

В. П. Процак¹, О. О. Одінцов²¹ Український науково-дослідний інститут сільськогосподарської радіології
Національного університету біоресурсів і природокористування України, Київ² Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, Чорнобиль**ОЦІНКА ФОРМ ЗНАХОДЖЕННЯ ЧОРНОБИЛЬСЬКИХ РАДІОНУКЛІДІВ
У ДОННИХ ВІДКЛАДЕННЯХ ВОДОЙМИ-ОХОЛОДЖУВАЧА ЧАЕС**

Оцінено форми знаходження радіонуклідів ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am та дисперсний склад чорнобильських паливних частинок у донних відкладеннях північної частини водойми-охолоджувача ЧАЕС. За результатами досліджень (станом на 2012 р.) основна частина радіонуклідів у донних відкладеннях знаходиться в неомінному стані (> 98 %), при цьому у складі паливних частинок може міститися близько 70 % ^{90}Sr та більш ніж 80 % ^{241}Am та ізотопів плутонію. Отримані результати вказують на наявність вибіркового вилуговування радіонуклідів із матриці паливних частинок.

Ключові слова: послідовне вилуговування радіонуклідів, форми знаходження радіонуклідів, радіоактивне забруднення донних відкладень водойми-охолоджувача ЧАЕС, дисперсний склад паливних частинок.

Вступ

Водойма-охолоджувач ЧАЕС (ВО) – це закритий резервуар наливного типу, що був створений у заплаві р. Прип'ять для охолодження теплообмінників чотирьох ядерних реакторів ЧАЕС і має рівень дзеркала води на 5 - 7 м вище рівня р. Прип'ять. Від р. Прип'ять ВО відгороджена штучною дамбою довжиною близько 22 км. Водойма має форму овалу, розділену струмененаправляючою дамбою на дві частини – так звану теплу і холодну. Площа її поверхні 22,9 км², довжина 11,4 км, середня ширина 2,2 км, середня глибина 6,6 м, максимальна глибина 21 м, об'єм води 150 - 160 млн м³ [1]. Експлуатація ВО передбачає регулярну підкачку води насосами з р. Прип'ять, щоб компенсувати втрати води за рахунок фільтрації через дамбу та випаровування. Після припинення роботи ЧАЕС розглядалися різні сценарії поведінки з ВО: серед основних - це виключення насосів, після чого рівень води за рахунок інфільтрації через дамбу в р. Прип'ять упродовж приблизно 5 років знизиться до природного, та регульований спуск, що передбачає експлуатацію насосної станції впродовж певного часу. Прийняття того чи іншого рішення має базуватися на результатах екологічної експертизи.

У результаті аварії на ЧАЕС ВО зазнала значного радіоактивного забруднення. За оцінками [2], у перші роки після аварії щільність забруднення донних відкладень коливалась від 35 до 955 Кі·км⁻². Відзначено існування ділянок з аномально високим запасом радіонуклідів – для ^{90}Sr до 4180 Кі·км⁻² і для ^{137}Cs до 54143 Кі·км⁻². За оцінками 2001 р. [3], у донних відкладеннях ВО

знаходилось $(16 \pm 3) \cdot 10^{13}$ Бк ^{137}Cs , $(2,4 \pm 0,9) \times 10^{13}$ Бк ^{90}Sr і $(5,7 \pm 1,9) \cdot 10^{11}$ Бк $^{239+240}\text{Pu}$. За даними експериментальних досліджень на 2005 р. у ВО (переважно в донних відкладеннях) накопичено близько 288 ТБк ^{137}Cs , 42,5 ТБк ^{90}Sr і 0,74 ТБк $^{239+240}\text{Pu}$ [4]. Близько 30 - 50 % загальної активності радіонуклідів зосереджено на глибині менше 7 м. За результатами [5], середній вміст ^{90}Sr і ^{137}Cs у воді ВО ЧАЕС упродовж 2009 р. становив 1,7 і 0,86 Бк·л⁻¹ відповідно. Таким чином, можна констатувати, що переважна більшість радіонуклідів ВО зосереджена в донних відкладеннях.

Початкове забруднення ВО характеризувалось суперпозицією паливної і конденсаційної компонент і відбувалось в основному за рахунок осадження на його поверхню радіоактивних аерозолів у результаті атмосферного переносу під час активної фази аварії та наступним надходження радіонуклідів до ВО за рахунок поверхневого змиву. При активній фазі аварії такі радіонукліди, як ^{241}Am , ізотопи плутонію, європію та переважна більшість ^{90}Sr і ^{106}Ru , могли потрапити до ВО виключно у вигляді дрібнодисперсних частинок аварійного опроміненого ядерного палива з матрицею оксиду урану різного ступеня окислення та вмістом конструкційних матеріалів. Як показали дослідження, відмінний склад матриці паливних частинок обумовлює широкий діапазон їхньої хімічної стійкості в природних умовах та агресивних середовищах. Оцінка швидкості деструкції паливної компоненти у ґрунті показала, що в основному вона визначається складом матриці оксиду урану, ступенем її окислення та кислотністю середовища [6]. На відміну від згаданих радіонуклідів ^{137}Cs міг надходити до

ВО як у складі паливних частинок, так і так званих конденсаційних частинок, які утворились після конденсації на поверхні інертних носіїв летючих продуктів поділу (радіоактивні благородні гази, радіоізотопи йоду, телуру, цезію), витікання яких відбувалося в газовій фазі при високотемпературному випалюванні ядерного палива [7].

Скидання до ВО близько 5000 м² сильно забрудненої води з головного контура аварійного реактора та інших систем технічного забезпечення станції вважається основною причиною аномального вмісту ¹³⁷Cs у ВО при порівнянні співвідношень його активності з іншими радіонуклідами для водойм зони відчуження [8, 9]. До ВО також надійшла частина забрудненої води, що використовувалася для пожежогасіння на блоці № 4 у період аварії, і води, яка збиралася в системі промливневої каналізації після дезактивації промайданчика ЧАЕС. Також існує думка, що аномальне забруднення ВО цезієм може бути обумовлено конденсацією газоподібного викиду на паровій завісі в стані динамічної рівноваги під час проходження радіоактивної хмари над водоймою.

За результатами [10, 11] основна маса радіонуклідів у донних відкладеннях ВО міститься у складі паливних частинок. У той же час вилуговування радіонуклідів із зразків донних відкладень ВО не є пропорційним, що може вказувати на відмінність їхніх форм знаходження [12, 13].

У разі прийняття рішення про відключення насосів підкачки води оголилися 13 - 18 км² високорадіоактивних донних відкладень [14, 15]. На осушених ділянках почнуться інтенсивні процеси ґрунтоутворення, обумовлені аерацією, окисленням органічних решток та зміною агрохімічних характеристик. Як наслідок слід очікувати збільшення мобільності радіонуклідів та їхньої міграційної здатності. Для прогнозних оцінок динаміки цього процесу необхідні дані про форми знаходження радіонуклідів у донних відкладеннях. Тому метою даної роботи була оцінка форм знаходження чорнобильських радіонуклідів у донних відкладеннях ВО ЧАЕС через 26 років після аварії.

Матеріали та методи

Відбір та підготовка зразків

Зразки донних відкладень відбирались влітку 2012 р. в північно-західній частині ВО ЧАЕС на глибинах 5 - 7 м (рис. 1). Пробовідбір здійснювався з човна за допомогою донного пробовідбірника ковшового типу СДЧ-250. Акваторія пробовідбору була приблизно 3000 м². Було здійсне-

но два пробовідбори з інтервалом в один місяць (далі по тексту – перший та другий). Під час кожного пробовідбору було відібрано приблизно по 120 л донних відкладень, що в подальшому використовувались для модельного експерименту по оцінці динаміки форм знаходження радіонуклідів у донних відкладеннях ВО ЧАЕС при імітації їхнього осушення в природних умовах.



Рис. 1. Місце проведення першого (1) та другого (2) пробовідборів на ВО ЧАЕС.

Під час кожного пробовідбору із загального об'єму зразка після перемішування, випадковим чином, було відібрано по 10 наважок масою приблизно 30 г кожна. Таким чином для наступних досліджень використовувались два узагальнених зразки масою приблизно 300 г кожний (вологий стан). Для зневоднення зразки спочатку центрифугувались, сушилися при 105 °С, подрібнювались, просіювались через сито 2 мм для відділення залишків мушлі та гомонізувались. Проводилась гамма-спектрометрія зразків та визначення їхньої зольності шляхом випалювання аліквот зразків у муфельній печі при температурі 550 °С протягом 6 год.

Схема послідовної екстракції радіонуклідів із зразків донних відкладень ВО ЧАЕС

Для визначення форм знаходження радіонуклідів ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ^{238,239,240}Pu і ²⁴¹Am у донних відкладеннях ВО ЧАЕС використовувався метод послідовних екстракцій. Для цього з узагальнених зразків першого і другого пробовідбору відбирались по три повітряно-сухі наважки масою 10 г кожна. Проведена гамма-спектрометрія показала, що відмінність питомої активності ¹³⁷Cs та ²⁴¹Am між узагальненими зразками та відібраними з них аліквотами не перевищувала 15 %.

Послідовність вилуговування зразків та склад розчинів було підібрано з урахуванням результатів досліджень, отриманих при вилуговуванні

чорнобильських радіонуклідів з ґрунтів зони відчуження ЧАЕС [16, 17].

Вилуговування проводилось у трьох повторностях для кожного пробовідбору при співвід-

ношенні твердої і рідкої фаз 1 : 5. Умови вилуговування та реагенти, що застосовувалися, та форми радіонуклідів, що з ними асоціюються, наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Умови послідовного вилуговування радіонуклідів із зразків донних відкладень ВО ЧАЕС та форми, що з ними асоціюються

№	Реагент та умови вилуговування	Форми радіонуклідів
I	дистильована вода; 24 год при кімнатній температурі та періодичному перемішуванні	водорозчинні
II	1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (NH_4Ac); pH 7; 24 год при кімнатній температурі	обмінні
III	1 М HCl ; 24 год при кімнатній температурі	рухливі
IV	0,2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0,1 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (розчин Тама); pH 3,2; 2 год при кімнатній температурі	пов'язані з аморфними оксидами та гідроксидами Fe і Al у формі органо-мінеральних комплексів
V	8 М HNO_3 ; 24 год при кімнатній температурі	важко розчинні та асоційовані з паливними частинками (U_xO_y)
VI	залишок після п. 5 озолувався при 550 °C протягом 6 год з наступною обробкою суміші кислот 8 М HNO_3 + 10 М HCl протягом 2 год при 95 °C	пов'язані з органічними компонентами донних відкладень та паливними частинками (UO_2)
VII	залишок після п. 6 вилуговували сумішню кислот: 8 М HNO_3 + 4 М HF протягом 2 год при 95 °C	міцно фіксовані на мінеральних компонентах донних відкладень і у складі конструкційних паливних частинок ($\text{U}_x\text{Z}_y\text{O}_z$)
VIII		Нерозчинний залишок

Вилуги, що були отримані при проведенні екстракцій, відділялися від твердого залишку в центрифугі при швидкості обертання 6000 об/хв. Після декантування розчини фільтрувались через паперовий фільтр «синя стрічка». Після стадій вилуговування II - VII тверді залишки промивали дистильованою водою і отриману промивку після центрифугування і фільтрування об'єднували з відповідним розчином вилугу. Фільтри після фільтрування об'єднували з твердими залишками.

Для визначення у вилугах вмісту ^{137}Cs ($^{137}\text{Ba}^m$) і ^{241}Am застосовувався гамма-спектрометричний метод, ^{90}Sr визначався бета-радіометричним методом після радіохімічного виділення, вміст ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$ та ^{241}Am визначався за допомогою альфа-спектрометрії після радіохімічного виділення.

Вимірювання активності ^{137}Cs , $^{154,155}\text{Eu}$ і ^{241}Am виконували на гамма-спектрометричному комплексі у складі напівпровідникового детектора GL2020R з надчистого германію CANBERRA з роздільною здатністю 0,57 кеВ для енергії гамма-квантів 122 кеВ (гамма-лінія ^{57}Co) і 16000-канального амплітудного аналізатора імпульсів CANBERRA з діапазоном вимірюваних енергій від 10 до 1400 кеВ. Детектор має берилієве вікно товщиною 500 мкм. Мінімальна активність, що визначається для геометрії вимірювань для гамма-лінії 59 кеВ (^{241}Am), становила 0,1 Бк/пробу, для $^{137}\text{Ba}^m$ (661,6 кеВ) – 0,4 Бк/пробу. Обробка апаратурних спектрів виконувалась у програмному середовищі GENIE-2000.

Бета-радіометричні вимірювання ^{90}Sr (SrCO_3)

проводили на низькофоновому бета-радіометрі УМФ-1500 відразу після його радіохімічного виділення по осаджувальній методиці.

Радіохімічне виділення плутонію і америцію з вилугів виконували по іонообмінній методиці [18]. Для визначення хімічного виходу плутонію і америцію використовувалися трасери (^{242}Pu і ^{243}Am) з відомою об'ємною активністю.

Альфа-спектрометричні вимірювання проводились на 8-канальному альфа-спектрометрі фірми EG&G ORTEC OCTETE PC з напівпровідниковими кремнієвими детекторами серії BU-017-450-100 ULTRA з ефективністю реєстрації 25 % при відстані від джерела 12 мм. Фон спектрометра для енергій вище 3 МеВ був не більше одного імпульсу за годину, а роздільна енергетична здатність 19 кеВ для лінії 5486 кеВ (^{241}Am).

Радіографічні дослідження

Радіографічні дослідження проводились для візуалізації чорнобильських паливних частинок у зразках донних відкладень ВО ЧАЕС та оцінки їхнього дисперсного складу. Для цього з повітряно-сухих наважок зразків донних відкладень готувалися запаяні в тонкий поліетилен препарати, максимально наближені до моношарових, що експонувались упродовж 750 год на рентгенівській плівці РП-У («Оніко», Україна). Проявлення і фіксація плівки виконувалась відповідно до рекомендацій виробника. Зображення на плівках плям потемніння від радіоактивного випромінювання «гарячих» частинок цифрувалось за допо-

могою сканера Epson V330 Photo у відбитому світлі з роздільною здатністю 600 точок на дюйм і в подальшому аналізувались у програмному середовищі «ImageJ». Для оцінки дисперсного складу паливних частинок використовувалася експериментальна залежність (рис. 2) між діаметром плям потемніння (у пікселях) і дозою (добутком активності ^{90}Sr (Бк) у паливних частинках на час експозиції (с)). Залежність була отримана при експозиції на рентгенівській плівці впродовж різного часу лінійки з одиничних паливних частинок (рис. 3). Дані частинки були виділені зі зразків ґрунту і повітряних фільтрів і для кожної з них попередньо була виміряна активність ^{90}Sr інструментальним способом [19].

D, ум. од.

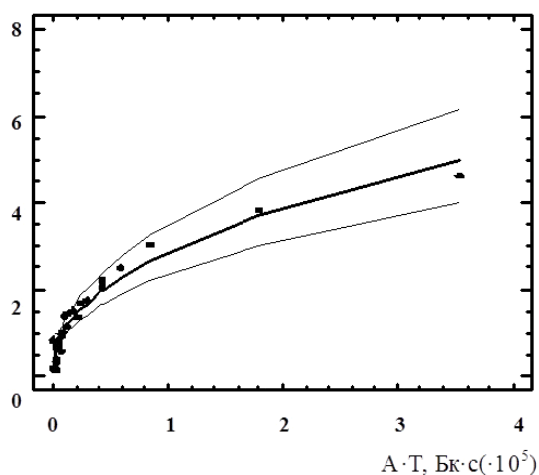


Рис. 2. Залежність між діаметром плями потемніння на рентгенівській плівці та дозою від випромінювання ^{90}Sr .

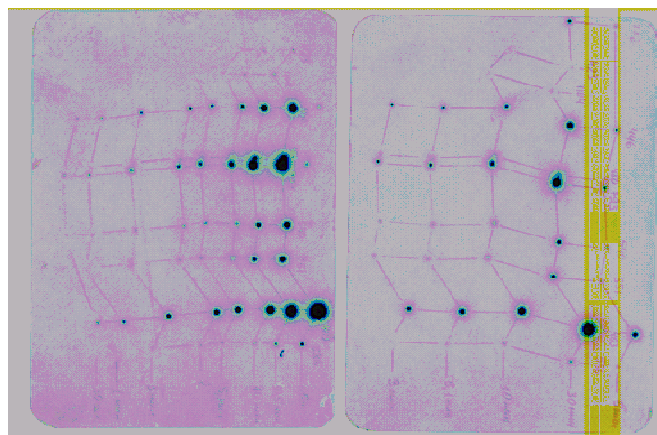


Рис. 3. Радіографія окремих паливних частинок із різним часом експозиції, що використовувалася для отримання залежності між діаметром плям потемніння та дозою випромінювання. Розмір плівок 13×18 см.

Результати та обговорення

Проведена радіографія зразків донних відкладень ВО ЧАЕС підтвердила присутність чорнобильських паливних частинок (рис. 4). За результатами досліджень переважна кількість паливних частинок має розміри < 1 мкм, при цьому їхній сумарний внесок в активність менше 1 %. Основний внесок в активність (> 80 %) припадає на

Отримана залежність апроксимувалась функцією

$$D = k \cdot (A \cdot T)^\alpha,$$

де D - діаметр плями потемніння, ум. од.; k - коефіцієнт пропорційності; A - активність ^{90}Sr у калібрувальній частинці, Бк; T - час експозиції, с; α - параметр методу.

Чутливість методу при 750-годинній експозиції становила $0,0004$ Бк ^{90}Sr на частинку, що відповідало значенню діаметра чорнобильської паливної частинки $0,5$ мкм. Необхідно відзначити, що дочірнім радіонуклідом ^{90}Sr є ^{90}Y - радіонуклід з порівняно коротким періодом напіврозпаду, що знаходиться в динамічній рівновазі з материнським радіонуклідом, і тому його активність можна вважати рівною активності ^{90}Sr . Рентгенівська плівка є значно чутливішою до бета-частинок високих енергій. У той же час як середнє, так і максимальне значення енергії бета-спектра ^{90}Y набагато вище, ніж відповідні показники ^{137}Cs і ^{90}Sr . Тому можна констатувати, що формування плям потемніння на рентгенівській плівці в основному обумовлено випромінюванням ^{90}Y . Надалі це має увазі, коли говориться про функціональну залежність між активністю ^{90}Sr в «гарячих» частинках та діаметром їхніх радіографічних зображень.

частинки діаметром більше 3 мкм (рис. 5). Вміст паливних частинок великих розмірів (фракція > 5 мкм) у зразках носить випадковий характер. Так, у 2-грамовому зразку знаходилося від 1 до 4 частинок розміром $6 - 10$ мкм. В одному зразку з трьох виявлена частинка діаметром ~ 20 мкм. При цьому для 2-грамового зразка її внесок у сумарну активність ^{90}Sr близько 30 %.

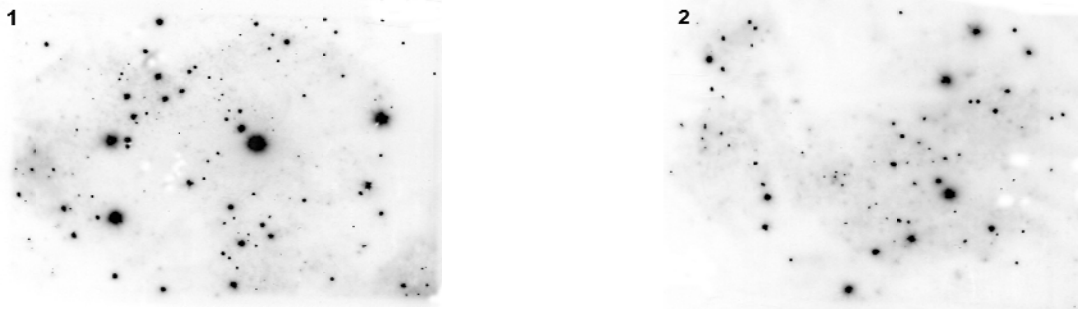


Рис. 4. Радіографічні зображення 2-грамових наважок (повітряно-сухий стан) донних відкладень ВО ЧАЕС першого (1) та другого (2) пробовідборів після застосування фільтрації у програмному середовищі «ImageJ». Фізичний розмір зображень 8×7 см.

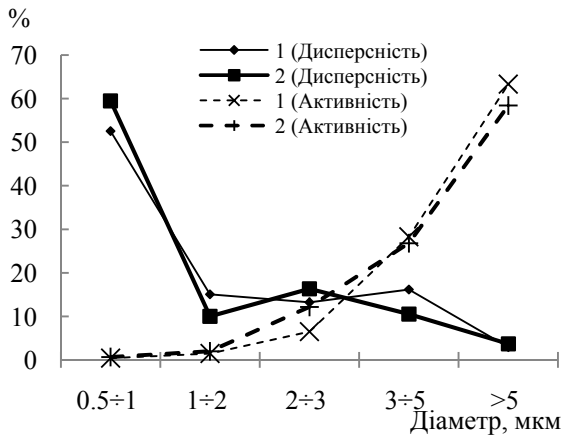


Рис. 5. Дисперсний розподіл паливних частинок у донних відкладеннях ВО ЧАЕС за розмірами та внеском у активність ^{90}Sr для зразків першого (1) та другого (2) пробовідборів (за результатами радіографічних досліджень).

Значна частина радіохімічних методик використовує 4 - 8 М HNO_3 для екстракції стронцію зі зразків. Проведена радіографія залишків донних відкладень після стадій вилуговування I - V (див. табл. 1) показала, що до 7 % активності ^{90}Sr може залишатися асоційованою з паливними частинками. При цьому в дисперсному розподілі при порівнянні з початковим зменшується внесок паливних частинок з розміром > 5 мкм і < 1 мкм (рис. 6), тобто згідно з отриманими результатами найбільш хімічно стійкі паливні частинки мають розмір близько 3 мкм.

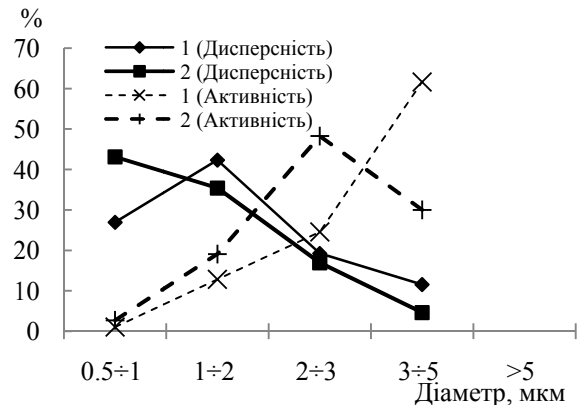


Рис. 6. Дисперсний розподіл паливних частинок за розмірами та внеском у сумарну активність ^{90}Sr у твердих залишках донних відкладень ВО ЧАЕС після стадій вилуговування I - V (див. табл. 1). За результатами радіографічних досліджень.

У табл. 2 наведено результати гамма-спектрометрії узагальнених зразків першого та другого пробовідборів та оцінку їхньої зольності у відсотках до початкової повітряно-сухої маси. Зважаючи на зольність зразків 20 - 30 %, їх можна класифікувати як замулений пісок. У табл. 2 також наведено оцінки питомої активності ^{90}Sr у донних відкладеннях у складі паливних частинок за результатами радіографічних досліджень. Відмінність питомої активності зразків, відібраних у межах однієї акваторії, можна пояснити значними градієнтами щільності забруднення донних відкладень у північній частині ВО ЧАЕС.

Таблиця 2. Питома активність та зольність зразків донних відкладень ВО ЧАЕС першого та другого пробовідборів

№ пробовідбору	Активність, Бк·г ⁻¹					Зольність, %
	⁶⁰ Co	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	²⁴¹ Am	⁹⁰ Sr*	
1	< МДА	270 ± 30	1,1 ± 0,2	7,2 ± 0,8	106	26
2	0,47 ± 0,11	160 ± 20	0,53 ± 0,14	3,8 ± 0,4	48	34

* За результатами радіографічних досліджень.

Порівняння співвідношень активності ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am у донних відкладеннях та на фракціонованому чорнобильському ядерному паливі

показує, що донні відкладення, принаймні у північній частині водойми, у 1,2 - 1,5 раза збагачені ^{137}Cs . Беручи до уваги той факт, що аварійний

витік цезію з чорнобильських паливних частинок у середньому був 30 % [20], можна констатувати, що 50 - 80 % ^{137}Cs надійшло до ВО в газоконденсаційній фазі.

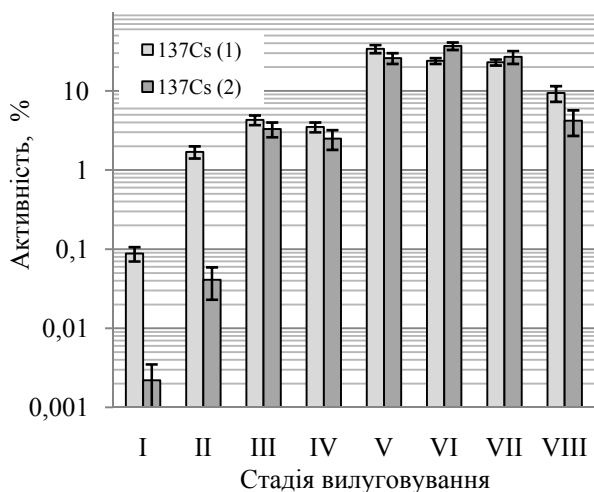


Рис. 7. Розподіл активності ^{137}Cs між фракціями, що вилуговувалися із зразків донних відкладень ВО ЧАЕС першого (1) та другого (2) пробовідборів.

Аналіз результатів послідовного вилуговування цезію із зразків донних відкладень ВО показав, що в рухливих формах знаходиться до 6 % ^{137}Cs . До 9 % цезію залишається не вилученою із зразків донних відкладень навіть після застосування «наджорстких» умов вилуговування. Звертає на себе увагу статистично значима відмінність вмісту обмінних форм ^{137}Cs між зразками першого та другого пробовідбору. Це може бути пов'язано з різним вмістом органічної речовини у зразках. Відомо, що наявність гумінових речовин, що утворюються в результаті декомпозиції органічних залишків, впливає на сорбцію радіонуклідів. Це пов'язано з присутністю в гумінах широкого спектра кисневмісних функціональних груп, що сприяє утворенню іонних і донорно-акцепторних взаємодій та водневих зв'язків, що у свою чергу сприяє очищенню води від радіонуклідів. У той же час при осадженні гумінів відбувається блокування найбільш селективних сорбційних мінералів за рахунок комплексоутворення.

Згідно з отриманими результатами загальний запас ^{90}Sr у рухливих формах у донних відкладеннях ВО ЧАЕС становить 24 ÷ 28 % від його валового вмісту. При цьому незначний вміст водорозчинних і обмінних форм ^{90}Sr (рис. 8), скоріш за все, обумовлений їхнім «вимиванням» у водну товщу.

Основна частина ^{90}Sr вилуговується з донних відкладень концентрованою азотною кислотою при контакті впродовж 24 год, про що свідчить незначне наступне вилуговування ^{90}Sr із зразків більш «сильними» реагентами та бета-радіо-

Результати досліджень розподілу активності радіонуклідів по формах знаходження в донних відкладеннях ВО ЧАЕС наведено на рис. 7 - 10.

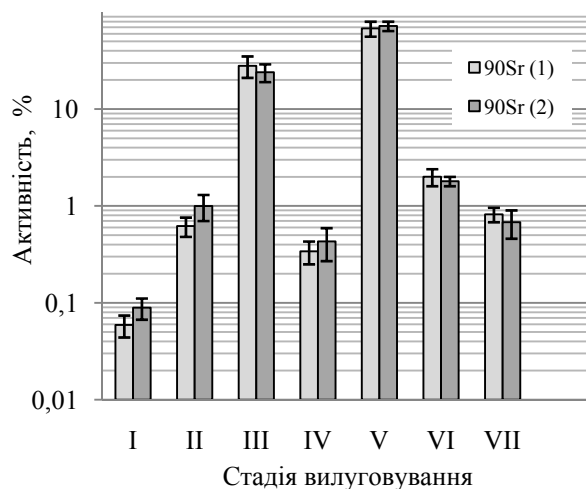


Рис. 8. Розподіл активності ^{90}Sr між фракціями, що вилуговувалися із зразків донних відкладень ВО ЧАЕС першого та другого пробовідборів.

метрія твердих залишків. При зведенні балансу кількість ^{90}Sr у вилугах після стадій VI і VII (див. табл. 1) та твердих залишках не перевищувала 5 % його валового запасу в донних відкладеннях. Ці результати непогано узгоджуються з результатами радіографічних досліджень.

Аналіз вмісту ізоотопів плутонію у послідовних вилугах указує на схожий характер їхнього розподілу між формами знаходження для зразків першого та другого пробовідборів (рис. 9). Статистично значимі відмінності спостерігаються лише для обмінних форм і форм розчинних у 8M HNO_3 . Як уже згадувалось, це може бути обумовлено різним вмістом органічної речовини у зразках, що аналізувались.

Дослідження показали, що загальна кількість рухливих форм плутонію в донних відкладеннях ВО ЧАЕС на даний час становить 3,1 - 4,2 %. Слід відзначити, що розчином Тама екстрагується значно вищий відсоток ізоотопів плутонію, ніж стронцію і америцію (6,5 - 8,4 % проти 0,34 - 0,43 % та 0,06 - 0,26 % відповідно). Це пов'язано з тим, що, по-перше, стронцій і америцій з оксалатами утворюють важкорозчинні солі і, по-друге, стронцій і америцій менш схильні до утворення комплексних сполук з компонентами ґрунтового поглинаючого комплексу, ніж плутоній.

Розподіл ^{241}Am у розчинах вилугів при проведенні послідовних екстракцій зразків донних відкладень наведено на рис. 10. Згідно з отриманими результатами кількість водорозчинних форм ^{241}Am у донних відкладеннях ВО ЧАЕС 0,002 - 0,007 %, обмінних 0,006 - 0,021 %, рухли-

вих 17 - 18 %. Обробка залишків 8М HNO₃ впродовж 24 год призводить до вилугування ще 71 - 75 % ²⁴¹Am. Озолення залишків після V стадії послідовних екстракцій упродовж 6 год при 550 °С і вилугування в суміші концентрованих азотної і соляної кислот призводить до переходу в розчин ще 3,5 - 4,5 % ²⁴¹Am. Наступне застосування суміші концентрованих азотної та плавни-

кової кислот дозволяє вилугувати 1 - 3 % америцію. Результати гамма-спектроскопії свідчать, що після завершення повного циклу вилугування у твердих залишках залишається 2 - 4 % америцію. Таким чином, основна частина ²⁴¹Am вилугується з донних відкладень після застосування 8М HNO₃.

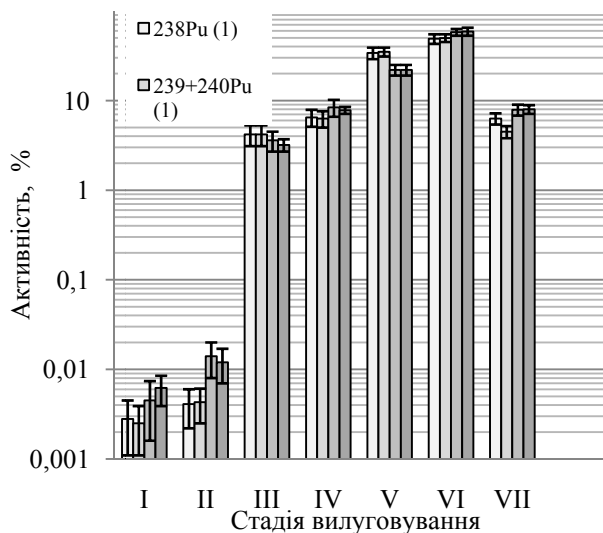


Рис. 9. Розподіл активності ізоотопів плутонію між фракціями, що вилугувалися із зразків донних відкладень ВО ЧАЕС першого та другого пробовідборів.

Зважаючи на те, що ⁹⁰Sr, ²⁴¹Am та ізотопи плутонію на відміну від ¹³⁷Cs майже не зазнали фракціонування в ядерному паливі в аварійних умовах і під час випадінь були асоційовані з паливною матрицею, слід порівняти динаміку їхнього вилугування при застосуванні послідовних екстракцій. Результати вказують на схожу поведінку при вилугуванні ⁹⁰Sr і ²⁴¹Am та відмінність для ^{238,239,240}Pu. Це може свідчити про неоднорідний розподіл радіонуклідів або селективність їхнього вилугування з об'єму паливних частинок. Зважаючи на те, що основна частина сучасного ²⁴¹Am є результатом радіоактивного розпаду ²⁴¹Pu, слід було б очікувати для америцію та ізоотопів плутонію схожість кінетичних характеристик при вилугуванні, що не спостерігається. Це може свідчити про знаходження ізоотопів плутонію у паливній компоненті радіоактивного викиду у фазах з різною розчинністю.

Інше пояснення вибіркового вилугування

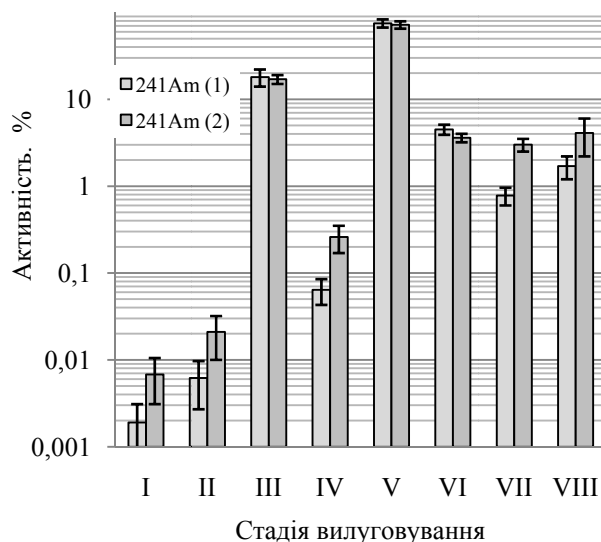


Рис. 10. Розподіл активності ²⁴¹Am між фракціями, що вилугувалися із зразків донних відкладень ВО ЧАЕС першого та другого пробовідборів.

радіонуклідів може бути пов'язане із структурою паливних частинок. Їхній морфологічний аналіз свідчить, що основна маса паливних частинок має зернисту структуру і складається з кристалітів (рис. 11), що обумовлено технологією виготовлення уранового палива шляхом пресування та спікання порошку UO₂ з розміром зерен 5 - 50 мкм. У реакторі при високих температурах відбувається перекристалізація ядерного палива. З кристалографії відомо, що міжзеренні границі є дефектами кристалічної структури і мають знижену електричну й температурну провідність, тому саме на границі зерен зазвичай скупчуються домішки, дислокації, деформації та утворюються виділення вторинних фаз, що призводить до більш інтенсивного протікання хімічних реакцій. Відповідно продукти поділу за рахунок дифузійного переносу по-різному можуть накопичуватися на границі зерен і вибірково реагувати з розчинниками.

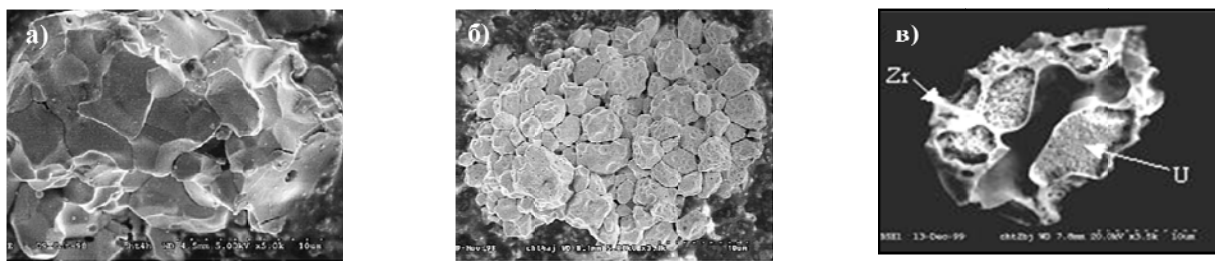


Рис. 11. Типовий вигляд чорнобильських паливних частинок з колекції УкрНДІСГР: а - з UO₂ матрицею; б - з U_xO_y матрицею; в - з U_xZrO₂ матрицею.

З отриманих результатів витікає, що більше 98 % радіонуклідів у донних відкладеннях ВО ЧАЕС на даний час знаходяться в необмінному стані. Значна частина активності радіонуклідів залишається не вилученою з твердої фази донних відкладень ВО ЧАЕС навіть після застосування «наджорстких» умов екстракції. Це може свідчити про знаходження ^{90}Sr , $^{238,239,240}\text{Pu}$ і ^{241}Am і частини ^{137}Cs у складі хімічно дуже стійких паливних частинок і відповідно дана частина радіонуклідів не може бути мобілізована в природних умовах навіть упродовж сотні років.

Значна частина ^{137}Cs потрапила у ВО ЧАЕС у вигляді його летючих сполук після вивільнення з матриці ядерного палива при аварійних температурах. Завдяки низькій енергії гідратації частина цезію могла міцно зафіксуватися в міжпакетному просторі градки глинистих мінералів донних відкладень і залишатися не вилученою при проведенні екстракції.

Оцінити вміст радіонуклідів у донних відкладеннях ВО ЧАЕС у складі паливних частинок можна виходячи з підходу запропонованого в роботі [21]. Припускається, що радіонукліди, які при послідовному вилуговуванні переходять у розчини на стадіях I + II + III + IV, асоційовані з різними компонентами поглинаючого ґрунтового комплексу і відповідно представляють частину паливних частинок, що вже розчинилися. У табл. 3 наведено сумарний вміст ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ і ^{241}Am у вилугах стадій I + II + III + IV.

Таблиця 3. Відносний вміст радіонуклідів у фракціях I + II + III + IV, % від сумарного вмісту в пробі

№ пробовідбору	^{90}Sr	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am
1	29 ± 7	11 ± 3	18 ± 4
2	25 ± 5	10 ± 2	17 ± 2

Таким чином, можна припустити, що на 2012 р. від 70 до 90 % активності радіонуклідів у донних відкладеннях ВО ЧАЕС залишаються асоційованими з паливними частинками.

Висновки

Проведено комплексні дослідження форм знаходження ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$ і ^{241}Am та дисперсного складу паливних частинок у зразках донних відкладень ВО ЧАЕС через 26 років після аварії. За їхніми результатами основна частина радіонуклідів у донних відкладеннях знаходиться в необмінному стані (> 98 %), при цьому у складі матриці паливних частинок може міститися близько 70 % ^{90}Sr та більш ніж 80 % ^{241}Am і ізотопів плутонію. Після вилуговування донних відкладень у 8 М HNO_3 до 7 % активності ^{90}Sr залишається асоційованою з матрицею паливних частинок. Найбільш хімічно стійкі паливні частинки мають розмір близько 3 мкм. Звертає на себе факт схожої поведінки при екстракції ^{90}Sr і ^{241}Am і відмінність у вилуговуванні $^{238,239,240}\text{Pu}$. Отримані результати свідчать про наявність вибіркового вилуговування радіонуклідів з матриці паливних частинок.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Зарубін О.Л. Проблеми поводження з водоймою-охолоджувачем після закриття ЧАЕС // Бюлетень екологічного стану зони відчуження та зони безумовного (обов'язкового) відселення. - 2002. - № 2 (20). - С. 17 - 22.
2. Казаков С.В., Вовк П.С., Фильчагов Л.П. Радиоэкологическое состояние пруда-охладителя ЧАЭС // Проблемы Чернобыльской зоны отчуждения. - К.: Наук. думка. - 1994. - Вып. 1. - С. 129 - 138.
3. Buckley M.J. et al. Drawing up and evaluating remediation strategies for the Chernobyl cooling pond. European Commission Service Contract N B7-5230/2000/306958/MAR/C2 // Report of NNC Ltd, C6476/PR/001, Issue 01, Sept. 2002.
4. Radio-Ecological Study of the Chernobyl Cooling POND and options for remediation (RESPOND) INTAS-2001-0556 Final Report by Ukrainian Hydrometeorological Institute, Kiev, 2005. - 36 p.
5. Кіреєв С.І., Годун Д.О., Вишневецький Д.О. та ін. Радіаційний стан на території зони відчуження у 2009 році // Бюлетень екологічного стану зони відчуження та зони безумовного (обов'язкового) відселення. - 2010. - № 1(35). - С. 3 - 17.
6. Kashparov V.A., Protsak V.P., Ahamdach N. et al. Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel : influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in contaminated soil of Chernobyl // Journal of Nuclear Materials. - 2000. - Vol. 279. - P. 225 - 233.
7. Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред / Ю. А. Израэль, С. М. Вакуловский, В. А. Ветров и др.; Под ред. Ю. А. Израэля. - Л.: Гидрометеиздат, 1990. - 296 с.
8. Гудков Д.И., Каглян А.Е., Назаров А.Б., Кленус В.Г. Радионуклиды в рыбе Зоны отчуждения Чернобыльской АЭС // Доп. НАН України. - 2007. - № 12. - С. 177 - 183.
9. Nasvit O. I. Radioecological situation in the cooling pond of Chernobyl NPP, Recent Research Activity about Chernobyl NPP Accident in Belarus, Ukraine and Russia, Rep. KURAI-KR-79, 74-85. - Kyoto University, Japan, 2002.
10. Buckley M.J., Bugai D., Dutton L.M.C.D. et al. Drawing Up and Evaluating Remediation Strategies for the Chernobyl Cooling Pond. Final Report, Rep. C6476/TR/001/2002, NNC, Knutsford, UK, 2002. - 92 p.

11. *Кашипаров В.О., Хомутинін Ю.В., Глуховський О.С. та ін.* Оцінка небезпечності вторинного вітрового переносу радіоактивних аерозолів після часткового осушення водойми-охолоджувача ЧАЕС // Бюлетень екологічного стану зони відчуження та зони безумовного (обов'язкового) відселення. - 2003. - № 1(21). - С. 67 - 74.
12. *Ганжа Х., Кленус В., Гудков Д.* Форми вмісту радіонуклідів у донних відкладеннях і вищій водяній рослинності озерних екосистем чорнобильської зони відчуження // Вісн. Львів. ун-ту. - 2010. - Вип. 54. - С. 145 - 150.
13. *Пирнач Л.С.* Радиоактивное загрязнение донных отложений водоема-охладителя ЧАЭС. II. Распределение ^{137}Cs , ^{241}Am , ^{90}Sr в твердой фазе грунта // Ядерна фізика та енергетика. - 2011. - Т. 12, № 4. - С. 385 - 393.
14. *Петров М.Ф., Кірсеєв С.І.* Природне заростання ложа водойми-охолоджувача ЧАЕС після пониження його рівня // Бюлетень екологічного стану зони відчуження та зони безумовного (обов'язкового) відселення. - 2006. - № 1 (27). - С. 78 - 82.
15. *Зарубін О.Л.* Проблеми поводження з водоймою-охолоджувачем після закриття ЧАЕС // Бюлетень екологічного стану зони відчуження та зони безумовного (обов'язкового) відселення. - 2002. - Т. 20, № 2. - С. 17 - 21.
16. *Агеев В.А., Одинцов А.А., Саженьюк А.Д., Сацюк В.А.* Определение форм нахождения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в почвах зоны отчуждения Чернобыльской АЭС // Агроэкологичний журнал. - 2001. - № 2 - С. 68 - 74.
17. *Одинцов А.А., Саженьюк А.Д., Сацюк В.А.* Изучение ассоциации ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm с почвенным поглощающим комплексом почв, типичных для ближней зоны ЧАЭС // Радиохимия. - 2004. - Т. 46, № 1. - С. 87 - 92.
18. *Ageyev V. A., Odintsov O. O., Sajeniouk A. D.* Routine radiochemical method for the determination of ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in environmental samples // J. Radioanal. Nucl. Chem. - 2005. - Vol. 264, No. 2. - P. 337 - 342.
19. *Yoschenko V.I., Kashparov V.A., Protsak V.P., Tschiersch J.* Autoradiographical methods for the assessment of radionuclides in hot particles on filter samples // Applied Radiation and Isotopes. - 2003. - Vol. 58. - P. 95 - 102.
20. *Лоцилов Н.А., Кашипаров В.А., Процак В.П., Юдин Е.Б.* Фракционирование радионуклидов в Чернобыльских топливных горячих частицах // Радиохимия. - 1992. - № 5. - С. 125 - 135.
21. *Одинцов О.О.* Визначення міри розчинення паливної компоненти випадань в грунтах ближньої зони Чорнобильської АЕС // Зб. наук. праць Ін-ту ядерних дослід. - 2003. - № 1(9). - С. 82 - 90.

В. П. Процак¹, А. А. Одинцов²

¹ *Український НІІІ сільськогосподарської радіології НУБіП України, Київ*

² *Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, Чорнобиль*

ОЦЕНКА ФОРМ НАХОЖДЕНИЯ ЧЕРНОБЫЛЬСКИХ РАДИОНУКЛИДОВ В ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ВОДОЕМА-ОХЛАДИТЕЛЯ ЧАЭС

Оценены формы нахождения радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am и дисперсный состав топливных частиц в донных отложениях северной части водоема-охладителя ЧАЭС. По результатам исследований (по состоянию на 2012 г.) подавляющая доля радионуклидов в донных отложениях находится в необменном состоянии (> 98 %), при этом в составе топливных частиц может содержаться около 70 % ^{90}Sr и более 80 % ^{241}Am и изотопов плутония. Полученные результаты указывают на избирательное выщелачивание радионуклидов из матрицы топливных частиц.

Ключевые слова: последовательное выщелачивание радионуклидов, формы нахождения радионуклидов, радиоактивное загрязнение донных отложений водоема-охладителя ЧАЭС, дисперсный состав топливных частиц.

V. P. Protsak¹, O. O. Odintsov²

¹ *Ukrainian Institute of Agricultural Radiology*

National University of Life and Environmental Sciences of Ukraine, Kyiv

² *Institute of Safety Problems of Nuclear Power Plants, National Academy of Sciences of Ukraine, Chornobyl*

ASSESSMENT OF FORMS FINDING OF CHERNOBYL RADIONUCLIDES IN BOTTOM SEDIMENTS OF COOLING POND OF THE ChNPP

Assessment of forms finding of radionuclides ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{238}Pu , $^{239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am and dispersal composition of fuel particles in bottom sediments of cooling pond of the ChNPP is carried out. According to the results of research in the year of 2012 more than 98 % of radionuclides in bottom sediments were in non-exchange (exchangeable) state, while in the composition of the fuel particles can be contained about 70% ^{90}Sr and more than 80 % ^{241}Am and of the plutonium isotopes. Obtained results indicate the selective leaching of radionuclides from the matrix of fuel particles.

Keywords: sequential leaching of radionuclides, forms of radionuclides, radioactive contamination of sediments of cooling pond of the ChNPP, dispersion distribution of the fuel particles.

REFERENCES

1. *Zarubin O.L.* // Byuleten' ekologichnogo stanu zony vidchuzhennya ta zony bezumovnoho (obov'yazkovogo) vidselelnya. - 2002. - No. 2 (20). - P. 17 - 22. (Ukr)
2. *Kazakov S.V., Vovk P.S., Filchagov L.P.* // Problemy Chernobyl'skoj zony otchuzhdeniya. - K.: Nauk. dumka. - 1994. - Issue 1. - P. 129 - 138. (Rus)
3. *Buckley M.J. et al.* Drawing up and evaluating remediation strategies for the Chernobyl cooling pond. European Commission Service Contract N B7-5230/2000/306958/MAR/C2 // Report of NNC Ltd, C6476/PR/001, Issue 01, Sept. 2002.
4. *Radio-Ecological Study of the Chernobyl Cooling POND and options for remediation (RESPOND) INTAS-2001-0556 Final Report by Ukrainian Hydrometeorological Institute, Kiev, 2005.* - 36 p.
5. *Kiryeyev S.I., Godun D.O., Vyshnevskiy D.O. et al.* // Byuleten' ekologichnogo stanu zony vidchuzhennya ta zony bezumovnoho (obov'yazkovogo) vidselelnya. - 2010. - No. 1(35). - P. 3 - 17. (Ukr)
6. *Kashparov V.A., Protsak V.P., Ahamdach N. et al.* Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel : influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in contaminated soil of Chernobyl // *Journal of Nuclear Materials.* - 2000. - Vol. 279. - P. 225 - 233.
7. *Chernobyl: radioactive pollution of the environment / Yu. A. Izrael, S. M. Vakulovskij, V. A. Vetrov et al.; Ed. by Yu. A. Izrael.* - Leningrad: Gidrometeoizdat, 1990. - 296 p. (Rus)
8. *Gudkov D.I., Kaglyan A.E., Nazarov A.B., Klenus V.G.* // *Dop. NAN Ukrayiny.* - 2007. - No. 12. - P. 177 - 183. (Rus)
9. *Nasvit O. I.* Radioecological situation in the cooling pond of Chernobyl NPP, Recent Research Activity about Chernobyl NPP Accident in Belarus, Ukraine and Russia, Rep. KURAI-KR-79, 74-85. - Kyoto University, Japan, 2002.
10. *Buckley M.J., Bugai D., Dutton L.M.C.D. et al.* Drawing Up and Evaluating Remediation Strategies for the Chernobyl Cooling Pond. Final Report, Rep. C6476/TR/001/2002, NNC, Knutsford, UK, 2002. - 92 p.
11. *Kashparov V.O., Khomutynin Yu.V., Glukhovskiy O.S. et al.* // Byuleten' ekologichnogo stanu zony vidchuzhennya ta zony bezumovnoho (obov'yazkovogo) vidselelnya. - 2003. - No. 1(21). - P. 67 - 74. (Ukr)
12. *Ganzha Kh., Klenus V., Gudkov D.* // *Visn. L'viv. Un-tu.* - 2010. - Issue 54. - P. 145 - 150. (Ukr)
13. *Pirnach L.S.* // *Nucl. Phys. At. Energy.* - 2011. - Vol. 12, No. 4. - P. 385 - 393. (Rus)
14. *Petrov M.F., Kiryeyev S.I.* // Byuleten' ekologichnogo stanu zony vidchuzhennya ta zony bezumovnoho (obov'yazkovogo) vidselelnya. - 2006. - No. 1 (27). - P. 78 - 82. (Ukr)
15. *Zarubin O.L.* // Byuleten' ekologichnogo stanu zony vidchuzhennya ta zony bezumovnoho (obov'yazkovogo) vidselelnya. - 2002. - Vol. 20, No. 2. - P. 17 - 21. (Ukr)
16. *Ageev V.A., Odintsov A.A., Sazhenyuk A.D., Satsyuk V.A.* // *Agroekologichnyi zhurnal.* - 2001. - No. 2 - P. 68 - 74. (Rus)
17. *Odintsov A.A., Sazhenyuk A.D., Satsyuk V.A.* // *Radiokhimiya.* - 2004. - Vol. 46, No. 1. - P. 87 - 92. (Rus)
18. *Ageyev V. A., Odintsov O. O., Sajeniouk A. D.* Routine radiochemical method for the determination of ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in environmental samples // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* - 2005. - Vol. 264, No. 2. - P. 337 - 342.
19. *Yoschenko V.I., Kashparov V.A., Protsak V.P., Tschiersch J.* Autoradiographical methods for the assessment of radionuclides in hot particles on filter samples // *Applied Radiation and Isotopes.* - 2003. - Vol. 58. - P. 95 - 102.
20. *Loshchilov N.A., Kashparov V.A., Protsak V.P., Yudin E.B.* // *Radiokhimiya.* - 1992. - No. 5. - P. 125 - 135. (Rus)
21. *Odintsov A.A.* // *Zb. nauk. prats' In-tu yadernykh doslid.* - 2003. - No. 1(9). - P. 82 - 90. (Ukr)

Надійшла 21.05.2014

Received 21.05.2014