

О. О. Одінцов, Л. А. Паламар, Л. Б. Чикур

Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна

Форми знаходження радіонуклідів у донних відкладеннях приміщення 012/7 об'єкта «Укриття»

Ключові слова:

цезій-137, стронцій-90, плутоній-238, 239, 240, америцій-241, форми знаходження, донні відкладення, новий безпечний конфайнмент, об'єкт «Укриття»

Представлено результати визначення форм знаходження урану і радіонуклідів у донних відкладеннях приміщення 012/7 об'єкта «Укриття». Донні відкладення утворилися після висихання радіоактивно забрудненої води у приміщеннях нового безпечного конфайнмента (НБК) об'єкта «Укриття» внаслідок встановлення «Арки» НБК у проектне положення. Методом послідовних екстракцій визначено кількість водорозчинних, обмінних, карбонатних, специфічно сорбованих і кислоторозчинних форм урану, продуктів поділу (^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu) і трансуранових елементів (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am і ^{244}Cm) у донних відкладеннях приміщення 012/7 на позначці –0,65 м басейну-барботера. Вміст урану в донних відкладеннях приміщення 012/7 становить $1,02 \pm 0,26$ г/кг. Відносний вміст ізотопів урану ^{234}U — 0,0159, ^{235}U — 1,09, ^{236}U — 0,192 і ^{238}U — 98,71 %. У досліджених пробах донних відкладень приміщення 012/7 питома активність ^{90}Sr становить $5,7 \cdot 10^6$, ^{137}Cs — $6,3 \cdot 10^6$, ^{154}Eu — $4,6 \cdot 10^3$, ^{238}Pu — $2,8 \cdot 10^3$, $^{239+240}\text{Pu}$ — $6,1 \cdot 10^3$, ^{241}Am — $3,9 \cdot 10^4$ і ^{244}Cm — $9,9 \cdot 10^2$ Бк/г. Сумарна кількість водорозчинних та обмінних форм ^{90}Sr і ^{137}Cs становить 46–65 % від валового вмісту. Рухомі форми урану — 35–40 %. Плутоній в основному знаходиться в кислоторозчинних формах (83 %). Частка рухомих форм ^{154}Eu , ^{241}Am і ^{244}Cm у донних відкладеннях становить 50–55 %.

Вступ

Одним із факторів радіаційної безпеки в об'єкті «Укриття» до встановлення «Арки» нового безпечно-го конфайнмента (НБК) над об'єктом «Укриття» була радіоактивно забруднена вода (РЗВ). Неорганізовані скупчення РЗВ в основному були локалізовані на нижніх позначках комплексу НБК — об'єкт «Укриття» у приміщеннях 001/3, 009/4, 017/2, 012/5–8 і 012/13–16 басейну-барботера [1]. Вміст урану в РЗВ об'єкта «Укриття» — від 2,5 до 30 г/м³. Середні значення об'ємної активності ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$ і ^{241}Am у РЗВ приміщення 012/7 у 2017 р. були $1,4 \cdot 10^{10}$, $3,7 \cdot 10^{10}$, $3,1 \cdot 10^6$ і $5,3 \cdot 10^7$ Бк/м³ [2]. Після встановлення «Арки» НБК у проектне положення надходження атмосферних опадів у підпокрівельний

простір об'єкта «Укриття» припинилися і розпочався процес випаровування води з неорганізованих скупчень рідких радіоактивних відходів [2]. У результаті фізико-хімічних процесів коагуляції, осадження дисперсної фази важкорозчинних солей у цих скупченнях води утворюються донні відкладення (ДВ), що містять уран і радіонукліди. У 2018 р. скупчення РЗВ, локалізовані в південній частині приміщень 012/5–8 басейну-барботера, повністю висохли. Під час літнього періоду в результаті конденсації вологи в цих приміщеннях утворюються невеликі скупчення РЗВ, які за осінньо-зимовий період висихають. У результаті висихання РЗВ на підлозі приміщень 012/5–8 утворилися високоактивні ДВ. Інформація про дисперсний склад, вміст урану і питомої активності радіонуклідів у ДВ, які утворились

© О. О. Одінцов, Л. А. Паламар, Л. Б. Чикур, 2021

у приміщеннях на нижніх позначках об'єкта «Укриття», практично відсутня.

Форми знаходження радіонуклідів і їхня стійкість до впливу реагентів різної хімічної природи у ґрунтах і ДВ водойми-охолоджувача (ВО) ЧАЕС, які були відібрані у ближній зоні ЧАЕС, вивчені в роботах [3–6]. У дернових підзолистих піщаних ґрунтах на північному сліді радіоактивних випадань у результаті значної деструкції паливних «гарячих» частинок спостерігалася висока міграційна здатність ^{90}Sr . У роботі [4] наведено результати вилуговування ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ і ^{241}Am дистильованою водою, 1 моль/л розчином амонійно-ацетатного буфера (рН 4,8), 1 моль/л HCl та 8 моль/л HNO_3 з пошарових зразків різних типів ґрунтів зони відчуження ЧАЕС. Визначено, що сумарна кількість водорозчинних та обмінних форм знаходження радіонуклідів $^{239+240}\text{Pu}$ і ^{241}Am не більше, ніж 15–20 %, причому 80–90 % $^{239+240}\text{Pu}$ фіксується на твердому залишку ґрунтів. Частка кислоторозчинних форм (1 моль/л HCl) ^{241}Am може досягати 60 %.

У роботі [5] наведено результати послідовного вилуговування радіонуклідів зі зразків ДВ ВО ЧАЕС, які показали, що в рухливих формах знаходиться до 6 % ^{137}Cs , запас ^{90}Sr у рухливих формах становить 24÷28 % від його валового вмісту, кількість рухливих форм плутонію становить 3,1–4,2 %. У роботі відзначено, що розчином Тамма екстрагується значно вищий відсоток ізотопів плутонію, ніж стронцію та америцію (6,5–8,4 % проти 0,34–0,43 % та 0,06–0,26 % відповідно). Кількість водорозчинних форм ^{241}Am у ДВ ВО ЧАЕС становила 0,002–0,007 %, обмінних 0,006–0,021 %, рухливих 17 %.

У роботі [7] експериментально визначено, що вилуговування ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ і ^{241}Am із проб різних видів лавоподібних паливовмісних матеріалів (ЛПВМ) дистильованою водою та імітатором «блочної» води (лужний гідрокарбонатний розчин) не перевищує десяті частки відсотка.

Аерозольний стан у приміщенні 012/7 об'єкта «Укриття» вивчено в роботі [8], в якій визначена питома активність ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239,240}\text{Pu}$ і ^{241}Am та дисперсний вміст аерозолів. Гамма-спектрометричні вимірювання та радіохімічні аналізи показали, що усереднені відношення радіонуклідів-продуктів аварії 4-го блока ЧАЕС в аерозольних пробах і зразках ЛПВМ практично ідентичні. Це свідчить про те, що відбувається деструкція ЛПВМ і частковий перехід матеріалів в аерозольний стан. Вторинний вітровий підйом високодисперсної фракції ДВ помітно впливає на радіонуклідний склад і фізико-хімічні властивості радіоактивних аерозолів у приміщенні 012/7.

Визначення фізико-хімічних форм знаходження урану і радіонуклідів у ДВ, які утворюються внаслідок висихання РЗВ на нижніх позначках об'єкта «Укриття», дозволить визначити міграційні характеристики урану і радіонуклідів. Дані про ступінь розчинності ДВ необхідні для прогнозу щодо перерозподілу урану і радіонуклідів у випадку надходження води в НБК — об'єкт «Укриття».

Мета цієї роботи полягала у визначенні фізико-хімічних форм знаходження урану і радіонуклідів у ДВ, що утворилися в результаті висихання неорганізованих скупчень РЗВ у приміщеннях 012/5–8 об'єкта «Укриття».

Методика експерименту

На плані приміщень 4-го блока ЧАЕС на позначці 0,00 м (рис. 1) і вертикальному розрізі приміщень басейну-барботера (рис. 2) показано місце відбору проб ДВ у приміщенні 012/7 на позначці –0,65 м. До 2017 р. приміщення 012/5–8 в осях 45–49 і рядах Г–Ж були по всій площі приміщень (362 м²) заповнені водою. Глибина водного скупчення залежно від сезону (зима — літо) 5–10 см. Вміст урану і питомі активності радіонуклідів у РЗВ приміщень 012/7 і 012/8 наведено в табл. 1. У табл. 2 наведено концентрації макрокомпонентів у РЗВ цих приміщень. Унаслідок випаровування води у 2018 р. приміщення 012/5–8 повністю висохли, на підлозі цих приміщень утворилися високоактивні ДВ (рис. 3).

Проби ДВ відбирали 12 червня 2018 р. у приміщенні 012/7 із площі 100 см² у пластиковий контейнер; ДВ — це пісок характерного жовто-бурого кольору (рис. 4).

Визначення водорозчинних, обмінних, специфічно сорбованих, рухомих та кислоторозчинних форм урану і радіонуклідів ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am і ^{244}Cm у ДВ приміщення 012/7 виконувалися методом послідовних екстракцій. Схема послідовних обробіток наважок ДВ відповідає загальноприйнятим методикам [9–11] з деякими змінами, що пов'язані зі специфікою об'єкта дослідження та обмеженнями радіохімічних методів визначення вмісту радіонуклідів. Міграційна здатність радіонуклідів, асоційованих із ДВ, визначається кількістю водорозчинних, обмінних, карбонатних та рухомих (розчинних у кислотах з низькою концентрацією) форм [9]. Для визначення кількості водорозчинних, обмінних (які пов'язані з карбонатами та специфічно сорбовані) і кислоторозчинних форм урану і радіонуклідів наважки повітряно-сухих проб ДВ послідовно обробляли розчинами різних реагентів. Наводимо схему визначення хімічних форм урану і радіонуклідів у ДВ приміщення 012/7.

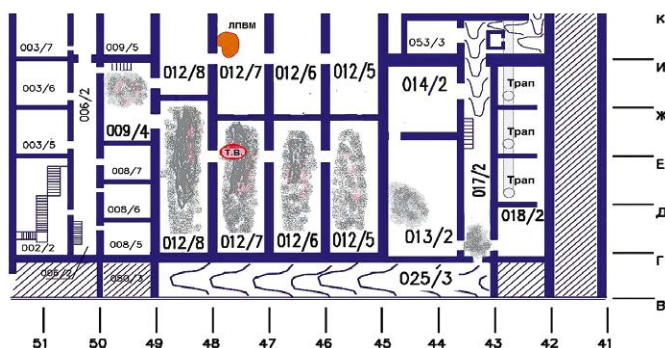


Рис. 1. Схема приміщень 012/5–8 об'єкта «Укриття» та місце відбору проб донних відкладень

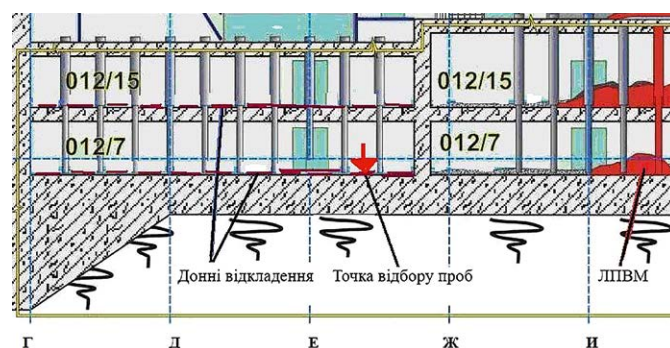
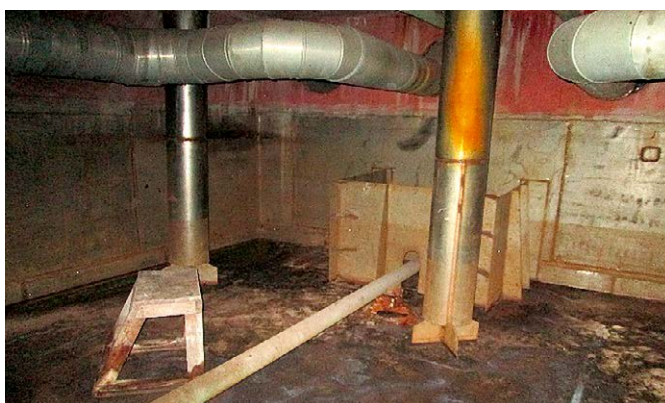
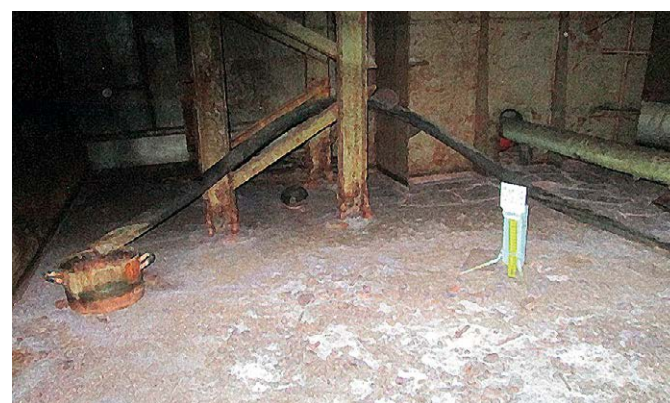


Рис. 2. Вертикальний розріз приміщень басейну-барботера (донні відкладення)



Приміщення 012/7



Приміщення 012/8

Рис. 3. Донні відкладення у приміщеннях 012/5–8 об'єкта «Укриття»

Таблиця 1. Вміст радіонуклідів у воді, Бк/дм³

Номер приміщення	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	²³⁸ Pu	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm
012/7	1,24 · 10 ⁷	2,78 · 10 ⁷	1,12 · 10 ⁴	2,39 · 10 ³	4,76 · 10 ³	7,14 · 10 ⁴	2,21 · 10 ³
012/8	1,18 · 10 ⁷	3,74 · 10 ⁷	4,16 · 10 ³	9,52 · 10 ²	2,07 · 10 ³	3,09 · 10 ⁴	9,34 · 10 ²

Таблиця 2. Концентрація макрокомпонентів у воді, мг/дм³

Номер приміщення	U	pH	HPO ₄ ⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺
012/7	46	8,9	1,1	40	570	18	290	52	9,7
012/8	44	8,8	0,36	130	540	96	350	38	5,7

Схема послідовних екстракцій

Форма надходження	Реагент
1. Водорозчинна	Дистильована вода (H ₂ O)
2. Обмінна	1 моль/л CH ₃ COONH ₄ , pH 7,0
3. Карбонатна та специфічно сорбована	1 моль/л CH ₃ COONH ₄ , pH 4,8
4. Рухома	1 моль/л HCl
5. Кислоторозчинна	9 моль/л HCl
6. Нерозчинний залишок	HNO ₃ + HF, після озонення при 600°C

Вилуговування урану і радіонуклідів виконувалися в статичних умовах за кімнатної температури протягом 24 год при періодичному перемішуванні дистильованою водою; розчином 1 моль/л ацетату амонію при pH 7,0; розчином 1 моль/л ацетату амонію при pH 4,8; розчином 1 моль/л соляної кислоти і розчином 9 моль/л соляної кислоти. Обробку наважок ДВ кожним реактивом виконували послідовно. Перед додаванням реагентів нерозчинний залишок промивали дистильованою водою. Співвідношення рідкої і твер-



Рис. 4. ДВ, відібрані в приміщенні 012/7 об'єкта «Укриття»

дої фаз 1 : 10. Рідку фазу відокремлювали від нерозчинного залишку центрифугуванням при 6 000 об/хв з подальшим фільтруванням через паперовий фільтр.

У всіх вилуговуючих розчинах та нерозчинному залишку визначали вміст урану і радіонуклідів. Активність гамма-випромінюючих радіонуклідів ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am визначали гамма-спектрометричними вимірюваннями на гамма-спектрометричному комплексі у складі напівпровідникового детектора GL2020R із надчистого германію CANBERRA і 16 000-канального амплітудного аналізатора імпульсів CANBERRA. Обробка апаратурних спектрів виконувалася в програмному середовищі GENIE-2000.

Вміст урану, ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am і ^{244}Cm визначали з однієї проби вилуговуючих розчинів за іонообмінною методикою [12], яка дозволяє послідовно виділяти без носія ^{90}Sr , уран, ^{238}Pu та $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am і ^{244}Cm . Як індикатори хімічного виходу використовували розчини ^{232}U , ^{242}Pu і ^{243}Am з добре відомою об'ємною активністю. Активність ^{90}Sr визначали бета-радіометричними вимірюваннями після радіохімічного виділення за осаджувальною методикою на низькофоновому бета-радіометрі УМФ-1500. Активність ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am і ^{244}Cm визначали альфа-спектрометричними вимірюваннями джерел $^{238}\text{Pu} + ^{239+240}\text{Pu}$ та $^{241}\text{Am} + ^{244}\text{Cm}$ після радіохімічного виділення на альфа-спектрометрі Alpha Duo фірми ORTEC. Концентрацію урану визначали спектрофотометричним методом. Ізотопний склад урану розраховували на підставі альфа-спектрометричних вимірювань

активності ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U і ^{238}U після радіохімічного виділення фракції урану. Похибка визначення концентрації урану та об'ємної активності радіонуклідів не перевищувала 10–15 %.

Результати експерименту та обговорення

Питома активність радіонуклідів у повітряно-сухих наважках ДВ приміщення 012/7 наведена в табл. 3. У досліджених зразках ДВ приміщення 012/7 активність (Бк/г) ^{90}Sr становила $5,7 \cdot 10^6$, ^{137}Cs — $6,3 \cdot 10^6$, ^{154}Eu — $4,6 \cdot 10^3$, ^{238}Pu — $2,8 \cdot 10^3$, $^{239+240}\text{Pu}$ — $6,1 \cdot 10^3$, ^{241}Am — $3,9 \cdot 10^4$ і ^{244}Cm — $9,9 \cdot 10^2$. Потрібно відзначити, що в чорних ЛПВМ вміст ^{90}Sr — $3,8 \cdot 10^7$ і ^{137}Cs $1,7 \cdot 10^7$ Бк/г, тобто в ДВ ^{90}Sr і ^{137}Cs менший, ніж у ЛПВМ, у 6,6 і 2,7 раза відповідно.

Вміст урану в досліджених зразках ДВ $1,02 \pm 0,26$ мг/г. Відносний вміст ізотопів урану ^{234}U — 0,0159, ^{235}U — 1,09, ^{236}U — 0,192 і ^{238}U — 98,71 %. Ізотопний склад урану в ДВ в цілому відповідає ізотопному складу опроміненого палива 4-го блока ЧАЕС із середнім вигоранням.

Поряд з абсолютними значеннями питомої активності радіонуклідів у ДВ для виявлення механізмів утворення ДВ і особливостей міграції радіонуклідів із водними потоками важливе значення мають співвідношення між активностями різних радіонуклідів, які представляють елементи різних груп періодичної системи елементів. У табл. 4 представлено співвідношення активності радіонуклідів до активності $^{239+240}\text{Pu}$

Таблиця 3. Питома активність радіонуклідів у ДВ, Бк/г

^{90}Sr	^{137}Cs	^{154}Eu	^{155}Eu
$(5,72 \pm 1,61) \cdot 10^6$	$(6,31 \pm 1,58) \cdot 10^6$	$(4,61 \pm 0,22) \cdot 10^3$	$(6,72 \pm 0,39) \cdot 10^2$
^{238}Pu	$^{239+240}\text{Pu}$	^{241}Am	^{244}Cm
$(2,81 \pm 0,36) \cdot 10^3$	$(6,14 \pm 0,67) \cdot 10^3$	$(3,89 \pm 0,34) \cdot 10^4$	$(9,88 \pm 3,63) \cdot 10^2$

Таблиця 4. Співвідношення між активностями радіонуклідів у воді та ДВ приміщення 012/7 об'єкта «Укриття»

Проба	$^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$	$^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{154}\text{Eu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$	$^{244}\text{Cm}/^{239+240}\text{Pu}$
Вода	2,71	12100	4460	2,66	0,478	16,7	0,584
ДВ	1,11	1030	932	0,751	0,457	6,34	0,161
ЛПВМ [7]	0,48	18,9	47,4	0,386	0,469	2,04	0,042
Розрахунок*	1,22	50,6	41,5	0,432	0,456	1,91	0,048

* Розрахунок для «середнього» палива 4-го блока ЧАЕС [13] на 01.07.2018 р.

в пробах РЗВ і ДВ приміщення 012/7, ЛПВМ та розрахункові значення для опроміненого палива 4-го блока ЧАЕС при середньому вигоранні.

У ЛПВМ співвідношення активностей радіонуклідів $^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{154}\text{Eu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{244}\text{Cm}/^{239+240}\text{Pu}$ і $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ за винятком $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ та $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ добре збігаються з розрахунковими значеннями для «середнього» палива 4-го блока ЧАЕС [7]. Співвідношення активностей радіонуклідів $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{154}\text{Eu}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{244}\text{Cm}/^{239+240}\text{Pu}$ і $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ у пробах ДВ відрізняються від аналогічних співвідношень у РЗВ, ЛПВМ та розрахункових значень для опроміненого палива. Це свідчить як про різний ступінь вилугування радіонуклідів з ЛПВМ, так і про різну поведінку радіонуклідів у лугових гідрокарбонатних розчинах, якими є РЗВ об'єкта «Укриття». Співвідношення активностей $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$ для всіх досліджених скупчень РЗВ вище, ніж у ДВ, ЛПВМ і опроміненому паливі 4-го блока ЧАЕС. Слід відзначити, що співвідношення активностей $^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$ і $^{137}\text{Cs}/^{239+240}\text{Pu}$ у ДВ значно менше, ніж РЗВ, проте у 20–40 разів вище, ніж у ЛПВМ. Співвідношення активностей $^{244}\text{Cm}/^{239+240}\text{Pu}$ і $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ у ДВ приміщення 012/7 у 3–4 рази вище, ніж у ЛПВМ, тобто в системі ЛПВМ → РЗВ → ДВ відбувається збагачення вторинних радіоактивних відкладень ^{241}Am і ^{244}Cm відносно плутонію.

Вміст водорозчинних (H_2O), обмінних ($1\text{M NH}_4\text{Ac}$, рН 7,0), карбонатних і специфічних сорбованих ($1\text{M NH}_4\text{Ac}$, рН 4,8), рухомих (1M HCl) та кислоторозчинних (9M HCl) форм урану і радіонуклідів ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am і ^{244}Cm Бк на 1 г повітряно-сухої наважки ДВ приміщення 012/7 наведено в табл. 5 і 6. При обробці наважок ДВ дистильованою водою та амонійно-ацетатним буфером із рН 7,0 сумарно в розчинний стан переходить 0,051 мг урану на 1 г ДВ, а також $3,1 \cdot 10^6$ Бк ^{90}Sr ; $4,5 \cdot 10^6$ Бк ^{137}Cs ; 80,0 Бк $^{239+240}\text{Pu}$ і 783 Бк ^{241}Am . Це свідчить про високу міграційну здатність урану і радіонуклідів, асоційованих із ДВ приміщення 012/7.

Гамма-спектрометричні вимірювання нерозчинного залишку після всіх вилугувуючих розчинів показали, що вміст ^{137}Cs , ^{154}Eu і ^{241}Am знаходиться на рівні мінімально детектованої активності, тому повного розчинення залишку після всіх екстракцій не робили. За 100 % вмісту радіонукліда в дослідних пробах ДВ приймали суму активності радіонукліда в усіх вилугувуючих розчинах $A_i = A_v + A_{ог} + A_{кр} + A_{п} + A_{к}$.

На рис. 5 показано розподіл радіонуклідів ^{90}Sr і ^{137}Cs за різними фракціями вилугувуючих розчинів у пробах ДВ приміщення 012/7. Водорозчинні форми ^{137}Cs становлять 12 ± 2 %, частка обмінних форм ^{137}Cs 53 ± 3 %, що свідчить про значну міграційну здатність ^{137}Cs . Рухомі (розчинні в 1 моль/л HCl) форми ^{137}Cs знаходяться в межах 10–13 %. Кислоторозчинні форми ^{137}Cs становлять 12 ± 2 %. Слід зазначити, що у ґрунтах і ДВ водойм зони відчуження присутні природні геохімічні поглиначі ^{137}Cs , які міцно фіксують його в кристалічній решітці [9]. До них належать глинисті мінерали: біотит, мусковіт, вермікуліт, ілліт та ін. Як правило, у ґрунтах частка міцно фіксованого ^{137}Cs становить 60–80 % [3].

Водорозчинні форми ^{90}Sr у ДВ приміщення 012/7 становлять $3,2 \pm 0,8$ %. Кількість обмінних форм ^{90}Sr знаходяться в межах 44 ± 9 %. У складі карбонатних

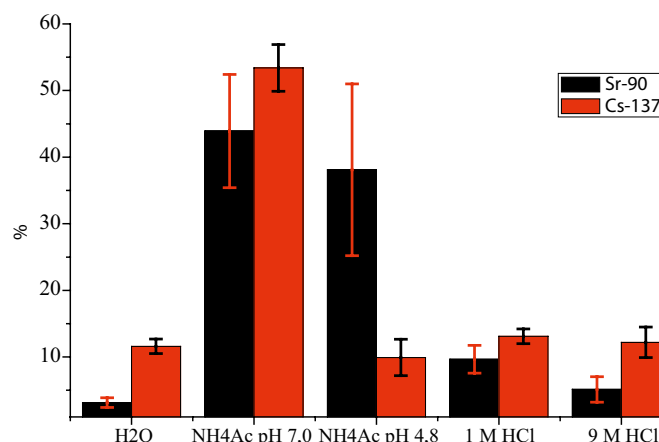


Рис. 5. Форми знаходження ^{137}Cs і ^{90}Sr у ДВ приміщення 012/7

Таблиця 5. Вміст урану і радіонуклідів у вилуговуючих розчинах

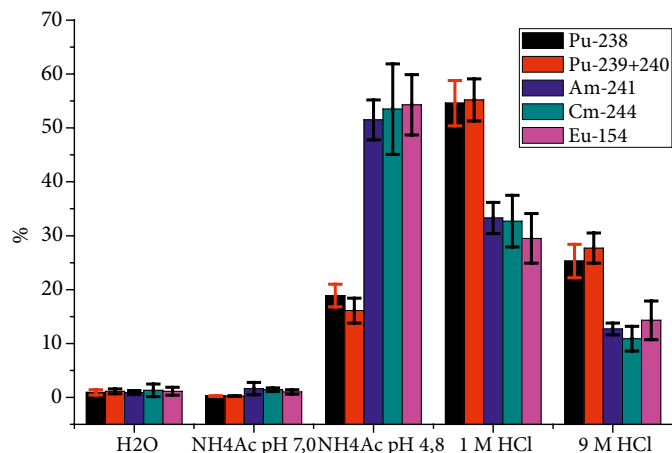
Реагент	U, мг/г	⁹⁰ Sr, Бк/г	¹³⁷ Cs, Бк/г	¹⁵⁴ Eu, Бк/г
H ₂ O	0,038 ± 0,011	(2,31 ± 0,29) · 10 ⁵	(8,59 ± 2,02) · 10 ⁵	77,2 ± 16,2
1M NH ₄ Ac, pH 7,0	0,013 ± 0,004	(2,85 ± 0,32) · 10 ⁶	(3,61 ± 0,37) · 10 ⁶	46,8 ± 9,7
1M NH ₄ Ac, pH 4,8	0,302 ± 0,059	(2,93 ± 0,36) · 10 ⁶	(7,63 ± 1,48) · 10 ⁵	(2,54 ± 0,38) · 10 ³
1M HCl	0,311 ± 0,078	(6,31 ± 2,03) · 10 ⁵	(8,72 ± 2,23) · 10 ⁵	(1,33 ± 0,23) · 10 ³
9M HCl	0,355 ± 0,086	(3,18 ± 0,63) · 10 ⁵	(7,82 ± 1,34) · 10 ⁵	(8,05 ± 1,52) · 10 ²

Таблиця 6. Вміст радіонуклідів у вилуговуючих розчинах, Бк/г ДВ

Реагент	²³⁸ Pu	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm
H ₂ O	28,5 ± 4,1	64,7 ± 9,4	(3,71 ± 0,44) · 10 ²	10,3 ± 2,8
1M NH ₄ Ac, pH 7,0	7,41 ± 1,27	15,3 ± 2,3	(4,12 ± 0,52) · 10 ²	12,1 ± 3,1
1M NH ₄ Ac, pH 4,8	(5,68 ± 0,66) · 10 ²	(1,06 ± 0,14) · 10 ³	(1,83 ± 0,21) · 10 ⁴	(4,39 ± 0,94) · 10 ²
1M HCl	(1,62 ± 0,19) · 10 ³	(3,52 ± 0,43) · 10 ³	(1,19 ± 0,13) · 10 ⁴	(2,81 ± 0,67) · 10 ²
9M HCl	(6,72 ± 0,87) · 10 ²	(1,44 ± 0,18) · 10 ³	(5,38 ± 0,61) · 10 ³	(1,24 ± 0,27) · 10 ²

сполучень ⁹⁰SrCO₃ знаходиться 38 ± 13 % ⁹⁰Sr. Карбонати ⁹⁰Sr співосаджуються з важкорозчинними солями макрокомпонентів CaCO₃ і MgCO₃. Вода у приміщенні 012/7 лужна з pH 8,8–9,2 при вмісті карбонат-іонів 70–120 мг/дм³ і Ca²⁺ 50–60 мг/дм³. Ці умови сприятливі для утворення важкорозчинних сполучень CaCO₃ і MgCO₃, що випадають в осад.

На рис. 6 показано розподіл форм знаходжень радіонуклідів ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu у ДВ приміщення 012/7. Розподіл форм знаходжень ²³⁸Pu і ²³⁹⁺²⁴⁰Pu з урахуванням похибки визначення практично однакове. Сумарна частка водорозчинних і обмінних форм ^{238,239,240}Pu у ДВ невелика (1,3 ± 0,5 %). У слабкислому середовищі при pH 4,8 (1 моль/л NH₄Ac) у розчинний стан переходить 16 ± 1 % ^{238,239,240}Pu. Слід


Рис. 6. Форми знаходження радіонуклідів у ДВ приміщення 012/7

відзначити, що плутоній у ДВ приміщення 012/7, на відміну від плутонію ґрунтів зони відчуження і ДВ ВО ЧАЕС, перебуває в основному у вигляді сполучень, розчинних в 1 моль/л HCl, частка яких 55 ± 3 %. У лужному середовищі плутоній гідролізується й утворює важкорозчинні гідроокиси Pu(OH)₄, які співосаджуються під час коагуляції гідроокисів заліза та інших важких металів.

Добре відомо [14], що хімічні властивості тривалентних трансплутонієвих і рідкоземельних елементів америцію, кюрію та європію приблизно однакові. Форми знаходжень ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu у ДВ приміщення 012/7 з урахуванням похибки визначення однакові (див. рис. 6). Кількість водорозчинних форм ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu становить 0,89–1,31 %. Обмінні форми ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu становлять 1,1–1,6 %. Гідроокиси тривалентних ²⁴¹Am(OH)₃, ²⁴⁴Cm(OH)₃ і ¹⁵⁴Eu(OH)₃ у слабкислому середовищі краще розчиняються, ніж Pu(OH)₄. Тому під час обробки розчином ДВ приміщення 012/7 в 1 моль/л NH₄Ac при pH 4,8 у розчин переходить 50–55 % ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu. Частка рухомих форм ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu становить 30–35 %. Кислоторозчинні форми ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu не перевищують 15 %. Імовірно з часом унаслідок «старіння» гідроксидних сполук ²³⁸Pu, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ²⁴¹Am, ²⁴⁴Cm і ¹⁵⁴Eu слід очікувати змін у розподілі форм знаходження цих радіонуклідів.

Розподіл форм знаходження ізоотопів урану в ДВ приміщення 012/7 об'єкта «Укриття» показано на рис. 7. У ДВ приміщення 012/7 уран знаходиться у вигляді різних форм. З урахуванням похибки ви-

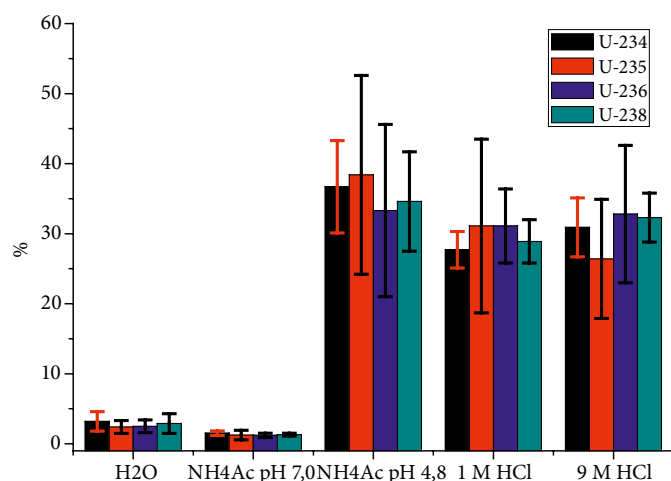


Рис. 7. Форми знаходження радіонуклідів у ДВ приміщення 012/7

значення форми знаходження ^{234}U , ^{235}U , ^{236}U і ^{238}U практично однакові. Кількість водорозчинних сполук урану становить 2,5–3,2%. Частка обмінних форм урану невелика (1,2–1,5%). Під час обробки ДВ розчином 1 моль/л NH_4Ac при рН 4,8 у розчин переходить 35–37% урану. Аналогічно до плутонію та америцію уран у ДВ знаходиться у вигляді гідроокисів, добре розчинних у розбавлених кислотах, частка рухомих форм урану 28–32%. Це свідчить про низький ступінь іммобілізації урану в ДВ та велику ймовірність перенесення урану з водними потоками у разі зміни хімічного складу води об'єкта «Укриття». У соляній кислоті 9 моль/л розчиняється $30 \pm 4\%$ урану від сумарного вмісту в ДВ. У роботі [15] показано, що в піщаних ґрунтах частка обмінного та розчинного в розведених кислотах ^{234}U і ^{238}U не більше 10%. У концентрованій (6 М) HCl під час нагрівання за 1,5 год екстрагується до 25% ^{234}U і ^{238}U . Нерозчинний залишок урану залежно від місця відбору становив 60–85%.

Із даних, наведених на рис. 6 і 7, видно, що в ДВ приміщення 012/7 уран і трансуранові елементи знаходяться в основному у вигляді гідроокису різного ступеня «старіння», які добре розчиняються в кислому середовищі починаючи від рН 4,8 і менше. На відміну від радіонуклідів у ґрунтах та ДВ водойм зони відчуження радіонукліди, асоційовані з ДВ приміщень об'єкта «Укриття», мають значно більшу міграційну здатність.

Висновки

Питома активність радіонуклідів у ДВ приміщення 012/7 об'єкта «Укриття», що утворилися внаслідок

док висихання РЗВ, становить (Бк/г): ^{90}Sr — $5,7 \cdot 10^6$, ^{137}Cs — $6,3 \cdot 10^6$, ^{154}Eu — $4,6 \cdot 10^3$, ^{238}Pu — $2,8 \cdot 10^3$, $^{239+240}\text{Pu}$ — $6,1 \cdot 10^3$, ^{241}Am — $3,9 \cdot 10^4$ і ^{244}Cm — $9,9 \cdot 10^2$.

Співвідношення активностей $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, $^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{244}\text{Cm}/^{239+240}\text{Pu}$ і $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ у ДВ помітно відрізняються від аналогічних співвідношень у ЛПВМ і розрахункових значеннях для опроміненого ядерного палива 4-го блока ЧАЕС.

Радіонукліди ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm у ДВ знаходяться в різних фізико-хімічних формах, що визначають їхню різну потенційну мобільність. У цілому частка рухомих форм радіонуклідів у ДВ приміщення 012/7 об'єкта «Укриття» значно вища, ніж у ґрунтах зони відчуження.

Частка обмінних форм ^{137}Cs становить $54 \pm 3\%$, що свідчить про значну міграційну здатність ^{137}Cs у ДВ об'єкта «Укриття». Основна кількість ^{90}Sr до 82% знаходиться у вигляді обмінних форм і карбонатних сполучень SrCO_3 .

Плутоній у ДВ знаходиться в основному (більше 55%) у вигляді кислоторозчинних сполучень, що утворюються під час коагуляції гідроокису заліза та інших важких металів. Сумарна частка водорозчинних та обмінних форм плутонію не перевищує 2%. Америцій гідролізується менше, ніж плутоній, і $52 \pm 3\%$ ^{241}Am переходить у розчинний стан уже при рН 4,8. Із часом унаслідок «старіння» гідроксидних сполук ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm і ^{154}Eu слід очікувати змін у розподілі форм знаходження цих радіонуклідів.

Уран у ДВ об'єкта «Укриття» знаходиться у вигляді різних форм. Кількість водорозчинних, обмінних, специфічно сорбованих і рухомих становить 3,2, 1,5, 37 і 32% відповідно. Це свідчить про низький ступінь іммобілізації урану в ДВ об'єкта «Укриття» та більшу вірогідність перенесення урану з водними потоками у разі зміни хімічного складу води об'єкта «Укриття».

Список використаної літератури

1. Многолетний мониторинг неорганизованных скопленных жидких радиоактивных отходов объекта «Укрытие» / А. А. Хан, В. Е. Одинцов, В. А. Краснов, В. Н. Щербин // Проблемы безопасности атомных электростанций і Чернобиля. — 2016. — Вип. 27. — С. 43–57.
2. Одинцов А. А. Радиоактивно загрязненная вода в объекте «Укрытие» после установки «Арки» НБК в проектное положение / А. А. Одинцов, В. Е. Хан // Проблемы безопасности атомных электростанций і Чернобиля. — 2018. — Вип. 30. — С. — 67–77.

3. Odintsov O. O. Association of ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , and ^{244}Cm with Soil Adsorbing Complex in Soil Typical of the Vicinity of the Chernobyl NPP / O. O. Odintsov, A. D. Sazhenyuk, V. A. Satsyuk // *Radiochemistry*. — 2004. — Vol. 46, No. 1. — P. 95–101.
4. Определение форм нахождения радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в почвах зоны отчуждения Чернобыльской АЭС / В. А. Агеев, А. А. Одинцов, А. Д. Саженьюк, В. А. Сацюк // *Агроэкологический журнал*. — 2001. — № 2. — С. 68–74.
5. Процак В. П. Оцінка форм знаходження радіонуклідів у донних відкладах водойми охолоджувача ЧАЕС / В. П. Процак, О. О. Одинцов // *Ядерна фізика та енергетика*. — 2014. — Т. 15, № 3. — С. 259–268.
6. Бондаренко Г. Н. Распределение форм нахождения ^{90}Sr и ^{137}Cs по вертикальным почвенным разрезам зоны отчуждения ЧАЭС / Г. Н. Бондаренко, Л. В. Кононенко // *Проблеми чорнобильської зони відчуження*. — 1995. — Вип. 2. — С. 176–185.
7. Одинцов А. А. Изучение выщелачивания радионуклидов из лавообразных топливосодержащих материалов объекта «Укрытие» / А. А. Одинцов // *Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля*. — 2012. — Вип. 19. — С. 70–80.
8. Радиоактивные аэрозоли около скопления лавообразных топливосодержащих материалов в помещении 012/7 объекта «Укрытие» в 2017–2018 гг. / А. С. Лагуненко, В. Е. Хан, А. А. Одинцов [и др.] // *Ядерна енергетика та довкілля*. — 2019. — № 1 (13). — С. 83–90.
9. Павлоцкая Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах / Ф. И. Павлоцкая. — Москва : Атомиздат, 1974. — 216 с.
10. Tessier A. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson // *Anal. Chem.* — 1979. — Vol. 51, No. 7. — P. 844–851.
11. Krouglov S. V. Chemical fractionation of ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{137}Cs and ^{144}Ce in Chernobyl-contaminated soils: an evolution in the course of time / S. V. Krouglov, A. D. Kurinov, R. M. Alexakhin // *J. Environ. Radioactiv.* — 1998. — Vol. 38. — P. 59–76.
12. Ageyev V. A. Routine radiochemical method for the determination of ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in environmental samples / V. A. Ageyev, O. O. Odintsov, A. D. Sajeniouk // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* — 2005. — Vol. 264, No. 2. — P. 337–342.
13. Определение ядерно-физических характеристик топлива 4-го энергоблока ЧАЭС / А. А. Боровой, А. А. Довбенко, М. В. Смолянкина, А. А. Строганов // *Отчет ИБРАЭ АН СССР*. — Инв. № 52/11-20. — Москва, 1991.
14. Несмеянов А. Н. Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — Москва : Химия. 1978. — 560 с.
15. Baeza A. Influence of the soil bioavailability of radionuclides on the transfer of uranium and thorium to mushrooms / A. Baeza, J. Guillen // *Applied Radiation and Isotopes*. — 2006. — Vol. 64 — P. 1020–1026.

O. O. Odintsov, L. A. Palamar, L. B. Chikur

*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants,
NAS of Ukraine, 36a, Kirova st., Chornobyl, 07270, Ukraine*

Speciation of Radionuclides in the Bottom Sediments of Room 012/7 of the NSC – Shelter Object

After installation of the Arch of New Safe Confinement (NSC) into design position, precipitations intake in the underroof space of the Shelter object ceased, and water evaporation began from the unorganized accumulations of radioactively contaminated water. As a result of physical and chemical processes of coagulation and deposition of sparingly soluble salts, bottom sediments, containing uranium and radionuclides, formed. The aim of the work is to determine speciation forms of uranium and radionuclides in the bottom sediments, which formed due to the drying out of unorganized accumulations of radioactively contaminated water in room 012/7 of the NSC – Shelter object. Results of the experimental determination of speciation forms of uranium and radionuclides ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in the bottom sediments of room 012/7 of the NSC – Shelter object are presented. An amount of water-soluble, exchangeable and acid-soluble uranium forms, fission products and transuranium elements in the bottom sediments of room 012/7 of the NSC – Shelter object was determined by the method of consecutive extractions. Content of uranium, ^{90}Sr , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm in the leaching solutions and insoluble residue was determined by the ion-exchange method. ^{90}Sr activity was determined by beta-radiometric measurements. Activity of $^{234,235,236,238}\text{U}$, ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm was determined by alpha-spectrometric measurements of uranium, plutonium and americium sources. The concentration of uranium in the bottom sediments of room 012/7 was 1.02 ± 0.26 mg/g. Abundance content of uranium isotopes is ^{234}U – 0.0159, ^{235}U – 1.09, ^{236}U – 0.192 and ^{238}U – 98.71%. Isotope content of uranium in the bottom sediments, on the whole, corresponds to the isotope content of uranium in the irradiated fuel of the Chornobyl NPP 4th unit with an average burnup. The specific activity

of ^{90}Sr and ^{137}Cs in the bottom sediments of room 012/7 is in the range of $6 \cdot 10^8 - 1 \cdot 10^9$ Bq/kg. $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am specific activity in the bottom sediments is in the range of $6 \cdot 10^5 - 8 \cdot 10^6$ Bq/kg. ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am and ^{244}Cm radionuclides in the bottom sediments are in different physical and chemical forms, which determine their potential mobility. Mainly uranium and ^{137}Cs in the bottom sediments of room 012/7 are in the exchangeable forms. An amount of water-soluble forms of uranium and ^{137}Cs is about 1.5 – 3%. The main amount of ^{90}Sr , more than 60% is in the carbonate forms, which are very soluble in weak acid medium, when pH is 4.8. More than 65% of ^{238}Pu and $^{239+240}\text{Pu}$ in the bottom sediments of room 012/7 are in the acid-soluble forms. Potential mobility of ^{241}Am in the bottom sediments is notably higher than of plutonium in the soluble state, when pH 4.8, transfer more than 40% of ^{241}Am . Relations of activities of radionuclides $^{137}\text{Cs}/^{90}\text{Sr}$, $^{90}\text{Sr}/^{239+240}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ and $^{244}\text{Cm}/^{239+240}\text{Pu}$ in the bottom sediments of room 012/7 differ significantly from the similar relations in the fuel containing materials of the Shelter object.

Keywords: uranium, cesium-137, strontium-90, plutonium-238,239,240, americium-241, consecutive extraction, speciation of radionuclides, bottom sediments, Shelter object.

References

1. Odintsov O. O., Khan V. E., Krasnov V. O., Shcherbin V. N. (2016). [Long-term monitoring of the unorganized accumulations of liquid radioactive waster of the Shelter object]. *Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl*, vol. 27, pp. 43–57. Available at: http://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2017/2016_27/c43.pdf. (in Russ.)
2. Odintsov O. O., Khan V. E. (2018). [Radioactively contaminated water in the Shelter object after the installation of the “Arch” of the NSC in the design position]. *Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl*, vol. 30, pp. 67–77. Available at: http://www.ispnpp.kiev.ua/wp-content/uploads/2018/2018_30/c67.PDF. (in Russ.)
3. Odintsov O. O., Sazhenyuk A. D., Satsyuk V. A. (2004). Association of ^{90}Sr , ^{137}Cs , $^{239+240}\text{Pu}$, ^{241}Am , and ^{244}Cm with soil adsorbing complex in soil typical of the vicinity of the Chornobyl NPP. *Radiochemistry*, vol. 46, no. 1, pp. 95–101.
4. Ageev V. A., Odintsov A. A., Sajenuk A. D., Cacuk V. A. (2001). [Determination of the forms of radionuclides ^{137}Cs , ^{90}Sr , $^{239+240}\text{Pu}$ and ^{241}Am in the soils of the exclusion zone of the Chornobyl NPP]. *Agroecological journal*, vol. 2, pp. 68–74. (in Russ.)
5. Protsak V. P., Odintsov O. O. (2014). [Assessment of forms finding of Chornobyl radionuclides in bottom sediments of cooling pond of the ChNPP]. *Nuclear Physics and Atomic Energy*, vol. 15, no. 3, pp. 259–268. (in Ukr.)
6. Bondarenko G. N., Kononenko L. V. (1995). [Distribution forms of ^{90}Sr and ^{137}Cs along vertical soil sections of the ChNPP exclusion zone]. *Problems of Chernobyl Exclusion Zone*, no. 2, pp. 176–185. (in Russ.)
7. Odintsov O. O. (2012). [Study of leaching of radionuclides from lava-like fuel containing materials of the Shelter object]. *Problems of Nuclear Power Plants' Safety and of Chornobyl*, vol. 19, pp. 70–80. Available at: <http://dspace.nbuv.gov.ua/bitstream/handle/123456789/113364/08-Odyntsov.pdf?sequence=1>. (in Russ.)
8. Lagunenka A. S., Khan V. E., Odintsov O. O., Kovalchuk V. P., Kravchuk T. A., Kalinovskiy A. K., Kashpur V. O., Svirid O. A., Tkach A. V., Yurchuk S. V. (2019). [Radioactive aerosols in 2017–2018 near lava-like fuel containing materials in premise 012/7 of the Shelter object]. *Nuclear Power and the Environment*, vol. 13, no. 1, pp. 83–90. (in Russ.)
9. Pavlotskay F. I. (1974). [Migration of radioactive products of global fallout in soils]. Moscow: Atomizdat, 216 p. (in Russ.)
10. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 844–851.
11. Krouglov S. V., Kurinov A. D., Alexakhin R. M. (1998). Chemical fractionation of ^{90}Sr , ^{106}Ru , ^{137}Cs and ^{144}Ce in Chernobyl-contaminated soils: an evolution in the course of time. *J. Environ. Radioactiv.*, vol. 38, pp. 59–76.
12. Ageyev V. A., Odintsov O. O., Sajeniouk A. D. (2005). 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.*, vol. 264, no. 2, pp. 337–342.
13. Borovoy A. A., Dovbenko A. A., Smolynkina M. B., Strogonov A. A. (1991). [Determination of the nuclear-physical characteristics of the fuel of the 4th power unit of the ChNPP]. Report ISRNPP AS USSR, № 52/11–20. Moscow. (in Russ.)
14. Nesmeyanov A. N. (1978). [Radiochemistry]. Moscow: Khimiya. 560 p. (in Russ.)
15. Baeza A., Guillen J. (2006). Influence of the soil bioavailability of radionuclides on the transfer of uranium and thorium to mushrooms. *Applied Radiation and Isotopes*, vol. 64, pp. 1020–1026.

Надійшла 24.06.2021

Received 24.06.2021