kurios trukdo Cs^+ sorbcijai į molio daleles [201]. Sausame dirvožemyje cezio sorbciją lemiantis veiksnys nėra sorbcija į molio daleles dėl teigiamo paviršiaus krūvio ir didelio organinių medžiagų kiekio (35,5 - 6,9 % atitinkamai) šiuose sluoksniuose, nes dirvožemyje, kuriame yra daug organinių medžiagų ^{137}Cs adsorbcija yra grįžtamasis procesas ir Cs^+ gali būti remobilizuotas į dirvožemio tirpalą [202]. Dirvožemio sluoksniuose didėjantis pH rodo didėjančią teigiamą dirvožemio dalelių krūvį, tai reiškia kad Cs^+ sorbcija į dirvožemio daleles nevyksta, o dėl didelio organinių

medžiagų kiekio šiuose sluoksniuose Cs⁺ patenka į dirvožemio tirpalą. Šiek tiek mažesnis radiocezio kiekis buvo susijęs su oksidais (7,1 ± 0,01; 5,1 ± 2,2; 3,6 ± 1,0 %) ir karbonatais (3,0 ± 0,1; 5,2 ± 1,3; 4,6 ± 0,8 %) atitinkamai. Yra žinoma, kad Cs⁺ sorbcija geležies oksiduose yra nereikšminga [203]. Taigi sausame dirvožemyje radiocezio sorbciją lemiantis veiksnys yra su gyliu mažėjantis dirvožemio pH ir didėjantis teigiamo laipsnio paviršiaus krūvis.

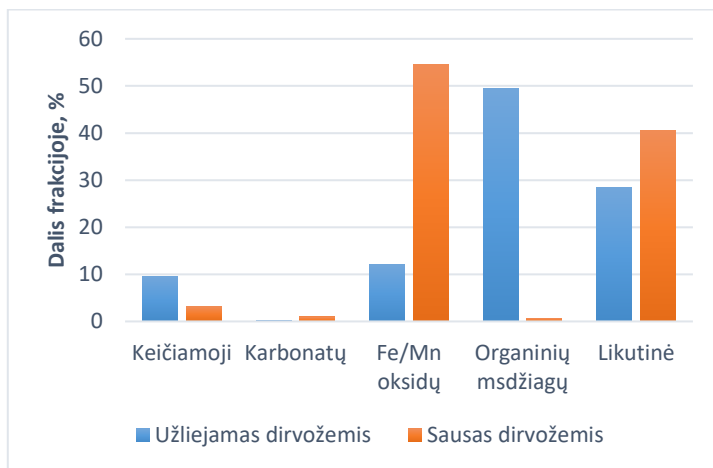
11 lentelė. ¹³⁷Cs koncentracijų pasiskirstymas sauso ir užliejamo dirvožemių šešto - aštunto kolonėlių sluoksnių geocheminių formų frakcijose, (dalis frakcijoje, %) (MAR - mažiau aptikimo ribos) (1 - keičiamoji; 2 - karbonatinė; 3 - Fe/Mn oksidų; 4 - organinių medžiagų; 5 - likutinė, frakcijos.).

	Užliejamo dirvožemio sluoksniai			Sauso dirvožemio sluoksniai		
	6-as	7-as	8-as	6-as	7-as	8-as
1	0,4±0,1	0,4±0,1	0,4±0,1	12,2±1,6	10,1±1,6	10,7±1,5
2	MAR	MAR	MAR	3,0±0,1	5,2±1,3	4,6±0,8
3	0,3±0,1	0,3±0,1	0,4±0,1	7,1±0,01	5,1±2,2	3,6±1,0
4	MAR	0,1±0,01	0,7±0,1	16,4±1,7	8,3±1,4	11,2±1,7
5	99,3±4,3	99,2±4,0	98,5±4,2	61,3±2,1	71,3±0,4	69,9±4,2

3.4.3. ^{239,240}Pu koncentracijų pasiskirstymas užliejamo ir sauso dirvožemio geocheminių formų frakcijose

Stipriai sorbuojami teršalai, tokie kaip Pu izotopai, gali migruoti kaip ištirpusi vandeninė medžiaga, kuri gali sorbuotis į mobilius koloidus požeminiame vandenyje, arba tapti nejudrūs, prisitvirtinę prie vyraujančios uolienos ar dirvožemio dalelių [204, 205]. Dirvožemio aplinkoje sudėtingi junginiai atsiranda sąveikaujant Pu izotopams su mineralų paviršiais, koloidinėmis medžiagomis ir kompleksuojančiais ligandais.

^{239,240}Pu koncentracijos pasiskirstymo duomenys tiriamųjų užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlių šešto - aštunto sluoksnių ekstraktų (dalis frakcijoje, %) geocheminėse formose parodyti 17 pav. (tik 6 sluoksnis) ir 12 lentelėje.



17 pav. ^{239,240}Pu koncentracijų pasiskirstymas šešto užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlės sluoksnių geocheminių formų frakcijose (dalis frakcijoje, %).

12 lentelė. ^{239,240}Pu koncentracijų pasiskirstymas šeštame - aštuntame sauso ir užliejamo dirvožemių kolonėlių sluoksnių geocheminėse formose (dalis frakcijoje, %) (1 - keičiamoji; 2 - karbonatinė; 3 - Fe/Mn oksidų; 4 - organinių medžiagų; 5 - likutinė, frakcijos.).

	Užliejamo dirvožemio sluoksniai			Sauso dirvožemio sluoksniai		
	6-as	7-as	8-as	6-as	7-as	8-as
1	9,6±2,2	13,9±3,7	10,3±2,3	3,2±0,7	4,8±0,1	5,1±1,1
2	0,3±0,09	1,0±0,3	0,3±0,7	1,0±0,1	2,7±0,7	1,4±0,3
3	12,1±2,4	15,9±4,1	13,4±3,0	54,5±4,5	49,1±3,3	45,1±6,7
4	49,5±3,7	53,4±5,5	52,2±11,8	0,7±0,2	1,9±0,5	9,4±0,9
5	28,5±4,8	15,8±4,5	23,8±3,0	40,6±7,6	41,5±5,8	39,0±6,3

Kai Pu (IV) stabilizuojamas natūraliai atsiranda ligandai, tokie kaip humuso ir fulvo rūgštys, kurios jį prisijungia ir taip jis gali likti tirpioje formoje arba tapti nejudrus [206]. Organinės medžiagos stipriai įtakoja Pu izotopų elgesį natūraliose sistemose. Žinoma, kad dėl dirvožemyje vykstančio ciklo užliejimo metu plutonis patenka į vandens koloną [207]. Iš pradžių netirpi PuO₂(IV) forma gali būti susidariusiose nuosėdų dalelėse. Mikroorganizmai turi galimybę pakeisti PuO₂(IV) formos tirpumą, stabilumą ir sorbcijos procesus aplinkoje. Mikroorganizmai gali tiesiogiai ar netiesiogiai paveikti Pu. Pu (VI) sorbciją sąlygoja jo redukcija į Pu (IV) bakterijų biomaseje, kuris būna susijungęs su fosfatų grupėmis ląstelės paviršiuje [208]. Buvo įrodyta, kad šiek tiek padidėjęs mikrobu aktyvumas

oksiduoja Pu (VI) iki Pu (IV). Taip pat buvo įrodyta, kad mikrobai desorbuoja Pu iš organinių rūgščių [209]. Pu (V) sorbcijos greitis yra mažas lyginant su Pu (IV), dėl molio paviršiaus krūvio vyksta Pu (V) redukcija į Pu (IV) [210 - 112]. Šeštame - aštuntame užliejamo dirvožemio kolonėlės sluoksniuose (12 lentelė) didžioji dalis $^{239,240}\text{Pu}$ ($49,5 \pm 3,7$; $53,4 \pm 5,5$; $52,2 \pm 11,8$ % atitinkamai) buvo nustatyta organinių medžiagų frakcijoje, kas rodo, kad šiame dirvožemyje plutonis sudaro tirpius kompleksinius junginius su mažos molekulinės masės organinėmis rūgštimis ir su tirpiomis fulvo ir humino rūgštimis egzistuojančiomis esant tiriamojo dirvožemio pH. Tokių kompleksinių junginių susidarymą gali nulemti labai didelis Pu afinitetas organinėms medžiagoms ir didelis jų kiekis (86,8; 69,1; 13,9 %) šiuose sluoksniuose. Tirpių Pu junginių šiame dirvožemyje patvirtina gana didelė keičiamosios frakcijos dalis ($9,6 \pm 2,2$ % iki $13,9 \pm 3,7$ $10,3 \pm 2,3$ %). Todėl gana didelė plutonio dalis yra judri užliejamo dirvožemio sąlygomis. Santykinai maža $^{239,240}\text{Pu}$ koncentracijos dalis buvo nustatyta tiriamųjų sluoksnių likutinėje ($28,5 \pm 4,8$; $15,8 \pm 4,5$; $23,8 \pm 3,0$ %) ir Fe/Mn oksidų frakcijose ($12,1 \pm 2,4$; $15,9 \pm 4,5$; $13,4 \pm 3,0$ %), kas parodo, kad sorbcija į dirvožemio kristalinę gardelę ir Fe ir Mn oksidus hidroksidus nėra dominuojantis veiksnys.

Svarbu žinoti kaip greitai Pu prisijungs prie neorganinių koloidų, taip pat svarbu žinoti kaip lengvai jis desorbuosis. Pu desorbcijos greitis kontroliuoja jo pernašą. Vis dėlto procesą iš esmės apunkina daugiakomponentinė natūralios aplinkos prigimtis. Dirvožemio pH, joninė jėga, organinių medžiagų kiekis, uolienu tipas ir metalo oksidacijos laipsnio pasikeitimas turės įtakos jo desorbcijos eigai [213]. Priklausomai nuo koloidų dydžio ir krūvio, koloidai gali judėti lėčiau arba greičiau nei vidutinis požeminio vandens srautas. Tokiu būdu galbūt sulėtinamas arba pagreitinamas plutonio koloidų pernešimas. Neorganiniai koloidai gaminasi dėl kintamo plutonio oksidacijos laipsnio ir dirvožemio mineralinių pokyčių susijusių su uolienos amžiumi. Neorganiniai koloidai taip pat gali būti resuspenduojami tirpale dėl kintamos vandens sudėties ir požeminio vandens tekėjimo pokyčių. Sorbcijos greitis ir stiprumas priklauso nuo sorbento pH, joninės jėgos, mineralinės sudėties ir nuo nulinio krūvio taško. Didėjant pH, mineraliniai paviršiai deprotonizuojami ir tampa labiau neigiamai įkrauti, o tai padidina teigiamai įkrautų Pu tirpių formų sorbciją. Priešingai, mažas Pu sorbavimas pastebimas esant šarminiam pH, kai paviršius tampa teigiamai įkrautas [85]. Neorganinių koloidų stabilumą lemia cheminė vandens sudėtis. Esant stabiliems natūraliems koloidams, koloidas palengvina Pu pernešimą natūralioje aplinkoje, kuri reguliuoja stiprus Pu afinitetas koloido paviršiui ir reakcijos grįžtamumas [214 - 215].

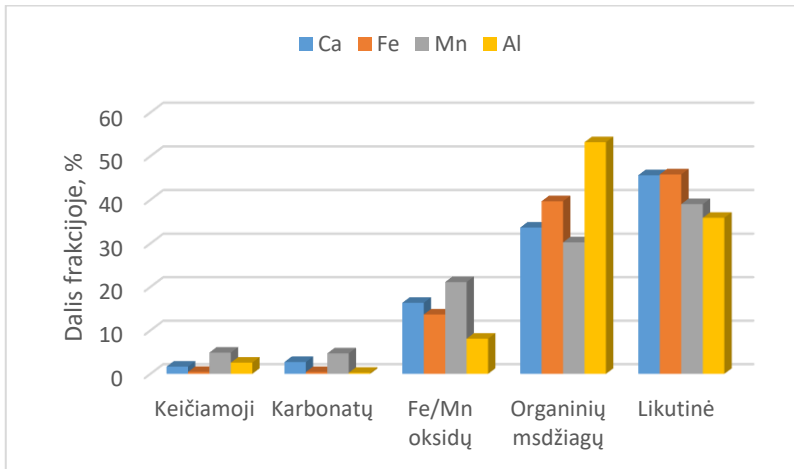
Priešingai, 6 - 8 - amė sauso dirvožemio kolonėlių sluoksniuose (17 pav. ir 14 lentelė) oksidų frakcijoje buvo nustatyta didžiausia ^{239,240}Pu koncentracija ($54,5 \pm 4,5$; $49,1 \pm 3,3$; $45,1 \pm 6,7$ %) atitinkamai, tai rodo, kad labai didelę įtaką plutonio sorbcijai daro dirvožemyje esantys Fe ir Mn (hidr)oksidai, jie greičiausiai šiame dirvožemyje yra dominuojantis sorbcijos veiksnys. Nors Pu jonus sorbuoja visi mineralai, paprastai redoksui jautrūs mineralai (pvz., mangano ir geležies oksidai) jį sorbuoja greičiau ir stipriau nei redoksui nejautrūs mineralai (pvz., kvarcas, gipsas ir molis) [213]. Taip gali būti dėl santykinai mažo organinių medžiagų kiekio (35,5; 16,3; 6,9 %) 6 - 8 cm gylyje. Mažesnės ^{239,240}Pu koncentracijos buvo fiksuotos likutinėje frakcijoje ($40,6 \pm 7,6$; $41,5 \pm 5,8$; $39,0 \pm 6,3$ %) atitinkamai ir tai yra kur kas daugiau nei užliejamame dirvožemyje. Šeštame-aštuntame sauso dirvožemio kolonėlės sluoksniuose mažos ^{239,240}Pu koncentracijos buvo nustatytos keičiamojame frakcijoje ($3,2 \pm 0,7$; $4,8 \pm 0,1$; $5,1 \pm 1,1$ %) ir organinių medžiagų frakcijose ($0,7 \pm 0,2$; $1,9 \pm 0,5$; $9,4 \pm 0,9$ %), kas rodo, kad sausame dirvožemyje esanti plutonio cheminė forma nesudaro tirpių junginių su sorbuojančiais dirvožemio sandais dėl dirvožemio rūgštinio pH ir teigiamo paviršiaus krūvio. Šiame dirvožemyje plutonio sorbciją lemiantis veiksnys yra mažai tirpių junginių susidarymas su Fe ir Mn oksidais bei hidroksoidais.

Taigi, užliejamo dirvožemio mėginyje, potvynio metu esant dideliame organinių medžiagų kiekiui ^{239,240}Pu gali būti mobilioje formoje (skystojoje fazėje), kai Pu sąveikauja su mobiliais kompleksuojančiais ligandais. Pu gali sąveikauti su neorganiniais mineralais (nejudančiame dirvožemyje ir vyraujančioje uolienoje) ir organiniais junginiais (judrūs koloidai) taip padidindamas savo judrumą dirvožemyje [205, 214]. Užliejamo dirvožemio atveju abiejų radionuklidų migracija yra įmanoma ne tik žemyn, bet ir aukštyr iki dirvožemio paviršiaus, esančio virš vandens lygio, kur radionuklidų koncentracija yra maža. Sausame dirvožemyje migracija į viršų yra neįmanoma. Tačiau abiejuose dirvožemiuose oksidacijos-redukcijos sąlygų susidarymas vyksta dėl bakterijų skaidančių organines medžiagas.

Analizuojant plutonio izotopų pasiskirstymą sauso ir užliejamo dirvožemio kolonėlėse buvo nuspręsta patikrinti konkuruojančių jonų įtaką.

3.4.4. Stabilių elementų koncentracijų pasiskirstymas geocheminėse užliejamo ir sauso dirvožemių kolonėlių formose

Stabilių elementų (Ca, Fe, Mn, Al) koncentracijų pasiskirstymas 6 - 8 sauso dirvožemio kolonėlės sluoksnių geocheminėse formose parodytas 18 pav. (šeštas sluoksniu) ir 13 lentelėje.

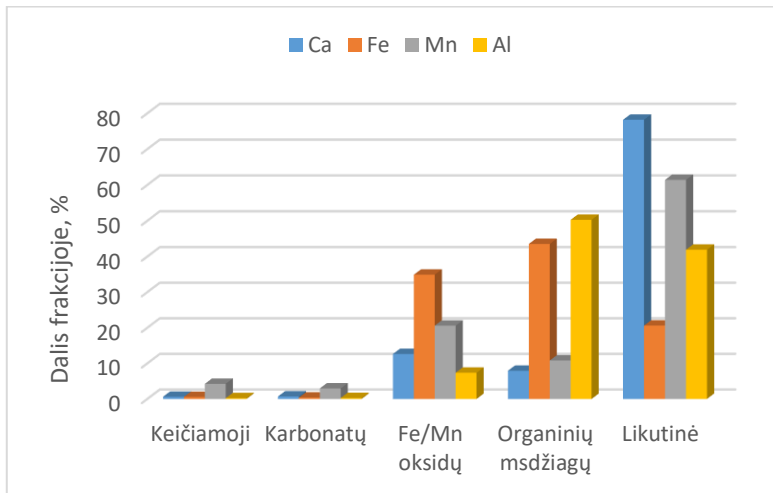


18 pav. Stabilių elementų (Ca, Fe, Mn, Al) koncentracijų pasiskirstymas (6 - amame sluoksnyje) sauso dirvožemio kolonėlės geocheminėse formose (dalis frakcijoje, %).

Iš stabilių elementų: geocheminių formų frakcijų pasiskirstymo užliejamame ir sausame dirvožemiuose paaiškėja, kad didžiausia koncentracija nustatyta likutinėje frakcijoje, mažiau organinių medžiagų ir Fe/Mn oksidų frakcijose. Yra žinoma, kad esant oksiduojančioms sąlygoms, susidaro judrūs Fe (II) kompleksai su humuso rūgštimis, inicijuojantys dalinę organomineralinių plėvelių susidarymo galimybę, kurios susidaro iš geležies turinčių amorfinių hidrokksidų ir pagrindinių dirvožemio metalų (Fe, Al, Ca) [190], kurie lengvai gali pernešti Pu.

Šešto sauso dirvožemio kolonėlės sluoksnio stabilių elementų (Ca, Fe, Mn, Al) pasiskirstymas geocheminėse formose rodo, kad nei vienas iš elementų nesielgia panašiai kaip $^{239,240}\text{Pu}$. Vadinasi plutonis neturi stabilaus elemento atitikmens dirvožemyje. Dauguma tirtų elementų sauso dirvožemio kolonėlėje yra susikaupę organinių medžiagų ir likutinėje frakcijose (18 pav.). O $^{239,240}\text{Pu}$ daugiausia nustatyta Fe/Mn oksidų ir likutinėje frakcijose (12 lentelė). Nustatytos nepaprastai mažos Fe ir Mn koncentracijos keičiamojame ir karbonatinėje frakcijose. Septintame sluoksnyje likutinėje frakcijoje susikaupė daugiausia Ca (48,3 %), Mn (43,7 %) ir Fe (40,9 %) (13 lentelė), priešingai nei $^{239,240}\text{Pu}$. Tą patį galima pasakyti ir apie aštuntąjį sluoksnį. Kas gali reikšti, kad sausame dirvožemyje Ca, Fe ir Mn gali konkuruoti dėl sorbcijos vietos su plutoniu šiame dirvožemyje. Nes sausame dirvožemyje, kur nustatytos santykinai didelės plutonio koncentracijos likutinėje frakcijoje ir labai mažos organinių medžiagų frakcijoje, tai šių stabilių elementų pasiskirstymas rodo, kad šie

elementai užima plutonio vietą organinių medžiagų frakcijoje. Al, skirtingai nei kitų elementų, didžiausia koncentracija nustatyta organinių medžiagų (~53,2 %) ir likutinėje (~35,9 %) frakcijose. Nemaža Al koncentracija (53,0 - 33,7%) dirvožemio septintojo-aštuntojo dirvožemio sluoksniuose patvirtina molio buvimą mėginyje.



19 pav. Stabilių elementų pasiskirstymas šešto užliejamo dirvožemio kolonėlės sluoksniuose geocheminėse formose (dalis frakcijoje, %).

13 lentelė. Stabilių elementų (Ca, Fe, Mn, Al) koncentracijų pasiskirstymas 6-8 sauso dirvožemio kolonėlės sluoksnių geocheminėse formose (dalis frakcijoje,%) (1 - keičiamoji; 2 - karbonatinė; 3 - Fe/Mn oksidų; 4 - organinių medžiagų; 5 - likutinė, frakcijos.).

	Ca			Fe			Mn			Al		
	6	7	8	6	7	8	6	7	8	6	7	8
1	1,7	3,2	0,6	0,5	0,8	0,1	4,9	5,0	1,9	2,6	0,7	0,2
2	2,7	1,5	3,0	0,5	0,4	0,4	4,7	3,4	5,5	0,2	0,1	0,3
3	16,4	16,9	26,8	14,0	21,7	28,8	21,1	19,6	21,3	8,1	5,7	13,1
4	33,6	30,1	25,5	39,0	36,2	31,5	30,2	28,4	27,3	53,2	53,0	52,7
5	45,6	48,3	44,1	46,0	40,9	39,2	39,1	43,6	41,0	35,9	40,5	33,7

Užliejamo dirvožemio šeštame kolonėlės sluoksnyje didžioji dalis stabilių elementų (Ca, Fe, Mn, Al) yra susikaupusi likutinėje, organinių medžiagų ir Fe/Mn oksidų frakcijose (19 pav.). Tik Fe pasiskirstymas yra panašus į $^{239,240}\text{Pu}$ (organinių medžiagų frakcija > Fe/Mn oksidų frakcija > likutinė frakcija) tai reiškia, kad užliejamame dirvožemyje plutonis elgiasi panašiai kaip ir geležis. Skaitmeniniai duomenys apie tų elementų geochemines formas 6 - 8 užliejamo dirvožemio kolonėlės sluoksniuose pateikti 14 lentelėje.

Užliejamame dirvožemyje 6 - 8 sluoksniuose Ca ir Mn koncentracijos organinių medžiagų frakcijoje yra mažos (7,9; 3,1; 4,7 ir 10,8; 5,7; 10,8 % atitinkamai), o plutonio šio dirvožemio sluoksniuose koncentracijos yra santykinai didelės (49,5; 53,4; 52,2 % atitinkamai). Atitinkamai sauso dirvožemio šiuose sluoksniuose nustatytos santykinai didelės Ca (33,6; 30,1; 25,5 %), Mn (30,2; 28,4; 27,3 %) ir Fe (39,0; 36,2; 31,5%) koncentracijos organinių medžiagų frakcijoje, o plutonio mažos (0,7; 1,9; 9,4 %). Todėl galima teigti, kad plutonis konkuruoja dėl sorbcijos vietos su Ca ir Mn šiuose sauso dirvožemio sluoksniuose.

Apibendrinant 6 - 8 sluoksnių užliejamo dirvožemio kolonėlės rezultatus, galima sakyti, kad su gyliu daugėja tirpių Pu junginių. Užliejamame dirvožemyje matome visiškai kitokį radionuklidų ir stabilių elementų pasiskirstymą geocheminėse formose nei sausame dirvožemyje. Užliejamame dirvožemyje didžioji dalis $^{239,240}\text{Pu}$ jonų koncentruota organinių medžiagų ir likutinėje frakcijose. Taip pat reikšminga dalis $^{239,240}\text{Pu}$ nustatyta keičiamojame frakcijos dalyje (9,6 - 13,9 %), o tai patvirtina padidėjusį radionuklidų tirpumą/judrumą šiame dirvožemyje. Užliejamame dirvožemyje 99 % $^{137}\text{Cs}^+$ koncentracijos nustatyta likutinėje frakcijoje. Nereikšminga dalis Ca, Fe ir Al koncentracijos, susikaupusi karbonatinėje frakcijoje, o tai būdinga rūgštiniais dirvožemiams. Ca^{2+} koncentracija, nustatyta Fe/Mn oksidų frakcijoje, yra mažesnė tirtuose užliejamo dirvožemio sluoksniuose, lyginant su sauso dirvožemio tiriamaisiais sluoksniais, o tai gali rodyti jonų konkurenciją dėl sorbcijos vietos.

14 lentelė. Stabilių elementų (Ca, Fe, Mn, Al) koncentracijų pasiskirstymas 6-8 užliejamo dirvožemio kolonėlės sluoksnių geocheminėse formose (dalis frakcijoje,%) (1 - keičiamoji; 2 - karbonatinė; 3 - Fe/Mn oksidų; 4 - organinių medžiagų; 5 - likutinė, frakcijos.).

	Ca			Fe			Mn			Al		
	6	7	8	6	7	8	6	7	8	6	7	8
1	0,6	3,6	2,1	0,5	0,8	2,7	4,2	7,7	5,1	0,2	0,3	0,1
2	0,7	2,6	2,8	0,5	0,4	0,3	2,9	5,6	4,7	0,2	0,3	0,4
3	12,6	15,3	13,9	33,0	36,2	32,2	20,6	21,8	20,8	7,4	7,2	7,2
4	7,9	3,1	4,7	43,0	40,9	42,6	10,8	5,7	10,8	50,3	52,5	51,9
5	78,2	75,4	76,5	21,0	21,7	22,2	61,5	59,2	58,6	41,9	39,7	40,4

Skaitmeniniai duomenys apie $^{137}\text{Cs}^+$ ir $^{239,240}\text{Pu}$ geocheminių formų frakcijų pasiskirstymą 6-8 sauso ir užliejamo dirvožemių sluoksniuose, parodyti 11 - 12 lentelėse, leidžia daryti išvadas apie sorbcijos panašumus ir skirtumus. Nesunku pastebėti, kad $^{137}\text{Cs}^+$ elgsena labai skiriasi abiejų dirvožemio kolonėlių sluoksniuose. Taigi sauso dirvožemio kolonėlės sluoksniuose didelės $^{137}\text{Cs}^+$ keičiamų frakcijų vertės svyruoja nuo 10,1 iki 12,2 % ir atitinkamai rodo didelę tirpią radionuklido dalį ir didelį jos mobilumą dirvožemyje. Tai patvirtina nustatytas dirvožemio pH_{PZC} (~11,8), kuris rodo, kad sauso dirvožemio dalelių paviršius yra pakrautas teigiamais jonais, o tai reiškia, kad katijonų sorbcija dėl elektrinių jėgų nevyksta.

Priešingai, $^{137}\text{Cs}^+$ keičiamos frakcijos užliejamo dirvožemio kolonėlės sluoksniuose yra labai mažos. Tuo pačiu metu labai didelės $^{137}\text{Cs}^+$ koncentracijos nustatytos frakcijose, susijusios su dirvožemio matrica (~99,3 %) rodo, kad dirvožemyje yra medžiagų, turinčių labai didelę adsorbiciją, o tai gali būti siejama su nustatytu $\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Taip pat dirvožemio pH (šeštas ir septintas sluoksniai) yra didesnis nei pH_{PZC} , o tai rodo, kad dirvožemio dalelių paviršiuje yra neigiamas krūvis, skatinantis katijonų sorbciją.

$^{137}\text{Cs}^+$ migracija sausame dirvožemyje esant molio mineralų yra ribota. Nepaisant to, kaip matyti iš 14 pav. didžiausia radiocezio koncentracija yra pastebima giliau, lyginant su plutonio smaile. Bet šiuo atveju tai gali būti susiję ne su didesniu radiocezio mobilumu, bet su molio medžiagų priemaišų pasiskirstymu dirvožemio gylyje. Jei dirvožemyje yra molio mineralų, kurie stipriai adsorbuoja radiocezi, tai jo pasiskirstymas pagal gylį gali fiksuotis ir mažai kisti (cezis tampa labai mažai judrus). Tada ceziu praturtinto sluoksnio gilėjimas gali būti siejamas tik su paviršių užklojančių nuosėdų nusėdimu iš vandens potvynio metu. Duomenys rodo, kad tiek užliejamas tiek sausas dirvožemis yra rūgštus, o tokiuose dirvožemiuose radionuklidų ir stabilijų elementų karbonatinės frakcijos yra nereikšmingos. Tirtuose sauso dirvožemio sluoksniuose taip pat buvo nustatytas didelis aliuminio kiekis likutinėje frakcijoje, kuris svyravo nuo 33,7 iki 53,0 %, kas patvirtina molio medžiagų buvimą. Tačiau sausas dirvožemis sudėtimi skiriasi nedideliu organinių medžiagų kiekiu ir drėgmės kiekiu. Todėl sutrinka medžiagų apykaitos procesai dirvožemyje. Vanduo tokiaame dirvožemyje atsiranda tik protarpiais - kritulių metu. Jei nėra atmosferos kritulių, vanduo tokiaame dirvožemyje ant dirvožemio dalelių paviršiaus yra plonos plėvelės pavidalu. Matavimo duomenys rodo, kad skaidant organines medžiagas, radiocezi šiuo atveju ne tik užfiksuojama molio medžiagos, bet jos patenka į keičiamos frakcijos dalį. Tuo pačiu metu radiocesio liekamoji dalis nepasiekia verčių, kurios būdingos užmirkusiam dirvožemiui. Šiuo atveju jis svyravo nuo

61,3 iki 71,3 % sausame dirvožemyje. Tačiau didelės $^{137}\text{Cs}^+$ keičiamos frakcijos dalys tokiuose dirvožemiuose rodo padidėjusias tolesnės migracijos galimybes. Akivaizdu, kad radiocezio migracijos galimybė atsiranda tik lyjant lietai ir vyksta tol, kol dirvožemyje yra drėgmės.

Skirtingai nuo plutonio Ca^{2+} keičiamos frakcijos dalys tiek sausame tiek užmirkusiame dirvožemyje yra mažesnės. Jos svyravo atitinkamai 0,6 - 3,2 % ir 0,6 - 3,6 % diapazone tirtuose užliejamų ir sausų dirvožemių sluoksniuose. Gana didelės Ca^{2+} likutinės frakcijos dalys abiejuose dirvožemiuose rodo, kad molis jas stipriai absorbuoja.

Apibendrinant visų trijų sluoksnių duomenis abiejuose dirvožemiuose, galima pastebėti, kad $^{137}\text{Cs}^+$ susikaupia likutinėje frakcijos dalyje sausame dirvožemyje dėl molio priemaišų. Užliejamo dirvožemio, 6 - 8 kolonėlės sluoksniuose, Ca^{2+} koncentracijos geocheminių formų frakcijose pasiskirstymas yra panašus į radiocezio (14 lentelė).

Taigi, stabilių elementų pasiskirstymo dirvožemio profilyje pagal gylį analizė įvairiose geocheminėse formose leido palyginti ir geriau suprasti cezio bei plutonio patekimo į gilesnius sluoksnius įvairiuose dirvožemiuose procesų ypatumus.

IŠVADOS

1. Pasiskirstymo koeficientas K_d plutoniui dirvožemyje yra variabilus parametras ir jo vertės kinta 3 eilių ribose, priklausomai nuo dirvožemio savybių: dalelių dydžio bei organinių medžiagų kiekio ($r = 0,98$). Sudaryta sorbcinės gebos skirtingo tipo dirvožemiuose plutoniui eilė: durpės (6597 l/kg) > molingas smėlis (3240 l/kg) > molingas priemolis (1155 l/kg) > smėlis (718 l/kg) > smulkus smėlis (208 l/kg).

2. Cs^+ sausame dirvožemyje yra mobilesnis nei užliejamame dirvožemyje dėl vyraujančio dirvožemio dalelių teigiamo paviršiaus krūvio. Cs^+ mobilumas užliejamame dirvožemyje yra ribotas, nes didžiausia jo koncentracijos dalis (99 %) gauta nejudrioje likutinėje frakcijoje dėl neigiamo dirvožemio dalelių paviršiaus krūvio ir stiprios Cs^+ sorbcijos molio mineraluose. O sausame dirvožemyje Cs^+ yra mobilesnis dėl teigiamo dirvožemio dalelių paviršiaus krūvio ir rūgštinio dirvožemio pH, kuriame nustatyta jo keičiamosios frakcijos dalis yra 10 - 12 %, o Cs^+ koncentracijos dalis likutinėje frakcijoje buvo 61 - 71 %.

3. Sausame dirvožemyje Pu yra mažiau mobilus, nes nejudrioje oksidų frakcijoje gauta didžiausia jo koncentracijos dalis (45 - 54 %) dėl dominuojančios Pu sorbcijos Fe ir Mn (hidr)oksidų turinčiais mineralais, o mažesnė dalis (23 - 40 %) gauta likutinėje frakcijoje. Užliejamame dirvožemyje Pu jonai pasižymi dideliu migracijos potencialu dėl susidarantių tirpių junginių su dirvožemio organinėmis medžiagomis, nes didžioji jo koncentracijos dalis nustatyta potencialiai judrioje frakcijoje: organinių medžiagų frakcijoje (49 - 53 %) ir gana didelė dalis keičiamosios frakcijoje (12 - 16 %).

4. Netolygus $^{238,239,240}Pu$ ir ^{137}Cs foninis pasiskirstymas potencialiai svarbiose Lietuvos vietovėse, įvertintas dar prieš pradėdant veikti kaimyninių šalių branduoliniams objektams, leido identifikuoti radionuklidų padidinto ilgalaikio kaupimosi zonas: Kuršių marių dugno nuosėdas ties Nida bei Nemuno vidurupyje ir Krokų lankos bei užliejami dirvožemiai prie Krokų lankos ir prie Plaušvarių kaimo. Atlikti matavimai gali tarnauti kaip atskaitos taškas vertinant šių branduolinių objektų lemtą aplinkos taršą ateityje bei yra svarbūs charakterizuojant dirvožemio sorbcines savybes radioaktyviųjų atliekynų barjerinių zonų atžvilgiu.

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

Straipsniai žurnaluose:

1. D. Marčiulionienė, B. Lukšienė, D. Montvydienė, O. Jefanova, J. Mažeika, R. Taraškevičius, R. Stakėnienė, R. Petrošius, E. Maceika, N. Tarasiuk, Z. Žukauskaitė, L. Kazakevičiūtė, M. Volkova. ^{137}Cs and plutonium isotopes accumulation/retention in bottom sediments and soil in Lithuania: A case study of the activity concentration of anthropogenic radionuclides and their provenance before the start of operation of the Belarusian Nuclear Power Plant (NPP). *Journal of Environmental Radioactivity* **178-179** (2017) 253-264. DOI: [10.1016/j.jenvrad.2017.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.024).

2. L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, R. Druteikienė, E. Maceika, B. Lukšienė, R. Juškėnas, V. Pakštas, Z. Žukauskaitė, R. Gvozdaitė, N. Tarasiuk. Impact of soil organic matter on Pu migration in five Lithuanian surface soils. *Journal of Environmental Radioactivity* **237** (2021) 106702. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2021.106702>.

3. L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, N. Tarasiuk, E. Maceika, R. Druteikienė, M. Konstantinova, Z. Žukauskaitė, R. Gvozdaitė, Š. Buivydas. ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ activity concentrations distribution in waterlogged and non-boggy soils of Lithuania. *Lithuanian Journal of Physics* (2021).

Pranešimai mokslinėse konferencijose:

1. L. Nedzveckienė, B. Lukšienė, S. Tautkus. „Plutonio K_d verčių palyginamasis tyrimas skirtingo tipo dirvožemiuose“ Doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencijoje 2015 m. spalio mėn. 22-23 d., Vilnius.

2. L. Nedzveckienė, B. Lukšienė, N. Tarasiuk, Z. Žukauskaitė. Comparative research of vertical migration of ^{137}Cs in the soil of flooded and upland banks of lakes. Chemistry and Chemical Technology 2016 balandžio 28-29 d, Vilnius.

3. Laima Nedzveckienė, Benedikta Lukšienė, Šarūnas Buivydas, Rasa Gvozdaitė „Vertical distribution of $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{238}Pu analytes in the soil. 59th International Conference for Students of Physics and Natural Sciences Openreadings 2016. kovo mėn. 15-18 d., Vilnius.

4. L. Nedzveckienė, B. Lukšienė. „Determination of plutonium sorption capacity in the different type of soil. Fourth international conference on

radiation and application in various fields of research 2016 gegužės 23-27 d., Niš, Serbija.

5. L. Nedzveckienė, B. Lukšienė, N. Tarasiuk. Doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencijoje su pranešimu ^{137}Cs ir Pu izotopų savitojo aktyvumo koncentracijų pasiskirstymas ežero kranto dirvožemio profiliuose, 2016 spalio mėn. 26 d., Vilnius.

6 L. Nedzveckienė, B. Lukšienė. Distribution of Cs and Pu isotopes activity concentration in the lake coast profiles of soil, fifth international conference on radiation and applications in various fields of research 2017 birželio 12-16 d., Budva.

7. L. Nedzveckienė, B. Lukšienė, N. Tarasiuk, R. Gvozdaitė. Soil as a barrier determining the radionuclide transport and availability, ENVIRA 2017, gegužės 29- birželio 2d., Vilnius.

8. L. Kazakevičiūtė, Z. Žukauskaitė, B. Lukšienė, N. Tarasiuk, R. Gvozdaitė. Doktorantų ir jaunųjų mokslininkų konferencijoje su pranešimu : ^{137}Cs ir plutonio izotopų aktyvumo pasiskirstymas įvairiose gamtinėse terpėse, 2017 spalio mėn. 25d., Vilnius.

9. E. Maceika, R. Druteikienė, L. Juodis, A. Pabedinskas, L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, R. Barisevičiūtė, Ž. Ežerinskis, J. Šapolaitė, L. Butkus, B. Lukšienė, N. Tarasiuk. Investigation of the ^{14}C , ^{137}Cs and $^{238,239,240}\text{Pu}$ radionuclide activity concentration distribution in the profiles of lake bottom sediments near Ignalina Nuclear Power Plant. International conference on radiation applications. 2021 rugsėjo 6-8d. Virtual online conference.

10. L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, E. Maceika, R. Druteikienė, Z. Žukauskaitė, N. Tarasiuk, Š. Buivydas, R. Gvozdaitė. ^{137}Cs ir $^{239,240}\text{Pu}$ aktyvumo koncentracijų pasiskirstymo sausų bei pelkėtų dirvožemių vertikaliuose profiliuose tyrimas. Lietuvos nacionalinė fizikų konferencija. 2021 rugsėjo 24d.

11. L. Kazakevičiūtė-Jakučiūnienė, E. Maceika, N. Tarasiuk, R. Dryteikienė, Z. Žukauskaitė, R. Gvozdaitė. Distribution of ^{137}Cs and $^{239,240}\text{Pu}$ physicochemical forms in waterlogged and non boggy soil Chemistry and chemical technology. Rugsėjo 27 d., Vilnius.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. UNSCEAR. Sources, Effects and Risks of Ionizing Radiation, vol. II. Annex J: Exposures and effects of the Chernobyl accident, United Nations, New York. (2000).
http://www.unscear.org/docs/publications/2000/UNSCEAR_2000_Annex-J.pdf (Accessed 8 December 2016).
2. Okoro H.K., Fatoki O.S., Adekola F.A., Ximba B.J., Snyman R.G.A. Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments. Open Access Scientific Reports. (2012) (1) DOI: 10.4172/scientificreports.181.
3. Lehto J., Vaarama K., Leskinen A. ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in Boreal forest soil and their transfer into wild mushrooms and berries. J. Environ. Radioact. 116 (2013) 124-132.
4. Kirchner G., Strebl F., Bossew P., Ehlken S., Gerzabek M.H. Vertical migration of radionuclides in undisturbed grassland soil, J. Environ. Radioact. 100 (2009) 716–720. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2008.10.010](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2008.10.010).
5. Petryaev E.P., Leinova S.L., Sokolik G.A. Composition and properties of radioactive particles detected in the southern districts of Belarus Geochem Int J, 7 (1993) 930-939.
6. Bossew P., Gastberger M., Gohla H., Hofer P., Hubmer A. Vertical distribution of radionuclides in soil of a grassland site in Chernobyl exclusion zone, J. Environ. Radioact. 73 (2004) 87–99. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2003.08.004](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2003.08.004).
7. Takahashi J., Tamura K., Suda T., Madsumura R., Onda Y. Vertical distribution and temporal changes of ^{137}Cs in soil profiles under various land uses after the Fukushima Dai-ichi Nuclear power plant accident. J. Environ. Radioact. 139 (2015) 351-361. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2014.07.004](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.07.004).
8. Matisoff G., Ketterer M.E., Rosen K., Mietelski J.W., Vitko L.F. Downward migration of Chernobyl-derived radionuclides in soil in Poland and Sweden. Appl. Geochem. 26 (2011) 105-115. DOI:[10.1016/j.apgeochem.2010.11.007](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2010.11.007).

9. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J. Colloid Interface Sci.* 277, (2004), 1-18. DOI:[10.1016/j.jcis.2004.04.005](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005).
10. Токсикология радиоактивных веществ. Журавлев В. Ф. Москва. Энергоатомиздат, (1990).
11. Butkus D., Pliopaitė Bataitienė I., Pušies (*Pinus sylvestris*) biomasės ir ^{137}Cs savitojo aktyvumo medienoje sąsajos tyrimas, *J. Environ. Eng. Landsc.* 14 (3) (2006) 135-140.
12. Kubica B., Mietelski J.W., Gołaś J., Skiba S.E., Tomankiewicz S., Gaca P., Jasińska M., Tuteja-Krysa M. *Pol. J. Environ. Stud.* 11, 5 (2002), 537-545.
13. Bundt M., Albrecht A., Froideveaux P., Blaser P., Flühler H. Impact of preferential flow on radionuclide distribution in soil. *Environ. Sci. Technol.* (2000) 34:3895–3899. DOI:<https://doi.org/10.1021/es9913636>.
14. Baeza A., Paniagua J.M., Rufo M., Barandica J., Sterling A. Dynamics of ^{90}Sr and ^{137}Cs in a soil-plant system of a Mediterranean ecosystem. *Radiochim Acta* 85: (1999) 137–141. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.1999.85.34.137>.
15. Semu E., Singh B.R., Selmer-Olsen A.R., Adsorption of mercury compounds by tropical soils II. Effect of soil: Solution ratio, ionic strength, pH, and organic matter *Water Air Soil Pollut.* 32 (1987) DOI:<https://doi.org/10.1007/BF00227678>.
16. Bunzl K., Schimmack W., Zelles L., Albers B.P. Spatial variability of the vertical migration of fallout ^{137}Cs in the soil of a pasture, and consequences for long-term predictions. *Radiat Environ Biophys* 39: (2000) 197–205. DOI:[10.1007/s004110000062](https://doi.org/10.1007/s004110000062).
17. Sanchez A.L., Smolders E., Van den Brande K., Merckx R., Wright S.M., Naylor C. Predictions of in situ solid/liquid distribution of radiocaesium in soils. *J Environ Radioact* 63: (2002) 35–472. DOI:<https://doi.org/10.1021/es990058h>.
18. Ehlken S., Kirchner G. Environmental processes affecting plant root uptake of radioactive trace elements and variability of transfer factor data: a

review. *J Environ Radioact* 58: (2002) 97–112. DOI:[10.1016/s0265-931x\(01\)00060-1](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(01)00060-1).

19. IAEA Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer in terrestrial and freshwater environments. IAEA Technical Reports Series No. 472. (2010) International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria. http://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/trs472_web.pdf. Accessed July 2021.

20. IAEA Handbook of parameter values for the prediction of radionuclide transfer to wildlife. IAEA Technical Reports Series No. 479. (2014) Vienna, Austria. <http://www-pub.iaea.org/books/IAEABooks/10514/Handbook-of-Parameter-Values-for-the-Prediction-of-Radionuclide-Transfer-to-Wildlife>. Accessed July 2021.

21. Kent D.B, Abrams R.H, Davis J.A, Coston J.A, Le D.R. Blanc Water Resour. Res., 36 (2000), p. 3401.

22. Cornell R. Adsorption of cesium on minerals: a review. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 171, (1993) 483–500. DOI:<https://doi.org/10.1007/bf02219872>.

23. Hird A.B., Rimmer D.L., Livens F.R.. Factors affecting the sorption and fixation of caesium in acid organic soil. *Eur. J. Soil Sci.* 47, (1996) 97–104.

24. Audi G., Wapstra A.H., Thibault C., Blachot J., Bersillon O. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nucl. Phys.* 729. (2003) 3-128. HAL Id: in2p3-00020241 <http://hal.in2p3.fr/in2p3-00020241>.

25. Loshchilov N., Ivanov Y., Kashparov V., Bondar P. Parameters of ⁹⁰Sr and ¹³⁷Cs migration in soils of Polissya region. All-Union Conference on Agricultural Radiology. Obninsk 4: (1990) 2–14.

26. Pronevych V.A. Dynamics of ¹³⁷Cs in Polissya soils. *Agroecol J* 4: (2013) 41–44.

27. Rosen K., Oborn I., Lonsjo H. Migration of radiocaesium in Swedish soil profiles after the Chernobyl accident, 1987–1995. *J. Environ. Radioact.* 46: (1999) 45–66. DOI:[10.1016/s0265-931x\(00\)00102-8](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00102-8).

28. Huang Y., Kaneko N., Nakamori T. Radiocaesium immobilization to leaf litter by fungi during first-year decomposition in a deciduous forest in

Fukushima. J. Environ. Radioact. 152: (2016) 28–34
DOI:[10.1016/j.jenvrad.2015.11.002](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.11.002).

29. Thiry Y., Myttenaere C. Behaviour of radiocaesium in forest multilayered soils. J. Environ. Radioact. 18: (1993) 247–257.
DOI:[https://doi.org/10.1016/0265-931X\(93\)90030-B](https://doi.org/10.1016/0265-931X(93)90030-B).

30. Mahara Y. Storage and migration of fallout strontium-90 and caesium-137 for over 40 years in the surface soil of Nagasaki. J. Environ. Qual. 22: (1993) 722–730.
DOI:<https://doi.org/10.2134/jeq1993.00472425002200040013x>.

31. Lee M.H., Lee C.W. Association of fallout-derived ^{137}Cs , ^{90}Sr and $^{239,240}\text{Pu}$ with natural organicsubstances in soils. J. Environ. Radioact. 47: (2000) 253–362.

32. Ivanov Y. Radioecological research. Lviv University Edition Centre, Lviv. УДК 504.064.2:550.3(621.039.7) (2004) p 149.

33. Kónya J., Nagy N.M., Nemes Z. The effect of mineral composition on the sorption of cesium ions on geological formations. J. Colloid. Interface. Sci. 290: (2005) 350–356.

34. Kamel N.H.M., Navratil J.D. Migration of ^{134}Cs in unsaturated soils at a site in Egypt. J. Radioanal. Nucl. Chem. 254: (2002) 421–429.

35. Schuller P., Handl J., Trumper R.E. Dependence of ^{137}Cs soil to plant transfer factor on soil parameters. Health Phys 55: (1988) 575–577.

36. Flury M., Czigany S., Chen G., Harsh J.B. Cesium migration in saturated silica sand and Hanford sediments as impacted by ionic strength J. Contam. Hydrol., 71 (2004). 111-126. DOI:[10.1016/j.jconhyd.2003.09.005](https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2003.09.005).

37. Wang X., Rabung T., Geckeis H. Effect of pH and humic acid on the adsorption of cesium onto g- Al_2O_3 J. Radioanal. Nucl. Chem., 258 (2003). 83-87. DOI:[10.1023/A:1026206108828](https://doi.org/10.1023/A:1026206108828).

38. Francis C.W., Brinkley F.S. Preferential adsorption of ^{137}Cs to micaceous minerals in contaminated freshwater sediments Nature, 260 (1976). 511-513.

39. Wang X., DongW., Li Z., Du J., Tao Z.. Sorption and desorption of radiocesium on red earth and its solid components: relative contribution and

hysteresis. *Appl. Radiat. Isot.* 52, (2000) 813–819. DOI:[10.1016/s0969-8043\(99\)00155-4](https://doi.org/10.1016/s0969-8043(99)00155-4).

40. Grutter A., Vongunten H.R., Kohler M., Rossler E. Sorption, desorption and exchange of cesium on glaciofluvial deposits. *Radiochim. Acta* 50, (1990) 177–184. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.1990.50.3.177>.

41. Chibowski S., Zygmunt J. The influence of the sorptive properties of organic soils on the migration rate of Cs-137. *J. Environ. Radioact.* 61, (2002) 213–223.

42. Hakem N.L., Mahamid I.A.I., Apps J.A., Moridis G.J. Sorption of cesium and strontium on Hanford soil. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 246 (2000). 275–278. DOI:<https://doi.org/10.1023/a:1006701902891>.

43. Bradbury M.H., Baeyens B. A generalised sorption model for the concentration dependent uptake of caesium by argillaceous rocks. *J. Contam. Hydrol.* 42, (2000) 141–163. DOI:[10.1016/S0169-7722\(99\)00094-7](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(99)00094-7).

44. Rai H., and Kawabata M. The dynamics of radio-caesium in soils and mechanism of cesium uptake into higher plants: newly elucidated mechanism of cesium Uptake into rice *Frontiers in Plant Science.* 11 (2020) 528- 542. DOI:<https://doi.org/10.3389/fpls.2020.00528>.

45. Comans R.N.J., Haller M., Depreter P. Sorption of cesium on illite: nonequilibrium behaviour and reversibility. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, (1991) 433–440. DOI:[10.1016/0016-7037\(91\)90002-M](https://doi.org/10.1016/0016-7037(91)90002-M).

46. Bostick B.C., Vairavamurthy M.A., Karthikeyan K.G., Chorover J. Cesium adsorption on clay minerals: an EXAFS spectroscopic investigation. *Environ. Sci. Technol.* 36, (2002) 2670–2676.

47. Ohnuki T., Kozai N., Adsorption behavior of radioactive cesium by non-mica minerals. *J. Nucl. Sci. Technol.* 50, (2013) 369–375. DOI:<https://doi.org/10.1080/00223131.2013.773164>.

48. Fuller A.J., Shaw S., Peacock C.L., Trivedi D., Small J.S., Abrahamse L.G., Burke I.T. Ionic strength and pH dependent multi-site sorption of Cs onto a micaceous aquifer sediment. *Appl. Geochem.* 40, (2014) 32–42. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.10.017>.

49. Okumura M., Kerisit S., Bourg I. C., Lammers L. N., Ikeda T., Sassi M., Rosso K.M., Machida M. Radiocesium interaction with clay minerals: Theory and simulation advances Post-Fukushima. *J. Environ. Radioact.* 189 (2018) 135–145. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2018.09.007>.
50. Chorover J., Choi S., Rotenberg P., Serne R.J., Rivera N., Strepka C., Thompson A., Mueller K.T. O'Day P.A. Silicon control of strontium and cesium partitioning in hydroxide-weathered sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, (2008) 2024–2047.
51. Nakao A., Thiry Y., Funakawa S., Kosaki T. Characterization of the frayed edge site of micaceous minerals in soil clays influenced by different pedogenetic conditions in Japan and northern Thailand. *Soil Sci. Plant Nutr.* 54, (2008) 479–489. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1747-0765.2008.00262.x>.
52. Comans R.N.J., Hockley D.E. Kinetics of cesium sorption on illite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, (1992) 1157–1164. DOI: [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90053-L](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90053-L).
53. Bakken L.R., Olsen R.A. Accumulation of radiocaesium in fungi. *Can. J. Microbiol.* 36: (1990) 704–710. DOI: <https://doi.org/10.1139/m90-119>.
54. Tamura T., Jacobs D.G. Structural implications in cesium sorption. *Health. Phys.* 2 (1960) 391-398.
55. Giannakopoulou F., Haidouti C., Chronopoulou A., Gasparatos D. Sorption behavior of cesium on various soils under different pH levels. *J. Hazard. Mater.* 149: (2007) 553–556. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.109>.
56. Gutierrez M., Fuentes H.R. A mechanistic modeling of montmorillonite contamination by cesium sorption *Appl. Clay Sci.*, 11 (1996), pp. 11-24. DOI: [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(96\)00006-3](https://doi.org/10.1016/0169-1317(96)00006-3).
57. Pronevych V.A. Migration of ¹³⁷Cs in forest biocenosis of Polissya. *Ecol. Environ.* 24: (2014) 145–150.
58. Livens F.R., Loveland P.J. The influence of soil properties on the environmental mobility of cesium in Cumbria. *Soil Use Manage* 4: (1988) 69–75. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1475-2743.1988.tb00739.x>.

59. Shcheglov A., Tsvetnova O., Klyashtorin A. Biogeochemical migration of technogenic radionuclides in forest ecosystems. Nauka, Moscow, (2001) 235. ISBN 5-02-022568-1.
60. Korobova E.M., Chizhikova N.P. Distribution and mobility of radiocesium in relation to the clay fraction mineralogy and soil properties in the Iput River floodplain. *Euras. Soil. Sci.* 40: (2007) 1062–1075. DOI:[10.1134/S1064229307100043](https://doi.org/10.1134/S1064229307100043).
61. Tsukada H., Hasegawa H., Hisamatsu S., Yamasaki S. Transfer of Cs and stable Cs from paddy soil to polished rice in Aomori, Japan *J. Environ. Radioact.*, 59 (2002). 351-363. DOI:[10.1016/s0265-931x\(01\)00083-2](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(01)00083-2).
62. Shenber M.A., Eriksson Å. Sorption behaviour of caesium in various soils. *J. Environ. Radioact.* 19: (1993) 41–51. DOI:[https://doi.org/10.1016/0265-931X\(93\)90057-E](https://doi.org/10.1016/0265-931X(93)90057-E).
63. Carvalho C., Anjos R.M., Mosquera B., Macario K., Veiga R. Radiocesium contamination behavior and its effect on potassium absorption in tropical or subtropical plants. *J. Environ. Radioact.* 86: (2006) 241–250.
64. Absalom J.P., Young S.D., Crout N.M.J., Sanchez A., Wright S.M., Smolders E., Nisbet A.F., Gillett A.G. Predicting the transfer of radiocaesium from organic soils to plants using soil characteristics. *J. Environ. Radioact.* 52: (2001) 31–43. DOI:[10.1016/s0265-931x\(00\)00098-9](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00098-9).
65. Pardue J.H., DeLaune R.D., Patrick W.H.Jr., Whitcomb J.H. Effect of redox potential on fixation of ^{137}Cs in lake sediment. *Health. Phys.* 57: (1989) 781–789.
66. Dion H.M., Romanek C.S., Hinton T.G., Bertsch P.M. Cesium-137 in floodplain sediments of the lower three runs creek on the DOE Savannah River site, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 264: (2005) 481–488. DOI:[10.1007/s10967-005-0741-6](https://doi.org/10.1007/s10967-005-0741-6).
67. Pietrzak-Flis Z., Radwan I., Rosiak L., Wirth E. Migration of ^{137}Cs in soils and its transfer to mushrooms and vascular plants in mixed forest. *Sci. Total. Environ.* 186: (1996) 243–250.

68. Cummings S.L., Bankert L., Garrett A.R. Jr, Regnier J.E. Cs uptake by Oat plants as related to the soil fixing capacity. *Health Phys* 171: (1969) 145–148.
69. Van Bergeijk K.E., Noordijk H., Lembrechts J., Frissel M.J. Influence of soil pH, soil type and soil organic matter content on soil-to-plant transfer of radiocesium and strontium as analysed by a nonparametric method. *J. Environ. Radioact.* 15: (1992) 265–276. DOI:[10.1016/0265-931X\(92\)90062-X](https://doi.org/10.1016/0265-931X(92)90062-X).
70. Butkus D., Lukšienė B., Pliopaitė Bataitienė I., Monografija. Radionuklidai augaluose, Vilnius, leidykla Technika (2014) 13-16.
71. Cooper L.W., Kelley J.M., Bond L.A, Orlandini K.A, Grebmeier J.M. Sources of the transuranic elements plutonium and neptunium in arctic marine sediments, *Marine Chemistry* 69, (2000) 253–276. DOI:[http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00109-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00109-7).
72. Varga Z. Origin and release date assessment of environmental plutonium by isotopic composition, *Anal. Bioanal. Chem.* 389, (2007) 725–732. DOI:[10.1007/s00216-007-1371-3](https://doi.org/10.1007/s00216-007-1371-3).
73. Silva R. J., Nitsche H. Actinide environmental chemistry. *Radiochim. Acta*, 70/71 (1995) 377-396. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.1995.7071.s1.377>.
74. Cleveland, J. M.. *The Chemistry of Plutonium*. La Grange Park: American Chemical Society. (1979)
75. Francis A.J. Microbial mobilization and immobilization of plutonium. *J. Alloys Compd.* 444–445 (2007) 500–505.
76. Skipperudu L., Oughton D., Salbu B. The impact of Pu speciation on distribution coefficients in Mayak soil, *Sci. Total Environ.* 257 (2000). 81-93.
77. Choppin G. R., Morgenstern. A. Distribution and movement of environmental plutonium. *PLUTONIUM IN THE ENVIRONMENT*. A. Kudo, ed., (2001). 91-105.

78. Hixon A.E., B. A. Powell. Plutonium environmental chemistry: mechanisms for the surface-mediated reduction of Pu(V/VI). *Environ. Sci.: Processes Impacts The Royal Society of Chemistry* (2018) DOI:<https://doi.org/10.1039/C7EM00369B>.
79. Choppin, G. R. Solution chemistry of the actinides *Radiochim. Acta* 32 (1983a) 43-53.
80. Silva R. J.; Nitsche H. In *Advances in Plutonium Chemistry 1967–2000*.
81. Hoffman D. C., Ed.; American Nuclear Society: La Grange Park, IL, (2002) 89.
82. Clark D.L., Hobart D.E., Neu M. P. Actinide Carbonyl Complexes and Their Importance in Actinide Environmental Chemistry. *Chem. Rev.* (1995) 95, 25. DOI:<https://doi.org/10.1021/cr00033a002>.
83. Runde W., Conradson S.D., Eford D. W., Lu N. P., VanPelt C. E., Tait C. D. Solubility and sorption of redox-sensitive radionuclides (Np, Pu) in J-13 water from the Yucca Mountain site: comparison between experiment and theory. *Appl. Geochem.* (2002) 17, 837. DOI:[http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927\(02\)00043-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0883-2927(02)00043-4).
84. Powell B.A., Fjeld R.A., Kaplan D.I., Coates J.T., Serkiz S.M. Plutonium Oxidation and Subsequent Reduction by Mn(IV) Minerals in Yucca Mountain Tuff. *Environ. Sci. Technol.* (2005) 39, 2698.
85. Kersting A.B. Plutonium Transport in the Environment. *Inorg. Chem.*, 52, (2013) 3533–3546. DOI:<https://doi.org/10.1021/ic3018908>.
86. Nash K.L., Cleveland J.M., Rees T.F. Speciation patterns of actinides in natural waters: a laboratory investigation *J. Environ. Radioact.* (1988) 7, 131.
87. Clark D.L. *The Chemical Complexities of Plutonium*; Los Alamos Science: Los Alamos, NM, (2000).
88. Choppin, G. R. Aspects of Plutonium Solution Chemistry. In W. T. Carnall & G. R. Choppin (Eds), *Plutonium Chemistry, A CS Symposium Series, Vol. 216* (1983b) 213-230.

89. Lundquist R., Hulet E.K., Baisden P.A. Electromigration method in tracer studies of complex chemistry. 2. Hydrated radii and hydration numbers of trivalent actinides. *Acta. Chem. Scand.*, A53, (1981) 653-661.
90. Pinheiro J.P., Mota A.M., d'Oliveira J.M.R., Martinho J.M.G. Dynamic properties of humic matter by dynamic light scattering and voltammetry. *Anal. Chim. Acta* 329, (1–2), (1996) 15-24. DOI:[https://doi.org/10.1016/0003-2670\(96\)00097-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(96)00097-9).
91. Reiller P.; Backau G. In *Radionuclide Behaviour in the Natural Environment*; Poinssot, C., Geckeis, H., Eds.; Woodhead Publishing: Oxford, England, (2011) 103.
92. Jones M. N., Bryan N.D. Colloidal properties of humic substances. *Adv. Colloid Interface Sci.* 78 (1), (1998) 1-48. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00058-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00058-X).
93. Choppin G. R., Wang Z.M.. Correlation between ligand coordination number and the shift of the 7F0-5D0 transition frequency in europium complexes. *Inorg. Chem.*, 36, (1997) 249-252.
94. Kim J. I., Czerwinski K.R. Complexation of metal ions with humic acid: Metal ion charge neutralization model. *Radiochim. Acta*, 73, (1996) 5-10. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.1996.73.1.5>.
95. Saiers Y.Y., Xu J.E., Minasian N., Tyliczszak S.G., Kozimor T., Shuh S.A., Barnett D.K., Impact of natural organic matter on uranium transport through saturated geologic materials from molecular to column scale. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 5931-5938. DOI:<https://doi.org/10.1021/es300155j>.
96. Marquardt C. M., Seibert A., Artinger R., Denecke M. A., Kuczewski B., Schild D., Fanghanel T. The redox behavior of plutonium in humic rich groundwater. *Radiochim. Acta* 92 (2004) 617-623. DOI:[10.1524/ract.92.9.617.55007](https://doi.org/10.1524/ract.92.9.617.55007).
97. Morgenstern A., Klenze R., Kim J.I. The formation of mixed-hydroxo complexes of Cm (III) and Am (III) with humic acid in the neutral pH range/ *Radiochim. Acta* 88 (2000) 7-16. DOI:[10.1524/ract.2000.88.1.007](https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.1.007).

98. Morse J.W., Choppin G.R.. Laboratory studies of plutonium in marine systems. *Mar. Chem.*, 20, (1986) 73-89. DOI:[https://doi.org/10.1016/0304-4203\(86\)90067-8](https://doi.org/10.1016/0304-4203(86)90067-8).
99. Dierckx A., Maes A., Vancluysen J. Mixed complex formation of Eu³⁺ with humic acid and a competing ligand. *Radiochim. Acta*, 66/67, (1994) 149-156. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.1994.6667.s1.149>.
100. Choppin G.R. Role of Humics in Actinide Behavior in Ecosystems. In G. R. Choppin & M. Kh. Khankhasayev (Eds), *Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management* (1999). 247-260. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. DOI:https://doi.org/10.1007/1-4020-3252-8_8.
101. Alloway B.J. *Heavy Metals in Soils*, Blackie, Glasgow, (1995).
102. Schnitzer, M., and Khan, S. U., eds. (1972). "Humic Substances in the Environment." Dekker, New York.
103. Gerald C.F.G.C., Castro M.M.C.A. Metal speciation in the environment., eds. J. A. C. Broekaert, S. Gucer and F. Adams, , NATO ASI Series, Vol. G23, Springer-Verlag, Berlin, FRG, (1990) 105.
104. Sparks D. L. *Environmental soil chemistry*, Second edition, Copyright (2003) Elsevier Science (USA).
105. paveikslėliai paimti iš <https://www.differencebetween.com/difference-between-humic-acid-and-vs-fulvic-acid/> žiūrėta 2021 09 17
106. Sparks, D. L. Sorption phenomena on soils, (1995) 99–140.
107. Brown G.A. Newman C.D. Rayner J.H., Weir A.H. The structures and chemistry of soil clay minerals (1978) 29-178,
108. Grim E.A. *clay minerology* MacGrow-Hill book Co. New york (1968) 7 skyrius).
109. Breeuwsma A.,Lyklema J., Interfacial elektrochemistry of hematite *Discuss Faraday Soc.* 52: (1971) 324-333,
110. Breeuwsma A., Lyklema J. Physical and chemical of ions of electrical double layer on Hematite *J. Colloid interface Sci.* 43: (1973) 439-448.

111. Langmuir D., Techniques of estimating thermodynamic properties for some aqueous complexes of geochemical interest (1979) 353-387.
112. Gallez A., Juo A., Herbillon A. Surface and charge characteristics of selected soils in the tropics. *Soil Sci Soc Am J* 40 (4) (1976)601–608. DOI:<https://doi.org/10.2136/sssaj1976.03615995004000040039x>.
113. Sposito G. The Operational Definition of the Zero Point of Charge in Soils. *Soil Science Society of America Journal*, 45 (2) (1981) 292. DOI:<https://doi.org/10.2136/sssaj1981.03615995004500020013x>.
114. Van Genuchten M.T., Cleary R.W. Movement of solutes in soil: computer simulated and laboratory results. In: Bolt GH (ed) *Soil chemistry, Part B. Physicochemical models*. (1979) Elsevier, Amsterdam.
115. Matisoff G., Whiting P.J. Measuring soil erosion rates using natural (^7Be , ^{210}Pb) and anthropogenic (^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$) radionuclides. In: Baskaran M (ed) *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Springer, (2011b) Heidelberg, Germany.
116. Boudreau P. Mathematics of tracer mixing in sediments: I. Spatially dependent, diffusive mixing. *Am J Sci* 286: (1986) 161–169).
117. Schuller P., Ellies A., Kirchner G. Vertical migration of fallout ^{137}Cs in agricultural soils from southern Chile. *Sci Total Environ* 193: (1997) 197–205). DOI:[https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(96\)05338-7](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(96)05338-7).
118. Kirchner G. Applicability of compartmental models for simulating the transport of radionuclides in soil. *J Environ Radioact* 38: (1998a) 339–352).
119. Kirchner G. Modelling the migration of fallout radionuclides in soil using a transfer function model. *Health Phys* 74: (1998b) 80–85. DOI:[10.1097/00004032-199801000-00009](https://doi.org/10.1097/00004032-199801000-00009).
120. Koch-Steindl H, Pröhl G Considerations on the behaviour of long-lived radionuclides in the soil. *Radiat Environ Biophys* 40: (2001) 93–104. DOI:[10.1007/s004110100098](https://doi.org/10.1007/s004110100098).
121. Kovacheva P., Slaveikova M., Todorov B., Djingova R. Influence of temperature decrease and soil drought on the geochemical fractionation of

^{60}Co and ^{137}Cs in fluvisol and cambisol soils. *Appl. Geochem.* 50: (2014) 74–81. DOI:[10.1016/j.apgeochem.2014.08.010](https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.08.010).

122. Gworek B., Mocek A. Comparison of sequential extraction methods with reference to Zinc fractins in contaminated soils. *Pol. J. Environ. Stud.* Vol. 12, No. 1 (2003), 41-48.

123. Davidson Ch. M., Hursthouse A.S., Tognarelli D.M., Ure A. M., Urquhart G. J. Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment *Anal. Chim. Acta.* 508 (2004) 193–199. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.11.076>.

124. Horváth M., Halász G., Kucanová E., Kuciková B., Fekete I., Remeteiová D., Heltai G., Flórián, K. Sequential extraction studies on aquatic sediment and biofilm samples for the assessment of heavy metal mobility, *Microchem. J.* 107 (2013) 121–125. DOI:[10.1016/j.microc.2012.05.024](https://doi.org/10.1016/j.microc.2012.05.024).

125. Kimber R. L., Corkhill C.L., Amos S., Livens F.R., Lloyd J.R. Geochemical association of Pu and Am in selected host phases of contaminated soils from the UK and their susceptibility to chemical and microbiological leaching *J. Environ. Radioact.* 142 (2015) 96-102. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2015.01.008](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2015.01.008).

126. Zhang Y., Zheng J., Yamada M., Wu F., Igarashi Y., Hirose K. Characterization of Pu concentration and its isotopic composition in a reference fallout material, *Sci. Total. Environ.* 408 (2010) 1139–1144. DOI:[10.1016/j.scitotenv.2009.11.058](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.11.058).

127. Tessier P. Campbell G.C, Bisson M., Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, *Anal.Chem.* 51 (7), JUNE (1979) 844-851. DOI:<https://doi.org/10.1021/ac50043a017>.

128. Mihalík J., Bartusková M., Hölggye Z., Jezková T., O. Henych T., Fractionation of ^{137}Cs and Pu in natural peatland, *J. Environ. Radioact.* 134 (2014) 14-20.

129. Kenna T. C. Using sequential extraction techniques to assess the partitioning of plutonium and neptunium-237 from multiple sources in

sediments from the Ob River (Siberia), *J. Environ. Radioact.* 100 (2009) 547–557. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2009.03.016](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.03.016).

130. Puhakainen M., Riekkinen I., Heikkinen T., Jaakkola T., Steinnes E., Rissanen K., Suomela M., Thorring H., Effect of chemical pollution on forms of ^{137}Cs , ^{90}Sr and $^{239,240}\text{Pu}$ in Arctic soil studied by sequential extraction, *J. Environ. Radioact.* 52 (2001) 17-29. DOI:[10.1016/s0265-931x\(00\)00103-x](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(00)00103-x).

131. Qiao J., Hou X., Fractionation of plutonium in environmental and bio-shielding concrete samples using dynamic sequential extraction, *J. Environ. Radioact.* 101 (2010) 244–249. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2009.11.007](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.11.007).

132. Lukšienė B., Druteikienė R. Investigation of transformation of plutonium chemical forms in soil, *Environmental and Chemical Physics.* 21 (2) (1999) 33-37.

133. Roselli C., Desideri D., Meli M.A, Feduzi L., Sequential extraction for the leachability evaluation of phosphate fertilizers, *Microchemical Journal* 95 (2010) 373–376. DOI:[10.1016/j.microc.2010.02.020](https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.02.020).

134. Bouzidi A., Ararem A., Imessaoudene D., Yabrir B. Sequential extraction of Cs and Sr from Ain Oussera soils around Es-Salam research reactor facility, *J. Environ. Sci.* 36 (2015) 163 – 179. DOI:[10.1016/j.jes.2015.05.014](https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.05.014).

135. Schultz M.K., Burnett W.C., Inn K.G.W.. Evaluation of a sequential extraction method for determining actinide fractionation in soils and sediments. *J. Environ. Radioact.* 40 (2) (1998) 155–174.

136. Lucey J.A, Gouzy A., Boust D., Vintro L. L., Bowden L., Finegan P.P., Kershaw P.J., Mitchell P.I., Geochemical fractionation of plutonium in anoxic Irish Sea sediments using an optimised sequential extraction protocol, *Appl. Radiat. Isot.* 60 (2004) 379–385. DOI:[10.1016/j.apradiso.2003.11.045](https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2003.11.045).

137. Araújo do Nascimento C. W.; Fontes R. L. F.; Fortes A. C., Melicio D. copper availability as related to soil copper fractions in oxisoils under liming, *Scientia Agricola*, 60 (1) (2003) p.167-173. DOI:<https://doi.org/10.1590/S0103-90162003000100025>.

138. Ahnstrom ZS, Parker DR Appraisal of the Ethylene Glycol Monoethyl Ether Method for Measuring Hydratable Surface Area of Clays and Soils *Soil Sci. Soc of Amer J* 63: (1999) 1650-1658. 97-104. DOI:<https://doi.org/10.2136/sssaj1999.634839x>.
139. Beck J.N., Gauthreaux K., Sneddon J. Abstracts of Papers, 221st ACS National Meeting, San Diego, CA, United States, April (2001) 1 - 5.
140. Shuman L.M. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter. *Soil Science Society of America Journal* 47: (1983) 656-660.
141. New Clasification of Soils of Lithuania (LTDK-99), (1999)
142. Buivydaite V V, Vaičys M ,Juodis J, Motuzas A. Classification of Lithuanian soils. *Vilnius Lietuvos mokslas, Kn.* (2001) 34, 139 (In Lithuanian).
143. International Standard Organization Soil quality. Extraction of trace elements Soluble in Aqua Regia, (1995) ISO 11466.
144. Lukšienė B., Puzas A., Remeikis V., Druteikienė R., Gudelis A., Gvozdaitė R., Buivydas Š., Davidonis R., Kandrotas G. Spatial patterns and ratios of ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, and Pu isotopes in the top layer of undisturbed meadow soils as indicators for contamination origin. *Environ Monit Assess* (2015) 187:268 DOI:10.1007/s10661-015-4491-9.
145. Petschick, R., Kuhn, G., Gingele, F.. Clay mineral distribution in surface sediments of South Atlantic: sources, transport, and relation to oceanography. *Mar. Geol.* 130, (1996) 203–229. DOI:[https://doi.org/10.1016/0025-3227\(95\)00148-4](https://doi.org/10.1016/0025-3227(95)00148-4).
146. Tan W.F., Lu S.J., Liu F., Feng X.H., He J.Z. Determination of the point of zero charge of manganese oxides with different methods including an improved salt titration method. *J Soil Sci* 173(4): (2008) 277–286. DOI:<https://doi.org/10.1097/SS.0b013e31816d1f1>.
147. Jakopic R., Tavcar P., Benedik L., Sequential determination of Pu and Am radio-isotopes in environmental samples: a pomparison of of two separation procedures *Appl. Radio. Isot.* 65 (2007) 504–511. DOI:10.1016/j.apradiso.2006.12.005.

148. Lee S.H., La Rosa J.J., Gastaud J., Povine P.P. The development of sequential separation methods for the analysis of actinides in sediments and biological materials using anion-exchange resins and extraction chromatography. *J. Radioanal.Nucl. Chem.* 263 (2005) 419–425.
149. Remeikis V. *Radioekologija: mokomoji knyga / – Vilnius, Fizikos institutas, 2007. - ISBN 978-9986-526-14-8.*
150. EPA (U.S. Environmental Protection Agency).. *Site Characterization for Subsurface Remediation. EPA/625/4-91/026, (1991) Office of Research and Development.*
151. Cincinnati, O. Relyea, J. F.Theoretical and Experimental Considerations for the Use of the Column Method for the Use of the Column Method for Determining Retardation Factors. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, 3 (2) (1982) 151-166.
152. Rumynin V. G., Nikulenkov A. M. Geological and physicochemical controls of the spatial distribution of partition coefficients for radionuclides (Sr-90, Cs-137, Co-60, Pu239,240 and Am-241) at a site of nuclear reactors and radioactive waste disposal (St. Petersburg region, Russian Federation) *Journal of Environmental Radioactivity* 162-163 (2016) 205-218. DOI:10.1016/j.jenvrad.2016.05.030.
153. Owens, P.N., Walling, D., Leeks, G.J.L., Use of floodplain sediment cores to investigate recent historical changes in overbank sedimentation rates and sediment sources in the catchment of the River Ouse, Yorkshire, UK. *Catena* 36, (1999) 21-47 DOI:[10.1016/S0341-8162\(99\)00010-7](https://doi.org/10.1016/S0341-8162(99)00010-7).
154. Remeikaitė-Nikienė, N., Lujanienė, G., Garnaga, G., Jokšas, K., Garbaras, A., Skipitytė, R., Barisevičiūtė, R., Šilobritienė, B., Stankevičius, A. Distribution of trace elements and radionuclides in the Curonian lagoon and the Baltic sea. In: *Proceedings of the IEEE/OES Baltic (2012) International Symposium Ocean: Past, Present and Future. Climate Change Research, Ocean Observations and Advanced Technologies for Regional Sustainability.* <http://dx.doi.org/10.1109/BALTIC.2012.6249205>, 8-10 May 2012 Klaipėda, Lithuania. <http://ieeexplore.ieee.org/document/6249205/>. (Accessed 5 January 2017).
155. Lujanienė G., Garnaga G., Remeikaitė-Nikienė N., Joksas K., Garbaras, A., Skipitytė R., Barisevičiūtė B., Šilobritienė B., Stankevičius A.,

Kulakauskaitė I., Ščiglo T. Cs, Am and Pu isotopes as tracers of sedimentation processes in the Curonian Lagoon-Baltic Sea system. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 296, (2013) 787-792. DOI:<http://dx.doi.org/10.1007/s10967-012-2029-y>.

156. Lujanienė G., Remeikaitė-Nikienė N., Garnaga G., Jokšas K., Šilobritienė B., Stankevičius A., Šemčuk S., Kulakauskaitė I., Transport of ^{137}Cs , ^{241}Am and Pu isotopes in the Curonian lagoon and the Baltic sea. *J. Environ. Radioact.* 127 (2014) 40-49.

DOI:<https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.09.013>.

157. Golosov, V., Walling, D.E., Using fallout radionuclides to investigate recent overbank sedimentation rates on river floodplains: an overview. *Sediment Dynamics from the Summit to the Sea*. In: Proceedings of the Symposium. <http://dx.doi.org/10.5194/piahs-367-228-2015>. New Orleans, Louisiana, USA, 11-14 (2014) (IAHS Publ. 367).

158. Galkus, A., Peculiarities of sedimentary environment of most polluted bottom sediments in the Lithuania waters of Curonian lagoon. *Ann. Geogr.* 37 (1-2) (2004) 84-94. DOI:<http://dx.doi.org/10.5200/baltica.2016.29.10>.

159. Lukšienė B., Maceika E., Tarasiuk N., Koviagina E., Filistovič V., Buivydas Š., Puzas A., On peculiarities of vertical distribution of $^{239,240}\text{Pu}$, ^{238}Pu and ^{137}Cs activity concentrations and their ratios in lake sediments and soils. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 300, (2014) 277-286. DOI:[10.1007/s10967-014-3026-0](http://dx.doi.org/10.1007/s10967-014-3026-0).

160. Forstner U., Sediments dynamics and pollutant mobility in rivers: an interdisciplinary approach. *Lakes Reserv. Res. Manag.* 9, (2004) 25-40. DOI:[10.1111/j.1440-1770.2004.00231.x](http://dx.doi.org/10.1111/j.1440-1770.2004.00231.x).

161. Korobova M., Linnik V.G., Chizhikova N.P., Alekseeva T.N., Shkinev V.M., Brown J., Dinu M.I., Granulometric and mineralogic investigation for explanation of radionuclide accumulation in different size fractions of the Yenisey floodplain soils. *J. Geochem. Explor* 142 (2014) 49-59.

162. Svecevičius G., Kazlauskienė N., Kesminas V., Stapomkus R., Sauliutė, G., Taujanskis E., Slučkaitė A., Makaras T., Complex study into toxic effects of heavy metals discharged from closed landfill on neighbouring aquatic ecosystem. *J. Int. Environ. Appl. Sci.* 9 (5), (2014) 619-628.

163. Chubarenko B., Lund-Hansen L. Ch. Beloshitskii A. Comparative analyses of potential wind-wave impact on bottom sediments in the Vistula and Curonian lagoons. *Baltica* 15, (2002) 30-39.
164. Marčiulionienė D., Lukšienė B., Montvydienė D., Jefanova O., Mažeika J., Taraškevičius R., Stakėnienė R., Petrošius R., Maceika E., Tarasiuk N., Žukauskaitė Z., Kazakevičiūtė L., Volkova M. ¹³⁷Cs and plutonium isotopes accumulation/retention in bottom sediments and soil in Lithuania: A case study of the activity concentration of anthropogenic radionuclides and their provenance before the start of operation of the Belarusian Nuclear Power Plant (NPP). *J. Environ. Radioact.* 178-179 (2017) 253-264. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2017.07.024](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2017.07.024).
165. Baskaran M., Asbill S., Schwantes J., Santschi P., Champ M.A., Brooks A.M., Adkinson D., Makeyev V. Concentrations of ¹³⁷Cs, ^{239,240}Pu and ²¹⁰Pb in sediment samples from the pechora sea and biological samples from the Ob, Yenisey rivers and Kara sea. *Mar. Poll. Bull.* 40, (2000) 830-838.
166. Eriksson M., Holm, E., Roos P., Dahlgaard H., Distribution and flux of ²³⁸Pu, ^{239,240}Pu, ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs and ²¹⁰Pb to high arctic lakes in the Thule district (Greenland). *J. Environ. Radioact.* 75 (3) (2004) 285-299. DOI:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2003.12.007>.
167. Kaplan D.I., Bertsch P.M., Adriano D.C. Enhanced Transport of Contaminant Metals Through an Acidic Aquifer. *Ground Water*, 33: (1995) 708-717.
168. Strawn D.G., Sparks D.L., Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J. - SSSAJ.* 64, (2000) 144–156. DOI:<https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641144x>.
169. Benusa M., Angel R.J., Ross N.L. Compression of albite: NaAlSi₃O₈. *American Mineralogist.* 90 (2005) 1115-1120.
170. Li Z., Tuo X., Leng Y., Liu M., Multi-parameter experimental adsorption effect of ²³⁹Pu on phyllitic slate and clay. *Energy Procedia* 39, (2013) 159–167.
171. Kaplan D.I., Roberts K.A., Schwehr K.A., Brinkmeyer R., Denham M.E., Diprete D., Li H., Powell B.A., Xu C., Yeager C., Zhang S., Santschi

P.H. Evaluation of a radioiodine plume increasing in concentration at the Savannah River Site. *Environ.Sci.Technol.* 45 (2) (2011) 489-495. DOI:[10.1021/es103314n](https://doi.org/10.1021/es103314n).

172. Zuo R., Teng Y., Wang J., Hu Q. Factors influencing plutonium sorption in shale media. *Radiochim Acta* (2010) 27-34. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.2010.1682>.

173. Begg J.D., Edelman C., Zavrin M., Kersting A.B. Sorption kinetics of plutonium V/VI to three montmorillonite clays. *Appl Geochem* 96 (2018) 131-137.

174. Sabodina M.N., Kalmykov S.N., Sapozhnikov Yu A., Zakharova E.V., Sapozhnikov Y. Neptunium, plutonium and ¹³⁷Cs sorption by bentonite clays and their speciation in pore waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 270 (2) (2006) 349-355. DOI:[10.1007/s10967-006-0356-6](https://doi.org/10.1007/s10967-006-0356-6).

175. Leng Y., Henderson M.J., Courtois J., Li H., Xiong K., Tuo X., Yan M. Sorption of plutonium on geological materials associated with a Chinese radioactive waste repository: influence of pH. *J Radioanal Nucl Chem* 308 (3) (2016) 895-903. DOI:[10.1007/s10967-015-4594-3](https://doi.org/10.1007/s10967-015-4594-3).

176. Magroff F.R., Bartlett R.J., Ross D.S. Acidification and pH buffering of forest soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51 (1987) 1384-1386.

177. Jansen van Rensburg H.G., Claassens A.S., Beukes D.J. Relationships between soil buffer capacity and selected soil properties in a resource-poor farming area in the Mpumalanga Province of South Africa. *South African Journal of Plant and Soil* 26 (4): (2013) 237-243. DOI:[10.1080/02571862.2009.10639961](https://doi.org/10.1080/02571862.2009.10639961).

178. Weaver A.R., Kissel D.E., Chen F., West L.T., Adkins W., Rickman D., Luval J.C. Mapping soil pH buffering capacity of selected fields in the coastal plain. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 68 (2004) 662-668. DOI:<https://doi.org/10.2136/sssaj2004.6620>.

179. Choppin G., Liljenzin J.O., Rydberg J. *Radiochemistry and Nuclear Chemistry/ by—* 3rd ed. (2002) 654.

180. Gouzy A., Boust D., Connan O., Klein A., Rozet M., Solier L. Post-depositional reactivity of the plutonium in different sediment facies from the

English Channel - an experimental approach. *Radioprotection* 40 (2005) 613-619.

181. Roussel-Debet S. Experimental values for ^{241}Am and $^{239+240}\text{Pu}$ K_d 's in French agricultural soils, *J Environ Radioact*, 79: (2005) 171-185. DOI:[10.1016/j.jenvrad.2004.06.004](https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2004.06.004).

182. Zavarin M., Powell B.A., Bourbin M., Zhao P.H., Kersting A.B. Np(V) and Pu(V) ion exchange and surface-mediated reduction mechanisms on montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2692-2698. DOI:<https://doi.org/10.1021/es203505g>.

183. Neck V., Altmaier M., Seibert A., Yun J.I., Marquardt C.M., Fanghanel T. Solubility and redox reactions of Pu(IV) hydrous oxide: evidence for the formation of $\text{PuO}_{2+x(\text{s}, \text{hyd})}$ *Radiochim. Acta* 95: (2007) 193-207. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.2007.95.4.193>.

184. Strawn D.G., Sparks D.L. Effects of Soil Organic Matter on the Kinetics and Mechanisms of Pb(II) Sorption and Desorption in Soil. *Soil Science Society of America Journal - SSSAJ*. 64 (2000) 144-156. DOI:[10.2136/sssaj2000.641144x](https://doi.org/10.2136/sssaj2000.641144x).

185. Irha N., Steinnes E., Kirso U., Petersell V. Mobility of Cd, Pb, Cu, and Cr in some Estonian soil types. *Estonian Journal of Earth Sciences*, 58 (3) (2009) 209-214. DOI:[10.3176/earth.2009.3.05](https://doi.org/10.3176/earth.2009.3.05).

186. Li D., Kaplan D.I. 2012. Sorption coefficients and molecular mechanisms of Pu, U, Np, Am and Tc to Fe (hydr)oxides: a review. *J Hazard Mat.* 243: (2012) 1-18. DOI:[10.1016/j.jhazmat.2012.09.011](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.011).

187. Lee M.H., Lee, C.W. Association of fallout-derived Cs-137, Sr-90 and Pu-239, Pu-240 with natural organic substances in soil. *J. Environ. Radioact.* 47, (2000) 253–262. DOI:<https://doi.org/10.1051/radiopro/20116955s>.

188. Hakem N.L., Allen P.G., Sylwester E.R. Effect of EDTA on plutonium migration. *J Radioanal. Nucl. Chem.* 250 (2001) 47-53. DOI:<https://doi.org/10.1023/a:1013260029269>.

189. Rowell D.L. *Soil Science: Methods and Applications*, Longman, Essex, Harlow. (1994).

190. Legin E.K., Trifonov Y.I., Khokhlov M.L., Suglobov D.N. Study of formation mechanisms of mobile forms of macrocomponents and radionuclides (^{152}Eu , ^{241}Am) in model systems based on aluminum fulvate. *Radiochemistry* 42: (2000) 279. DOI: [10.1016/j.crci.2004.04.011](https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.04.011).
191. Mukwaturi M., Lin Ch. Mobilization of heavy metals from urban contaminated soils under water inundation conditions. *J Hazard Mater* 285 (21): (2015) 445-452).
192. Koarashi J., Nishimura S., Atarashi-Andoh M. et al. A new perspective on the ^{137}Cs retention mechanism in surface soils during the early stage after the Fukushima nuclear accident. *Sci Rep* 9, (2019) 7034 DOI: <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43499-7>.
193. Cawse P.A., Baker S.J., Jenkins D. A post- Chernobyl survey of radionuclides in Wales, August- October 1986. Harwell Laboratory, Oxfordshire. AERE R-12828. 28 (1988) DOI: <https://doi.org/10.1007/bf02039516>.
194. Nakamura Y., Ishikawa N., Tagami K., Uchida S. Role of soil organic matter in the mobility of radiocesium in agricultural soils common in Japan. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 306, (2007) 111–117. DOI: [10.1016/j.colsurfa.2007.01.014](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.01.014).
195. Tarasiuk N., Stelingis K., Gudelis A. The water bodies surface self-cleaning mechanisms after the Chernobyl accident. *Atmospheric physics*, V 14. Vilnius, Mokslas Publishers, (1989) 67-79. (In Russian).
196. Hirose K. Geochemical studies on the Chernobyl radioactivity in environmental sample *J Radioanal Nucl Chem*, 197 (2): (1995) 331-342. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02036009> .
197. Choppin G.R. Actinide speciation in the environment. *J. Radioanal. Nucl. Chem*. 273 (3), (2007) 695–703. DOI: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10967-007-0933-3>.
198. Choppin G.R. Actinide speciation in the environment. *Radiochim Acta* 91: (2003) 645–649.
199. Sokolik G.A, Ivanova T.G., Leinova S.L., Ovsiannikova S.V., Kimlenko I.M. Migration ability of radionuclides in soil-vegetation cover of

Belarus after Chernobyl accident. *Environ. Int.* 26 (2001) 183-87. DOI:[10.1016/s0160-4120\(00\)00104-5](https://doi.org/10.1016/s0160-4120(00)00104-5).

200. MacKenzie A.B., Cook G.T., McDonald P., Jones S.R. The influence of mixing timescales and Re-dissolution processes on the distribution of radionuclides in the Northeast Irish Sea sediments. *J Environ Radioact* 39 (1998) 35–53. DOI:[https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(97\)00044-1](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(97)00044-1).

201. Staunton S., Dumat C., Zsolnay A. Possible role of organic matter in radiocaesium adsorption in soils. *J Environ Radioact* 58 (2002) 163-173. DOI:[10.1016/s0265-931x\(01\)00064-9](https://doi.org/10.1016/s0265-931x(01)00064-9).

202. Mishra S., Sahoo S.K, Bossew P., Sorimachi A., Tokonami S. Vertical migration of radio-caesium derived from the Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant accident in undisturbed soils of grassland and forest. *J Geochem Explor* 169 (2016) 163-186. DOI:<https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2016.07.023>.

203. Lhoua X., Fogh C.L., Kucera J., Andersson K.G., Dahlgard H., Nielsen S.P. Iodine-129 and Caesium-137 in Chernobyl contaminated soil and their chemical fractionation. *Sci Total Environ.* 308 (1–3) (2003) 97-109. DOI:[10.1016/S0048-9697\(02\)00546-6](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00546-6).

204. McCarthy J., Zachara J. Features: Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.* 23 (5) (1989) 496–502 DOI:<https://doi.org/10.1021/es00063a001>

205. Ryan J.N., Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater. *Colloid Surfaces A.* 107 (1996) 1–56. DOI:[10.1016/0927-7757\(95\)03384-X](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03384-X).

206. NEA Group of Experts. The environmental and biological behavior of plutonium and some other transuranium elements. OECD Nuclear Energy Agency, Paris (1981) (p. 38).

207. Loyland S.M., LaMont S.P., Herbison S.E., Clark S.B. Actinide partitioning to an acidic, sandy lake sediment. *Radiochi. Acta* 88: (2000) 793–798. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.793>.

208. Panak P.J., Nitsche H. Interaction of aerobic soil bacteria with plutonium(Vi). *Radiochim. Acta* 89: (2001) 499–504. DOI:<https://doi.org/10.1524/ract.2001.89.8.499>.
209. Ruggiero C. E., Matonic J. H., Reilly S. D., Neu M. P. Dissolution of plutonium (IV) hydroxide by desferrioxamine siderophores and simple organic chelators. *Inorg. Chem.* 41 (2002) 3593-3595. DOI:[10.1021/ic015591o](https://doi.org/10.1021/ic015591o).
210. Lujanienė G.; Motiejūnas S.; Šapolaitė J. Sorption of Cs, Pu and Am on clay minerals *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2007) 274, 345-359.
211. Powell B.A.; Fjeld R.A.; Kaplan D.I.; Coates J.T.; Serkiz S. M. Pu(V)O²⁺ Adsorption and Reduction by Synthetic Magnetite (Fe₃O₄) *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004,) 6016.
212. Kirsch R.; Fellhauer D.; Altmaier M.; Neck V.; Rossberg A.; Fanghanel T.; Charlet L.; Scheinost A. C. Oxidation State and Local Structure of Plutonium Reacted with Magnetite, Mackinawite, and Chukanovite. *Environ. Sci. Technol.* 45 (2011) 7267-7274. DOI:<https://doi.org/10.1021/es200645a>.
213. Kersting A.B. Plutonium Transport in the Environment. *Inorg. Chem.* 52 (2013) 3533–3546. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic3018908>.
214. Geckeis H., Rabung T., Schäfer T. Actinide-Nanoparticle Interaction: Generation, Stability and Mobility. *Actinide Nanoparticle Research* (2011) 1-30.
215. Stumm W. *Chemistry of the Solid–Water Interface: Processes at the Mineral–Water and Particle–Water Interface in Natural Systems*; Wiley Press: Chicago, IL, (1992) ISBN: 978-0-471-57672-3.

PADĖKA

Noriu padėkoti savo moksliniams vadovams dr. Benediktai Lukšienei ir dr. Evaldui Maceikai už galimybę atlikti šį tiriamąjį darbą, už vertingus patarimus ir palaikymą. Taip pat reiškiu padėką dr. Rūtai Dručiokienei ir dr. Nikolajui Tarsiukui už patarimus ir paramą. Rasai Gvozdaitei už atliktus alfa spektrometrinius matavimus.

ANNOTATION

^{137}Cs and plutonium isotopes are found in surface soils bound to soil components. The rate of radionuclide migration in the soil depends on many factors, such as the chemical forms of the radionuclides, the geochemical composition of the soil, physico-chemical conditions, atmospheric precipitation, vegetation and species, microorganism activity, animal and human activities. In order to ensure adequate radiation protection and to develop effective remediation measures for contaminated sites, it is necessary to collect and analyze data on long-term measurements of radionuclide concentrations, describing past and present pollution in the soil and its evolution.

The aim of the research summarized in this doctoral dissertation is to establish the factors determining the sorption/desorption and vertical transport of ^{137}Cs and Pu isotopes in soils of different types and different moisture regime (relatively dry or periodically flooded soils).

The sorption capacity of plutonium in different soil types with different particle sizes, organic matter and stable elements was evaluated. Factors determining sorption/desorption of Pu and ^{137}Cs in non-boggy and waterlogged soils were analyzed. The sequential extraction method has been applied in practice to evaluate the migration potential of ^{137}Cs and Pu in non-boggy and waterlogged soils.

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p.: info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.