

А. А. Одинцов

Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, Чернобыль

**ИЗУЧЕНИЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ЛАВООБРАЗНЫХ
ТОПЛИВОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ОБЪЕКТА «УКРЫТИЕ»**

Представлены экспериментальные данные по выщелачиванию ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am из различных типов лавообразных топливосодержащих материалов (ЛТСМ) объекта «Укрытие» дистиллированной водой и раствором, имитирующим «блочные» воды. Определена скорость и степень выщелачивания радионуклидов из полихромных, коричневых и черных ЛТСМ. Показано что, растворимость радионуклидов в дистиллированной воде и имитаторе «блочной» воды уменьшается в ряду $^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr} > ^{241}\text{Am} \approx ^{238}\text{Pu} = ^{239+240}\text{Pu}$.

Ключевые слова: радионуклиды, лавообразные топливосодержащие материалы, выщелачивание, объект «Укрытие».

Введение

При аварии на 4-м блоке ЧАЭС в результате разрушения активной зоны реактора образовались большие количества ТСМ: диспергированное топливо, «горячие» частицы и лавообразные топливосодержащие материалы [1, 2].

В помещениях объекта «Укрытие» по различным экспертным оценкам находится порядка 1200 т ЛТСМ [2]. Исходя из физико-химических характеристик и внешних признаков выделяют три основных вида ЛТСМ: черные, коричневые и полихромные [1, 3]. На основании визуальных наблюдений и исследования доступных помещений исходя из площади помещений и высоты слоя скоплений количество черных ЛТСМ составляет примерно 820 ± 270 т, коричневых 410 ± 145 т и полихромных 15 ± 4 т.

На сегодняшний день скопления ЛТСМ являются основным депо урана (порядка 95 т [3]) и радионуклидов, локализованных в объекте «Укрытие». Под воздействием внешних факторов и в результате радиоактивного распада радионуклидов происходит деградация ЛТСМ. Одним из факторов разрушения ЛТСМ является вода.

Цель настоящей работы: исследование выщелачивания радионуклидов из ЛТСМ при контакте с дистиллированной водой и раствором, имитирующем блочную воду (ИБВ).

Материалы и методы

Основные этапы определения степени выщелачивания радионуклидов из ЛТСМ: 1 – отбор образцов ЛТСМ; 2 – взвешивание; 3 – γ -спектрометрические измерения активности $^{134,137}\text{Cs}$, $^{154,155}\text{Eu}$ и ^{241}Am в исходных образцах ЛТСМ; 4 – экспозиция образцов ЛТСМ в дистиллированной воде и растворе ИБВ; 5 – отделение жидкой фазы фильтрованием через фильтр с размером пор 0,22 мкм; 6 – γ -спектрометрические измерения активности $^{134,137}\text{Cs}$, $^{154,155}\text{Eu}$ и ^{241}Am в выщелатах; 7 – радиохимическое определение содержания ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в выщелатах.

Для изучения динамики выщелачивания радионуклидов были отобраны пробы трех видов ЛТСМ (коричневые, полихромные и черные) из помещений объекта «Укрытие». Навески образцов ЛТСМ составляли 12 – 36 мг. Образцы имели неправильные формы с линейными размерами 2 – 4 мм. Черные ЛТСМ легко крошились при контакте с металлическим пинцетом. Образцы ЛТСМ растворяли в дистиллированной воде и растворе ИБВ.

В качестве имитатора блочной воды объекта «Укрытие» готовили раствор, содержащий карбонаты, гидрокарбонаты и фосфаты в количестве соответствующим средним значениям, характерным реальным пробам воды из неорганизованных скоплений объекта «Укры-

тие» Na_2CO_3 - 0,18, NaHCO_3 - 0,69, NaH_2PO_4 - 0,0045 г/л [4]. Свежеприготовленный раствор имеет щелочную среду с pH 9,3.

Выщелачивание радионуклидов из образцов ЛТСМ дистиллированной водой и раствором ИБВ проводили в статических условиях при комнатной температуре.

Образцы ЛТСМ выдерживались в двойных полиэтиленовых пробирках (рис. 1.), на дне которых находился фильтр Millipore (Millipore Corporation USA) с размером пор 0,22 мкм. В пробирки с образцами ЛТСМ добавляли по 2 мл выщелачивающего раствора. Через заданные промежутки времени раствор отфильтровывался центрифугированием при 6000 об/мин и в пробирки добавляли аналогичный объем свежего раствора. В отобранных пробах воды и ИБВ определяли содержание ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{154,155}\text{Eu}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am .

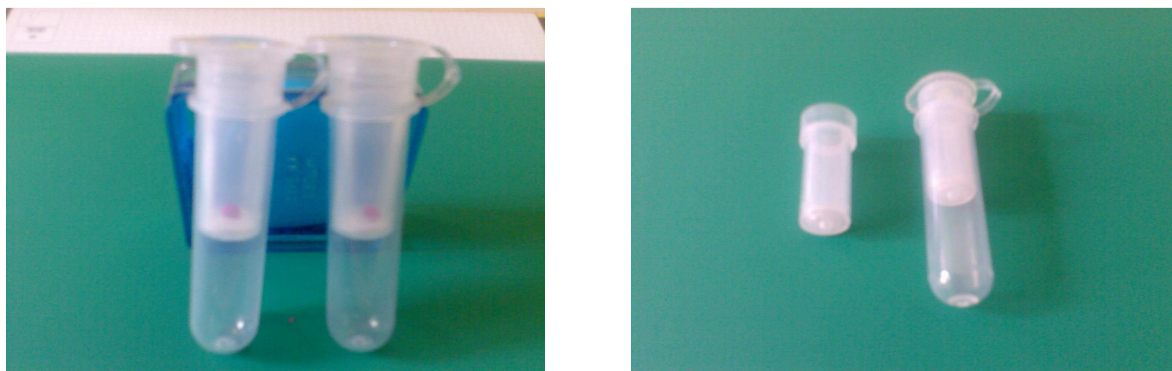


Рис. 1. Центрифужные пробирки с фильтрами Millipore.

Количество и продолжительность экспозиций образцов ЛТСМ в выщелачивающих растворах приведены в табл. 1.

Таблица 1. Продолжительность растворения ЛТСМ

Номер экспозиции	1	2	3	4	5	6	7
Время выщелачивания, сут	0,25	1	7	7	14	35	36
Суммарное время, сут	0,25	1,25	8,25	15,25	29,25	64,25	100,25

Измерения активности γ -излучающих радионуклидов ^{137}Cs , $^{154,155}\text{Eu}$ и ^{241}Am выполняли на γ -спектрометрическом комплексе, состоящем из полупроводникового детектора GL2020R из сверхчистого германия CANBERRA с разрешением 0,57 кэВ для энергии γ -квантов 122 кэВ (γ -линии ^{57}Co) и 16000-канального амплитудного анализатора импульсов CANBERRA. Измерительный диапазон охватывает интервал от 10 до 1400 кэВ. Детектор имеет бериллиевое окно толщиной 500 мкм. Минимально измеряемая активность для геометрии измерений на γ -линии 59 кэВ ^{241}Am , равна 0,03 Бк/пробу, а для ^{137}Cs (661,6 кэВ) - 0,4 Бк/пробу. Обработку аппаратных спектров производили с использованием программы GENIE-2000 по алгоритмам, заложенным в программе.

Бета-радиометрические измерения ^{90}Sr производили сразу после радиохимического выделения по осадительной методике на радиометре РУБ-01П, в состав которого входит измерительное устройство УИ-38П1 в комплекте с блоком детектирования БДЖБ-06П1.

Радиохимическое выделение плутония и америция из выщелачивающих растворов выполняли по ионообменной методике [5] после предварительной подготовки. Для определения химического выхода плутония и америция использовали трассеры ^{242}Pu и ^{243}Am с хорошо известной объемной активностью.

Альфа-спектрометрические измерения источников плутония и америция производили на восьмиканальном α -спектрометре фирмы EG&G ORTEC OСТЕТЕ РС с полупроводниковыми кремниевыми детекторами серии BU-017-450-100 ULTRA с эффективностью регистрации 25 % при расстоянии от источника 12 мм. Собственный фон для энергий выше 3

МэВ не более одного импульса в час, энергетическое разрешение 19 кэВ на линии 5486 кэВ (^{241}Am). Типичные α -спектры источников плутония и америция, выделенные из выщелачивающих растворов, показаны на рис. 2.

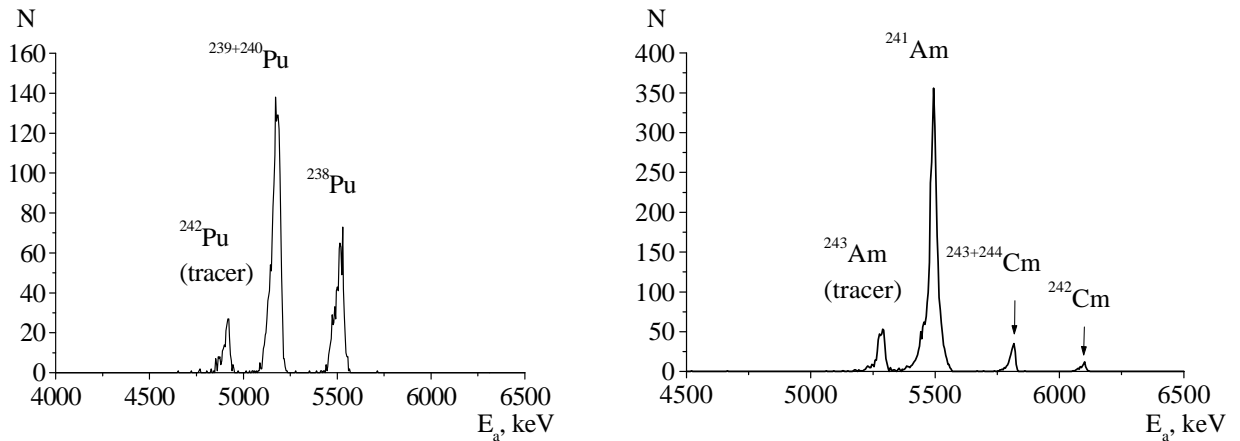


Рис. 2. Типичные α -спектры плутония и америция.

Результаты и обсуждения

Содержание радионуклидов в исходных пробах ЛТСМ (на январь 2010 г.) представлено в табл. 2. Как следует из табл. 2, удельная активность ^{137}Cs в коричневых и полихромных ЛТСМ примерно одинаковая, а в черных ЛТСМ в два раза ниже. Удельная активность ^{90}Sr , ^{154}Eu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в коричневых ЛТСМ в два раза выше, чем в черных и примерно в 1,5 раза выше, чем в полихромных.

Таблица 2. Содержание радионуклидов в ЛТСМ, Бк/г

ЛТСМ	^{90}Sr	^{134}Cs	^{137}Cs	^{154}Eu	^{155}Eu
Полихромные	$(6,6 \pm 0,9) \cdot 10^7$	$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(4,4 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^5$
Коричневые	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^8$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(3,6 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(7,3 \pm 0,5) \cdot 10^5$	$(1,6 \pm 0,4) \cdot 10^5$
Черные	$(3,8 \pm 0,3) \cdot 10^7$	$(4,9 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^7$	$(2,8 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(5,9 \pm 1,7) \cdot 10^4$
ЛТСМ	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am	^{244}Cm	^{242}Cm
Полихромные	$(6,1 \pm 0,7) \cdot 10^5$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^6$	$(6,7 \pm 0,7) \cdot 10^4$	$(3,2 \pm 0,7) \cdot 10^3$
Коричневые	$(8,9 \pm 0,3) \cdot 10^5$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^6$	$(9,5 \pm 1,1) \cdot 10^4$	$(4,9 \pm 0,7) \cdot 10^3$
Черные	$(3,6 \pm 1,3) \cdot 10^5$	$(7,8 \pm 1,3) \cdot 10^5$	$(1,4 \pm 0,3) \cdot 10^6$	$(4,6 \pm 1,3) \cdot 10^4$	$(3,1 \pm 1,3) \cdot 10^3$

В табл. 3 приведено отношение активностей ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{241}Am и ^{154}Eu к активности $^{239+240}\text{Pu}$. Соотношения между радионуклидами ^{90}Sr , ^{238}Pu , ^{241}Am и $^{239+240}\text{Pu}$ в исследованных образцах ЛТСМ хорошо согласуются с расчетными значениями по их наработке в до аварийном топливе 4-го блока ЧАЭС [6]. Отношения активности $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ и $^{154}\text{Eu}/^{239+240}\text{Pu}$ в 3 и 2,5 раза ниже расчетных значений. Содержание ^{137}Cs в ЛТСМ низкое по сравнению с облученным топливом 4-го блока вследствие образования легколетучих соединений цезия на активной фазе аварии при высокотемпературном взаимодействии облученного топлива 4-го блока и конструкционными материалами в момент образования ЛТСМ. Относительно ^{154}Eu расчеты наработки сделаны некорректно, расчетное содержание ^{154}Eu в облученном топливе 4-го блока завышено в 2 раза.

Отношения активностей ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , ^{241}Am и ^{154}Eu к активности $^{239+240}\text{Pu}$ в исследованных образцах полихромных, коричневых и черных ЛТСМ отличаются незначительно, т. е. выгорание топлива, из которого образовывались эти ЛТСМ, было примерно одинаковым.

Таблица 3. Отношения активности радионуклидов к активности $^{239+240}\text{Pu}$ в ЛТСМ

ЛТСМ	$^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{154}\text{Eu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$
Полихромные	51	25	0,34	0,469	1,85
Коричневые	54	19	0,38	0,471	1,79
Черные	49	22	0,36	0,482	1,84
Расчет	51	61	0,84	0,489	1,68

Определяли степень и скорость выщелачивания радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am из образцов ЛТСМ. Получены экспериментальные данные по выщелачиванию ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am дистиллированной водой и раствором ИБВ суммарное время растворения 100 сут. В табл. 4 представлено содержание радионуклидов в дистиллированной воде и растворе ИБВ после первых 6 ч растворения образцов ЛТСМ. Содержание ^{154}Eu в выщелачивающих растворах было меньше минимально детектируемой активности.

Таблица 4. Содержание радионуклидов в растворах (время растворения 6 ч), Бк

ЛТСМ	Раствор	^{137}Cs	^{90}Sr	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Полихромные	H ₂ O	57 ± 8	33 ± 3	0,16 ± 0,02	0,38 ± 0,04	0,66 ± 0,24
	ИБВ	33 ± 3	23 ± 3	0,089 ± 0,011	0,18 ± 0,02	0,26 ± 0,03
Коричневые	H ₂ O	162 ± 9	994 ± 68	1,37 ± 0,16	3,06 ± 2,2	8,4 ± 2,2
	ИБВ	376 ± 18	862 ± 75	3,28 ± 0,32	6,72 ± 0,54	11,4 ± 1,22
Черные	H ₂ O	341 ± 50	619 ± 52	0,48 ± 0,05	0,96 ± 0,09	15 ± 3
	ИБВ	665 ± 28	1030 ± 83	1,38 ± 0,15	2,81 ± 0,28	19,9 ± 2,1

В табл. 5 приведены отношения активностей ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu и ^{241}Am к активности $^{239+240}\text{Pu}$ в выщелачивающих растворах после первого контакта проб ЛТСМ с дистиллированной водой и раствором ИБВ (время растворения 6 ч). Для различных типов ЛТСМ выщелачивание радионуклидов происходит в зависимости от их химических свойств по-разному. При сравнении данных табл. 3 и 5 видно, что только отношение $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ в исходных пробах ЛТСМ и выщелачивающих растворах с учетом погрешностей определения равны. Следовательно, изотопы плутония ^{238}Pu , ^{239}Pu и ^{240}Pu выщелачиваются из ЛТСМ одинаково. Отношения активности $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ и $^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$ в выщелачивающих растворах для всех типов ЛТСМ в 2 – 10 раз выше. Следует отметить, что отношение активности $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ в выщелатах из полихромных и коричневых ЛТСМ такие же, как и в исходных пробах, а в выщелатах из черных ЛТСМ отношение активности $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ в 4 – 8 раз выше исходного, т. е. в начальный момент америций значительно лучше переходит в раствор, чем плутоний.

Таблица 5. Отношения активности радионуклидов к активности $^{239+240}\text{Pu}$ в растворах

ЛТСМ	Раствор	$^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$
Полихромные	H ₂ O	150	87	0,44	1,74
	ИБВ	183	128	0,49	1,44
Коричневые	H ₂ O	53	325	0,45	2,74
	ИБВ	56	128	0,49	1,70
Черные	H ₂ O	355	644	0,50	15,6
	ИБВ	237	367	0,49	7,08

Возможно, при первом контакте с водой и раствором ИБВ с поверхности образцов ЛТСМ смываются микрочастицы ЛТСМ, размер которых меньше 0,2 мкм, и они не задерживаются фильтром. Эти микрочастицы могут быть обогащены ^{90}Sr и ^{137}Cs . Более крупные частицы оседают на поверхности фильтра Millipore и растворяются в последующее время.

Для количественной оценки растворимости ЛТСМ в дистиллированной воде и растворе ИБВ определяли степень растворимости *i*-го радионуклида как отношение активности (A_i) в растворе к активности этого радионуклида в исходном образце ЛТСМ (A_{i0}). Суммарная степень выщелачивания радионуклидов из различных типов ЛТСМ дистиллированной водой и раствором ИБВ за 100 сут представлена в табл. 6. Выщелачивание радионуклидов из ЛТСМ слабощелочным карбонатным раствором ИБВ в 2 – 3 раза выше, чем дистиллированной водой. По степени выщелачивания, независимо от химического состава раствора, радионуклиды можно расположить в следующий ряд: $^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr} > ^{241}\text{Am} \approx ^{238}\text{Pu} = ^{239+240}\text{Pu}$.

Таблица 6. Степень выщелачивания радионуклидов из ЛТСМ за 100 сут, % от исходного содержания

ЛТСМ	Раствор	^{137}Cs	^{90}Sr	^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Полихромные	H ₂ O	0,017	0,0045	0,0031	0,0031	0,0019
	ИБВ	0,021	0,015	0,0073	0,0074	0,0023
Коричневые	H ₂ O	0,056	0,071	0,017	0,017	0,016
	ИБВ	0,12	0,11	0,045	0,044	0,021
Черные	H ₂ O	0,078	0,051	0,027	0,027	0,029
	ИБВ	0,24	0,15	0,089	0,087	0,091

Значения констант растворимости радионуклидов определены по кинетическому уравнению первого порядка

$$dA(t)/dt = -k_1 A_0, \quad (1)$$

где A_t – активность радионуклида в момент времени t после начала растворения; A_0 – активность радионуклида в начальный момент времени; t – время растворения; k – константа скорости растворения (сут⁻¹). Результаты расчетов приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7. Константы выщелачивания радионуклидов из ЛТСМ водой, сут⁻¹

ЛТСМ	^{137}Cs	^{90}Sr	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Полихромные	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Коричневые	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Черные	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$5,1 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
Среднее	$(5,1 \pm 2,8) \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 3,4) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 1,2) \cdot 10^{-6}$	$(1,6 \pm 1,3) \cdot 10^{-6}$

Таблица 8. Константы выщелачивания радионуклидов из ЛТСМ раствором ИБВ, сут⁻¹

ЛТСМ	^{137}Cs	^{90}Sr	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Полихромные	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
Коричневые	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
Черные	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$9,1 \cdot 10^{-6}$
Среднее	$(1,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	$(9,5 \pm 7,1) \cdot 10^{-6}$	$(4,6 \pm 3,9) \cdot 10^{-6}$	$(3,8 \pm 3,6) \cdot 10^{-6}$

В работе [7] определены константы скорости выщелачивания радионуклидов из аналогичных образцов ЛТСМ раствором ИБВ в 2004 г. и получены следующие значения: для ^{137}Cs - $(7,0 \pm 2,2) \cdot 10^{-6}$, ^{90}Sr - $(7,7 \pm 2,8) \cdot 10^{-6}$, $^{239+240}\text{Pu}$ - $(5,8 \pm 1,8) \cdot 10^{-6}$, ^{241}Am - $(3,6 \pm 1,6) \cdot 10^{-6}$ сут⁻¹.

С учетом погрешностей результаты, полученные в настоящей работе, хорошо совпадают с ранее определенными значениями констант выщелачивания радионуклидов из ЛТСМ, т. е. за 7 лет никаких значительных изменений в устойчивости ЛТСМ к воздействию выщелачивающих растворов не произошло.

Динамика выщелачивания ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am из различных типов ЛТСМ дистиллированной водой и имитатором блочной воды показана на рис. 3 – 5. Сравнение степени выщелачивания ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ из различных типов ЛТСМ показано на рис. 6.

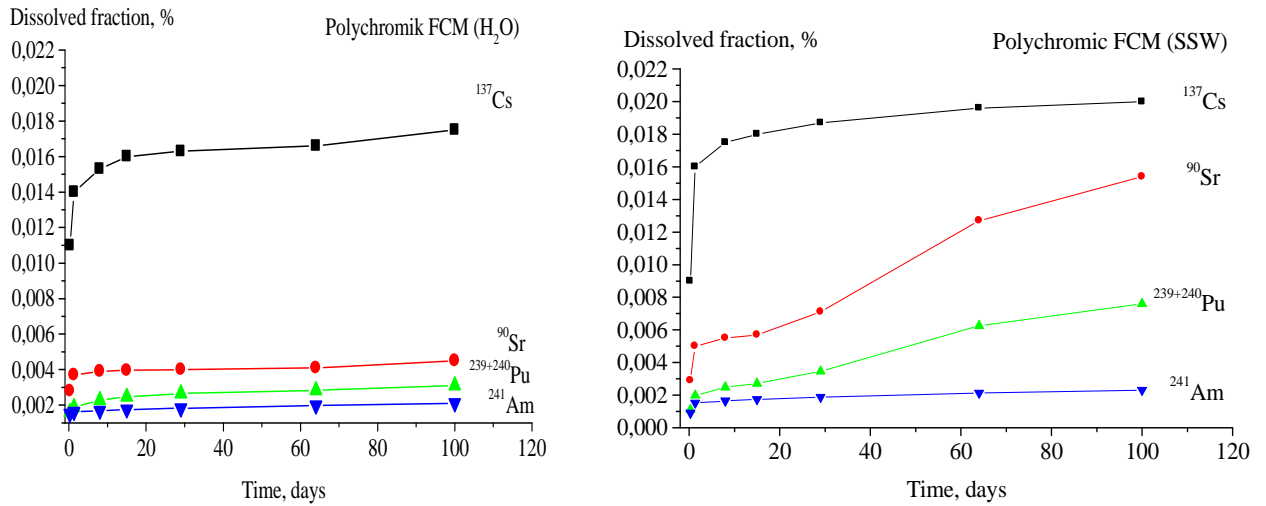


Рис. 3. Динамика растворения полихромных ЛТСМ в дистиллированной воде и растворе ИБВ.

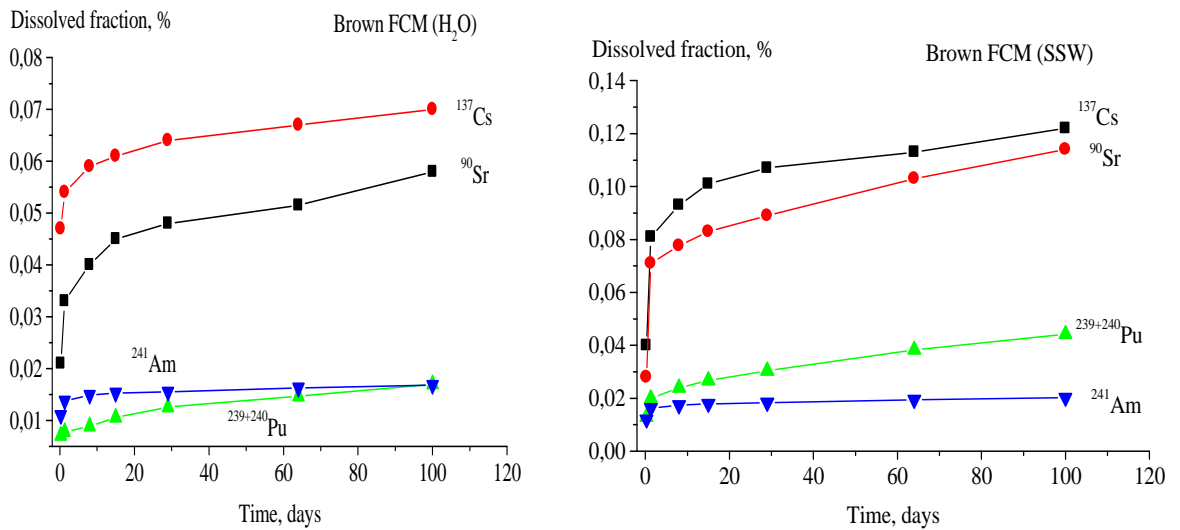


Рис. 4. Динамика растворения коричневых ЛТСМ в дистиллированной воде и растворе ИБВ.

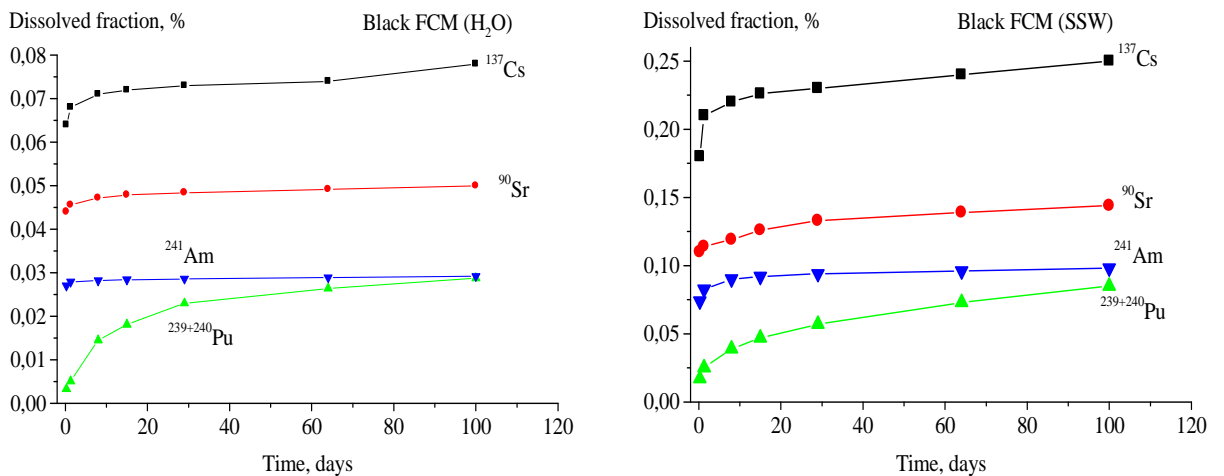


Рис. 5. Динамика растворения черных ЛТСМ в дистиллированной воде и растворе ИБВ.

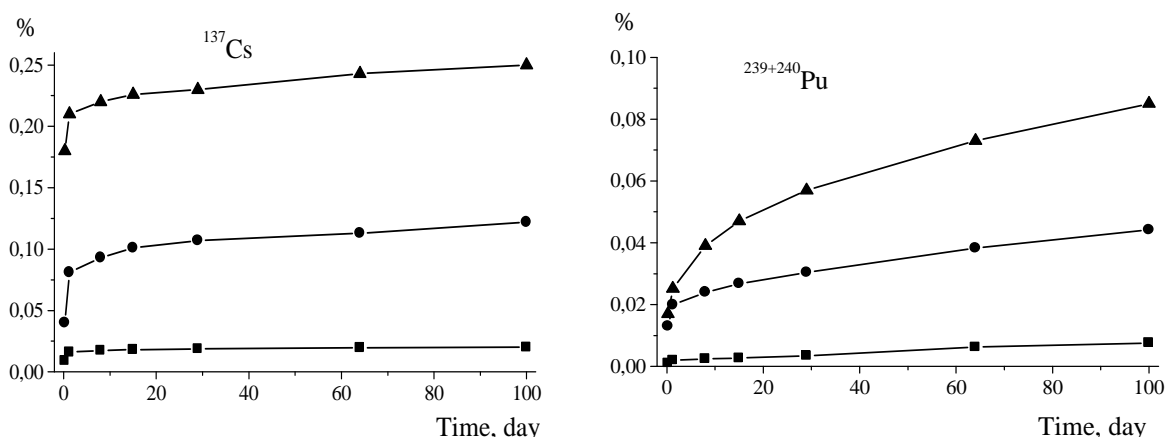


Рис. 6. Динамика выщелачивания ¹³⁷Cs и ²³⁹⁺²⁴⁰Pu в растворе ИБВ: (■) - полихромные, (●) - коричневые, (▲) – черные ЛТСМ.

Как следует из рис. 3 - 6, наиболее устойчивы к воздействию дистиллированной воды и имитатора блочной воды полихромные ЛТСМ, наименее устойчивы черные ЛТСМ

Полученные данные по растворимости ЛТСМ в дистиллированной воде и ИБВ показывают, что взаимодействие атмосферных осадков с ЛТСМ в помещениях объекта «Укрытие» приводит к образованию жидких радиоактивных отходов. Взаимодействие воды с бетонными конструкциями приводит к образованию гидрокарбонатных растворов, в которых степень растворимости ЛТСМ в два-три раза выше.

Для оценки параметров растворимости ЛТСМ полученные экспериментальные данные по ¹³⁷Cs для коричневых и черных ЛТСМ где наибольшие степени перехода ¹³⁷Cs в растворимое состояние были проанализированы с использованием двух- и трехэкспоненциальных моделей. Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных и расчетных уравнений $R = 0,9985 - 0,9998$ получили для трехэкспоненциальной модели. Кинетику растворения ЛТСМ описали с помощью трехэкспоненциальной модели согласно уравнению

$$A(t)/A_0 = ae^{-\lambda_1 t} + be^{-\lambda_2 t} + ce^{-\lambda_3 t}, \quad (2)$$

где $A(t)$ – содержание активности в ЛТСМ в момент времени t , Бк; A_0 – исходное содержание активности в ЛТСМ при $t = 0$, Бк; a – доля нуклида, способная к быстрому растворению; λ_1 – константа скорости быстрого растворения, сут⁻¹; b – доля нуклида, подвергаемая относительно медленному растворению; λ_2 – константа скорости медленного растворения, сут⁻¹, c – доля нуклида, подвергаемая длительному растворению; λ_3 – константа скорости длительного растворения, сут⁻¹ ($a + b + c = 1$). Обработка экспериментальных данных проведена с помощью программы «Статистика». Результаты расчетов быстро и медленно растворимых долей и соответствующие константы скорости растворения представлены в табл. 9.

На рис. 7 в качестве примера показана графическая интерпретация экспериментальных и расчетных данных кинетики растворения ¹³⁷Cs с использованием трехэкспоненциальной модели.

Таблица 9. Параметры растворения ЛТСМ по ¹³⁷Cs

Параметры растворения	Коричневые ЛТСМ		Черные ЛТСМ	
	H ₂ O	ИБВ	H ₂ O	ИБВ
Фракция a, %	0,031 ± 0,004	0,078 ± 0,002	0,066 ± 0,004	0,21 ± 0,04
λ_1 , сут ⁻¹	4,48 ± 1,13	2,76 ± 0,19	10,6 ± 2,5	8,16 ± 0,51
Фракция b, %	0,013 ± 0,004	0,042 ± 0,003	0,0045 ± 0,0036	0,023 ± 0,005
λ_2 , сут ⁻¹	0,15 ± 0,11	0,094 ± 0,015	0,35 ± 0,31	0,12 ± 0,05
Фракция c, %	99,96 ± 0,01	99,88 ± 0,03	99,93 ± 0,02	99,77 ± 0,01
λ_3 , сут ⁻¹	$(7,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-7}$	$(4,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-7}$	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$

Можно предположить, что фракция а (быстрорастворимая часть ЛТСМ) характеризует количество субмикронной фракции на поверхности образцов ЛТСМ, которая смывается в первый момент контакта с растворами. Медленная фракция б – это растворение радионуклидов на поверхности микротрещин, очень медленная фракция с характеризует непосредственно растворение матрицы ЛТСМ и процесс диффузии радионуклидов из глубины фрагментов к поверхности и растворение. Высокое значение λ_3 для коричневых ЛТСМ при растворении в воде, вероятно, связано с тем что, за время последней экспозиции (36 сут) в раствор перешло в 1,3 раза больше ^{137}Cs , чем за предыдущее.

Анализ полученных данных показывает, что при неблагоприятных условиях при деградации ЛТСМ на фрагменты, аналогичные исследованным (3 – 5 мм), в «блочных» водах черные ЛТСМ растворяются примерно через 1400 лет, коричневые через 5800 лет, а полихромные более 10000 лет. При этом порядка 0,08 – 0,2 % коричневых и черных ЛТСМ растворяются практически в первые сутки контакта с водой.

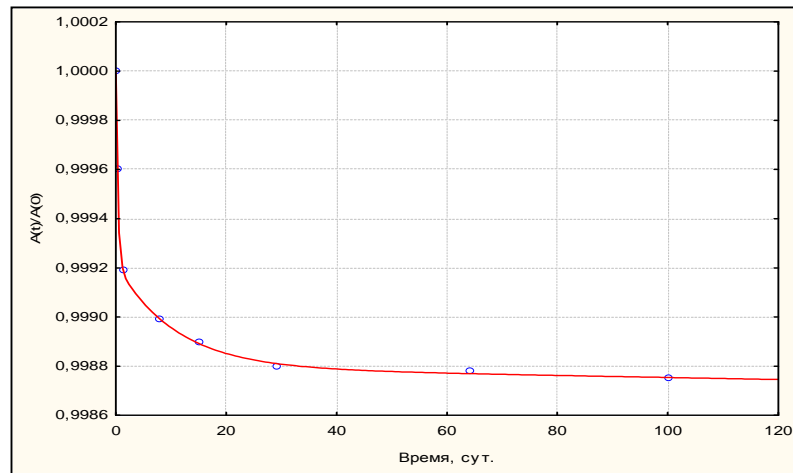


Рис. 7. Динамика растворения ^{137}Cs в растворе ИБВ, коричневые ЛТСМ (○ – экспериментальные данные, кривая – трехэкспоненциальная модель).

В работе [8] исследовано влияние химической природы жидкостей на степень растворимости радиоактивных аэрозолей, поступавших в систему «Байпас» объекта «Укрытие». Дисперсный состав аэрозолей был определен с помощью трехслойных фильтров Петрянова и составлял 2 – 10 мкм. В статических условиях проведено растворение аэрозольных проб в дистиллированной воде (имитатор атмосферных осадков) и ИБВ, результаты экспериментов представлены в табл. 10.

Таблица 10. Степень растворимости радиоактивных аэрозолей объекта «Укрытие», % от исходного содержания [13]

Раствор	^{90}Sr	^{137}Cs	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
Дистиллированная вода	$1,5 \pm 0,2$	13 ± 2	$0,26 \pm 0,07$	$1,0 \pm 0,3$
ИБВ	$5,9 \pm 1,2$	25 ± 4	$1,2 \pm 0,4$	$2,2 \pm 0,5$

Из данных, приведенных в табл. 7 и 11 видно, что степень растворимости радиоактивных аэрозолей объекта «Укрытие» на 2 - 3 порядка выше, чем ЛТСМ. Вероятно, это связано с более высокой дисперсностью аэрозолей и отличной химической природой матрицы. Основной компонент матрицы ЛТСМ - это SiO_2 , в то время как химический состав аэрозолей может быть представлен солями и окислами, лучше растворимыми в водных растворах, чем силикаты.

В работе [9] исследована пылегенерирующая способность ЛТСМ. Авторы работы трактуют понятие пылегенерирующая способность как свойство поверхности твердофазного материала испытывать разрушение под действием присущих ему внутренних факторов либо внешних воздействий немеханического характера таким образом, что отделяемые при разрушении фрагменты представляют собой высокодисперсную фазу вещества. Пылегенериру-

ющая способность какого-либо материала оценивается по количеству пыли, образуемой с единицы площади его поверхности за известное время при определенных внешних условиях. Определение количества пыли, имеющейся на поверхности образцов ЛТСМ производилось путем смыва ее с поверхности 96 %-ным этанолом (мокрый мазок). Был исследован образец ЛТСМ из помещения 305/2 (полихромные ЛТСМ).

В работе [9] показано, что активность, снимаемая при первых смывах, в несколько раз превышает таковую при последующих. По мнению авторов, это обстоятельство свидетельствует о том, что на поверхности полихромных ЛТСМ имеет место генерация пыли вследствие внутренних присущих им свойств. Для других видов ЛТСМ (черные и коричневые) результаты аналогичные.

Количественная оценка приводит к величине пылегенерирующей способности полихромных ЛТСМ по α -активности порядка 500 Бк/см², что составляет 8 Бк/см²·сут; аналогичная оценка дает для β -активности примерно 600 Бк/см²·сут и по γ -активности 800 Бк/см²·сут. Близкие к этому значения активностей характерны и для коричневых и черных ЛТСМ: α -активности 5 - 15 Бк/(см²·сут); β -активности 300 - 900 Бк/(см²·сут) и по γ -активности 800 - 1550 Бк/(см²·сут).

Для оценки пылегенерирующей способности фрагментов ЛТСМ, исследованных в настоящей работе, оценим площадь поверхности отобранных образцов ЛТСМ.

Площадь поверхности (S) рассчитывали по формуле

$$S_{\phi} = \pi \cdot (6 V/\pi)^{2/3}, \quad (3)$$

где $V = m/\rho$; m – масса фрагмента, г; ρ – плотность ЛТСМ, 2,2 – 2,8 г/см³. Погрешность расчета площади поверхности фрагментов ЛТСМ с учетом неопределенности формы образца составляет не менее 50 %.

Можно предположить, что при первой экспозиции (6 ч) дистиллированная вода смывает с поверхности образцов ЛТСМ микрочастицы пыли, накопленные за время хранения до начала экспериментов по растворению ЛТСМ. В табл. 11 приведены данные по смыву радионуклидов с поверхности ЛТСМ (α -активность ²³⁸Pu + ²³⁹⁺²⁴⁰Pu + ²⁴¹Am, β -активность ⁹⁰Sr + ⁹⁰Y, γ -активность ¹³⁷Cs).

Таблица 11. Смываемая активность с поверхности ЛТСМ, Бк/см²

ЛТСМ	α -активность	β -активность	γ -активность
Полихромные	6,1	335	290
Коричневые	67	10400	850
Черные	53	3970	1090

Если предположить, что в дистиллированной воде происходит преимущественно смыв частиц ЛТСМ без растворения, можно оценить скорость пылегенерирующей способности ЛТСМ из суммарной активности радионуклидов в растворах экспозиции № 2 - 7 (см. табл. 1). Следует отметить, что растворы фильтруются через фильтр с размером пор 0,22 мкм, поэтому оценочные значения пылегенерирующей способности занижены, так как не учитываются частицы с размерами больше 0,23 мкм, образование которых вполне вероятно. В табл. 12 приведены расчетные значения скорости смыва активности с поверхности образцов различных видов ЛТСМ. Полученные данные по скорости пылегенерирующей способности ЛТСМ значительно ниже (более чем на порядок), чем данные, приведенные в работе [9]. Это свидетельствует о том, что субмикронная составляющая (меньше 0,2 мкм) образующихся частиц на поверхности ЛТСМ незначительна.

Таблица 12. Смываемая активность с поверхности ЛТСМ, Бк/(см²·сут)

ЛТСМ	α -активность	β -активность	γ -активность
Полихромные	0,036	2,1	1,8
Коричневые	0,53	51	14
Черные	0,37	2,9	2,2

В работе [10] определена скорость выщелачивания цезия и стронция из имитаторов расплава, образованного при подземном камуфлетном ядерном взрыве. Выщелачивание производили дистиллированной водой ($pH = 6,6$) при комнатной температуре. Получены результаты исследований химической устойчивости (растворимости) имитаторов стеклокерамического расплава, включающих в себя цезий и стронций.

В первые сутки скорость выщелачивания цезия $2,6 \cdot 10^{-6}$, стронция $1,6 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут). В последующие периоды скорость выщелачивания значительно снижалась и на 21-е сутки составляла для цезия $2,4 \cdot 10^{-10}$, стронция $4,2 \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сут). Авторами работы [10] сделан вывод, что в случае урана скорость выщелачивания определяется, в основном, разрушением самой матрицы и в меньшей степени – диффузионными процессами урана из внутренних слоев матрицы. В освобождении радионуклидов из остеклованных масс особую роль играет кремний. SiO₂ представляет матрицу скелетного класса, поэтому скорость его выщелачивания определяет скорость разрушения стекла. В выщелачивании цезия, тем более стронция, роль диффузионных процессов становится значительнее.

Можно предположить, что скорость выщелачивание плутония и америция из ЛТСМ объекта «Укрытие» в основном определяется разрушением матрицы ЛТСМ.

Выводы

1. Степень выщелачивания радионуклидов ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu и ²⁴¹Am из ЛТСМ зависит от физико-химических свойств ЛТСМ и уменьшается в ряду черные > коричневые > полихромные ЛТСМ.

2. По степени выщелачивания из ЛТСМ, независимо от химического состава раствора, радионуклиды можно расположить в следующий ряд: ¹³⁷Cs > ⁹⁰Sr > ²⁴¹Am ≈ ²³⁸Pu = ²³⁹⁺²⁴⁰Pu.

3. При неблагоприятных условиях в результате деструкции ЛТСМ на фрагменты, аналогичные исследованным (3 – 5 мм), в «блочных» водах объекта «Укрытие» черные ЛТСМ растворятся примерно через 1400 лет, а коричневые в течение 5800 лет. При этом порядка 0,1 – 0,2 % коричневых и черных ЛТСМ растворяются практически в первые сутки контакта с водой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пазухин Э. М. Лавообразные топливосодержащие массы 4-го блока Чернобыльской АЭС: топография, физико-химические свойства, сценарий образования // Радиохимия. – 1994. – Т. 36, №2. – С. 97 – 141.
2. Боровой А. А. Ядерное топливо в объекте «Укрытие» // Атомная энергия. – 2006. – Т. 100, № 4. – С. 258 – 267.
3. Ключников А. А., Краснов В. А., Рудько В. М., Щербин В. Н. Объект «Укрытие» 1986 – 2006. – Чернобыль. - 2006. – 167. с.
4. Одинцов А.А., Хан В.Е., Краснов В.А., Щербин В.Н. Объемная активность трансурановых элементов в жидких радиоактивных отходах объекта «Укрытие», влияющих на ядерную и радиационную безопасность // Проблемы безопасности атомных электростанций і Чернобиля. – 2008. – Вип. 9. – С. 80 – 93.
5. Ageyev V. A., Odintsov O. O., Sajeniouk A. D. Routine radiochemical method for the determination of ⁹⁰Sr, ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am and ²⁴⁴Cm in environmental samples // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2005. – Vol. 264, No. 2. – P. 337 – 342.
6. Бегичев С.Н., Боровой А.А., Бурлаков Е.В. и др. Топливо реактора 4-го блока ЧАЭС (Краткий справочник). - М., 1990. - 21 с. - (Препр. / Ин-т атомной энергии им. И. В. Курчатова; 5268/3).
7. Одинцов А.А., Пазухин Э.М. Константы скорости растворимости лавообразных топливосодержащих масс объекта «Укрытие» в растворах различного состава // Тез. докл. 7-й науч.-практ. конф. 20 – 23 сент. 2005 г. – Славутичь, 2005. – С. 256 – 257.
8. Одинцов А. А., Огородников Б.И. Изучение растворимости аэрозолей объекта «Укрытие» в жидкостях различного химического состава // Проблемы безопасности атомных электростанций і Чернобиля. – 2011. – Вип. 15. – С. 85 – 95.

9. Барьяхтар В.Г., Гончар В.В., Жидков А.В., Ключников А.А. О пылегенерирующей способности аварийного облученного топлива и лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие». - Чернобыль, 1997. – 20 с. -(Препр. / НАН Украины. МНТЦ «Укрытие»; 97-10).
10. Бондаренко В.Н. Гончаров А.В. Мазилев А.В. и др. Химическая устойчивость имитатора расплава, образованного подземным ядерным взрывом // Тез. докл. 7-й науч.-практ. конф. 20 – 23 сент. 2005. – Славутич, 2005. – С. 249 – 250.

О. О. Одинцов

ВИВЧЕННЯ ВИЛУГОВУВАННЯ РАДІОНУКЛІДІВ ІЗ ЛАВОПОДІБНИХ ПАЛИВОВМІСНИХ МАТЕРІАЛІВ ОБ'ЄКТА «УКРИТТЯ»

Представлено експериментальні дані по вилуговуванню ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ і ^{241}Am з різних типів лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) об'єкта «Укриття» дистильованою водою і розчином, що імітує «блокові» води. Визначено швидкість і ступінь вилуговування радіонуклідів із поліхромних, коричневих і чорних ЛПВМ. Показано, що розчинність радіонуклідів у дистильованій воді та імітаторі «блокової» води зменшується в ряду $^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr} > ^{241}\text{Am} \approx ^{238}\text{Pu} = ^{239+240}\text{Pu}$.

Ключові слова: радіонукліди, лавоподібні паливовмісні матеріали, вилуговування, об'єкт «Укриття».

O. O. Odintsov

STUDY OF SOLUBILITY OF RADIONUCLIDES FROM FUEL CONTAINING MATERIALS OF OBJECT «UKRYTTYA»

Experimental information is presented on leaching of ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am from different types of fuel containing materials (FCM) of object «Ukryttya» by the distilled water and solution imitating «Ukryttya» waters. Speed and degree of lixiviating of radionuclides is certain from polichromik, brown and black FCM. It is shown that, solubility of radionuclides in the distilled water and imitator of «Ukryttya» water diminishes in a row: $^{137}\text{Cs} > ^{90}\text{Sr} > ^{241}\text{Am} \approx ^{238}\text{Pu} = ^{239+240}\text{Pu}$.

Keywords: radionuclides, fuel containing materials, lixiviating, object «Ukryttya».

Надійшла 20.02.2012

Received 20.02.2012