

Выщелачивание радионуклидов из образцов радиоактивного шлака наземного ядерного взрыва на побережье Губы Черной архипелага Новая Земля

© Ю. В. Дубасов*, А. А. Пилюттик, Б. О. Шагин

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28;

* e-mail: dubasov@khlopin.ru

Получена 11.12.2017, после доработки 04.07.2018, принята к публикации 10.07.2018

УДК 623.454.836

Представлены результаты лабораторных исследований выщелачивания радионуклидов ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ дистиллированной и морской водой из образцов радиоактивного шлака от наземного ядерного взрыва на берегу Губы Черной о-ва Южный архипелага Новая Земля – Центрального полигона РФ. При контакте с дистиллированной водой скорость выщелачивания ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ составляет $(2.7\text{--}3.5)\cdot 10^{-6}$ и $(4.8 \pm 0.3)\cdot 10^{-9}$, а при контакте с морской водой – $(0.74\text{--}5.0)\cdot 10^{-6}$ и $(1.0 \pm 0.14)\cdot 10^{-8}$ г·см⁻²·сут⁻¹ соответственно.

Ключевые слова: наземный ядерный взрыв, радиоактивный шлак, побережье Губы Черной, архипелаг Новая Земля, выщелачивание ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ из радиоактивного шлака.

DOI: 10.1134/S003383111901012X

На брусеве воронки наземного ядерного взрыва, проведенного на берегу Губы Черной 07.09.1957 г. (мощность взрыва 32 кт [1]), и вокруг нее на удалении 150 м сохранились отдельные участки с корками радиоактивного шлака [2]. Диаметр воронки около 60 м, ее глубина примерно 15 м, высота бортов (навала) не превышает 2 м, а максимум выброса радиоактивных пород направлен в сторону моря и береговой отмели. При наземном контактном ядерном взрыве подстилающая поверхность земли за счет ударного и теплового воздействия превращается в радиоактивный застывший шлак, масса которого достигает примерно 300–400 т/кт. Образовавшийся радиоактивный расплав, содержащий до 70% активности, распределяется между воронкой взрыва и окружающей поверхностью в радиусе до 200 м [3]. Остальная часть переносится радиоактивным облаком на дальние расстояния, образуя радиоактивный след, а мельчайшие частицы достигают стратосферы и в дальнейшем превращаются в радиоактивные глобальные выпадения. Поэтому можно считать, что в ближней зоне данного наземного взрыва находилось около 12000 т радиоактивного материала различной дисперсности и агрегатного состояния.

В публикации [4] сообщалось, что скорость выщелачивания радионуклидов из стеклообразных образцов радиоактивного расплава подземного ядерного взрыва зависит от его состава. Образцы с высоким содержанием Са и К имеют более высокую степень выщелачиваемости по сравнению с образцами от взрывов в других породах, богатых Si и Al. По степени выщелачиваемости радионуклиды

располагаются в следующий ряд: $^{131}\text{I} > ^{129,132}\text{Te} > ^{124,127}\text{Sb} > ^{137}\text{Cs} > ^{237}\text{U} > ^{58,60}\text{Co} > ^{103,106}\text{Ru} > ^{140}\text{Ba} > ^{141,144}\text{Ce} > ^{54}\text{Mn} > ^{88}\text{Y} > ^{95}\text{Zr} > ^{239,240}\text{Pu}$. Скорость выщелачивания в этом ряду уменьшается от $9\cdot 10^{-8}$ до $3\cdot 10^{-11}$ г·см⁻²·сут⁻¹. Выщелачивание радионуклидов из стеклообразных материалов застывшего расплава после ядерного взрыва в граните изучалось в работе [5]. В работе [6] изучался переход радионуклидов из частиц шлака, образовавшихся при подземном ядерном взрыве с выбросом грунта (экскавационный взрыв) в скважине 1003 на Семипалатинском полигоне. Имеются данные по выщелачиванию радионуклидов (U, Pu, ^{144}Ce , ^{106}Ru , ^{137}Cs) из характерных видов техногенных новообразований: стекла, пемзостекла, металлических гранул из реакторной зоны 4-го аварийного блока Чернобыльской АЭС [7–9].

Ввиду того что по вещественному составу частицы шлака от наземного ядерного взрыва на Новой Земле и взрыва на выброс на Семипалатинском полигоне значительно различаются и, кроме того, образцы шлака от новоземельского наземного взрыва более 40 лет испытывали влияние атмосферных осадков, а также оказались смытыми в акваторию Губы Черной, необходимо исследовать устойчивость таких новообразований. За время, прошедшее с момента испытания, значимая масса шлака, вероятно, оказалась смытой с берега в акваторию Губы Черной, и вследствие этого концентрация Pu, Am в донных отложениях в прибрежной зоне достигает ~7 кБк/кг. В связи с этим для получения прогнозных оценок требуется определить скорость выщелачивания содержащихся в радиоактивном шлаке радионуклидов в водную (морскую) среду.

Таблица 1. Удельная активность радионуклидов в пробах шлака (на дату 01.12.2004 г.), кБк/кг

Номер пробы	^{60}Co	^{137}Cs	^{152}Eu	^{155}Eu	^{241}Am	$^{239+240}\text{Pu}$
1	12.6 ± 1.3	29.6 ± 3.0	8.4 ± 0.8	1.10 ± 0.11	25.5 ± 2.6	240 ± 24
2	13.2 ± 1.3	31.3 ± 3.1	7.7 ± 0.8	1.30 ± 0.13	25.5 ± 2.6	240 ± 24
3	10.5 ± 1.1	24.0 ± 2.4	6.9 ± 0.7	1.10 ± 0.11	20.1 ± 2.0	190 ± 19

Экспериментальная часть

Для лабораторных экспериментов в качестве образцов было взято 3 пробы радиоактивного пористого шлака в районе образовавшейся воронки взрыва, различающихся как по внешнему виду, так и по структуре. Основными горными породами в районе Губы Черной являются известковые песчаники, серые массивные известняки и гравийно-галечные грунты с супесчаным заполнителем [10], поэтому образовавшиеся алюмосиликатные пористые шлаки содержат остатки кальций-магниевого минералов и могут характеризоваться повышенной выщелачиваемостью.

Проба N 1 – светло-серые полупрозрачные, мелкоячеистые, стекловидные образования; проба N 2 – темно-серые до черных, стекловидные, более крупноячеистые, с более утолщенными стенками между порами образования; проба N 3 – шлаковидные образования серого цвета с множеством мелких (до 0.5 см) включений обеленных и обезвоженных вмещающих пород. Пористость исследуемых шлаков достигает 60–80%.

Во всех пробах отмечается явное наличие сохранившихся карбонатных минералов, которые разлагались с выделением газов под воздействием соляной кислоты.

В связи с разнообразием форм и размеров образцов радиоактивного шлака было решено провести опыты по выщелачиванию на образцах дробленого шлакообразного материала, что увеличивало удельную поверхность и скорость выщелачивания радионуклидов. Измельченные пробы шлака рассеивали на ситах и отбирали, как обычно, фракцию частиц с размером зерен 0.5–1.0 мм. Масса навески шлакообразного материала, поступающего на исследование, составляла 5 г.

Перед проведением опытов был проведен γ -спектрометрический анализ и радиохимическое определение содержания $^{239+240}\text{Pu}$ в образцах шлака. В табл. 1 представлены результаты определения концентрации некоторых γ -излучающих радионуклидов и Pu в образцах шлака.

Удельную активность исходных навесок и полученных растворов измеряли на аттестованном γ -спектрометре с Ge(Li)-детектором ДГДК-160В и многоканальным анализатором импульсов LP-4900В (Nokia). Погрешность измерений составляла 10%.

Содержание $^{239+240}\text{Pu}$ определяли по методике,

изложенной в работе [11]. Для контроля химического выхода Pu в подготовленную пробу шлака вводили азотнокислый раствор аттестованного индикатора ^{242}Pu , навеску тщательно перемешивали, высушивали, прокаливали и затем полностью растворяли с последующей очисткой. Плутоний выделяли из раствора путем сорбции Pu(IV) в виде комплексного аниона $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$ на анионообменной смоле АВ-17×8. Из полученных фракций Pu готовили препараты методом электролиза на полированные подложки и измеряли α -спектры. Разрешение α -спектрометра (Canberra Analyst 7200-2) для полученных препаратов составляло 17–30 кэВ.

В качестве выщелачивающих агентов использовали дистиллированную воду, pH которой был доведен до 7.4, что соответствовало наиболее часто встречающемуся значению pH талой воды (снега), а также морскую воду (отобрана в Баренцевом море) с pH 7.5.

Опыты ставили в статических условиях при отношении объема выщелачивающего раствора (см^3) к массе шлака (г) Ж : Т = 10. Через определенные интервалы времени определяли содержание γ -излучающих радионуклидов в растворах. С этой целью 40 мл раствора помещали в бюксы, которые направляли на измерение. Далее растворы возвращали в колбы, содержащие пробы шлака, и процесс выщелачивания продолжали. Общее время контакта сред составляло 37 сут. Для повышения чувствительности определения содержания радионуклидов растворы после выщелачивания упаривали в 25 раз и далее направляли на анализ. Содержание Pu в растворах определяли только после окончания каждого из опытов, погрешность измерения также составляла 10%.

На основании полученных данных о концентрациях радионуклидов в выщелачивающих агентах рассчитывали степень (P , %) и скорость (R , $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$) выщелачивания радионуклидов по формулам

$$P = (A_1/A_0) \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$R = A_1 m / (A_0 S t), \quad (2)$$

где A_1 – активность радионуклида в выщелачивающем растворе, Бк; A_0 – активность радионуклида в исходной пробе образца, Бк; m – масса пробы образца, г; S – площадь поверхности образца, находящегося в контакте с раствором, см^2 ; t – время контакта фаз, сут. Для S брали значение удельной поверхности частиц размером 0.5–1.0 мм и пористостью 60–80%, равное $1300 \text{ см}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и определенное ранее

методом БЭТ для частиц размолотого шлака из полости подземного ядерного взрыва [5].

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментов по выщелачиванию представлены в табл. 2–4. Из табл. 3 видно, что на 8-е сутки для проб N 1 и 3 происходит снижение активности ^{137}Cs в выщелате, что можно объяснить повторной адсорбцией (реадсорбцией) ^{137}Cs . Подобная картина в этом же интервале продолжительности эксперимента, но с обратным знаком (десорбция) наблюдалась в работе [12]. Там на 10–15-е сутки при исследовании сорбции ^{137}Cs на диорите в природной грунтовой воде с высоким минеральным содержанием происходило повышение концентрации ^{137}Cs в растворе, что, по мнению авторов, было обусловлено десорбцией.

В опытах с дистиллированной водой не удалось проследить за динамикой изменения содержания ^{137}Cs в растворах во времени из-за его низкой активности и недостаточной чувствительности методики, поэтому представленные в табл. 2 данные по выщелачиванию ^{137}Cs носят лишь ориентировочный характер. Степень выщелачивания P Pu из всех исследуемых образцов шлака лежит в интервале $(2.2\text{--}2.5)\cdot 10^{-2}\%$, а скорость выщелачивания R составила $(4.5\text{--}5.2)\cdot 10^{-9}$ г·см⁻²·сут⁻¹.

При проведении опытов с морской водой активность ^{137}Cs в растворах стала выше, чем в эксперименте с дистиллированной водой. Это дало возможность проследить за изменением активности ^{137}Cs в растворах во времени. Из табл. 3 видно, что активность ^{137}Cs в растворах со временем постепенно возрастает и через 37 сут достигает значений, намного превышающих активность при контакте шлака с дистиллированной водой (табл. 2). Наиболее интенсивно ^{137}Cs выщелачивался из шлака в пробе N 1.

Результаты определения Pu в выщелате морской воды (табл. 4) показывают, что его активность в растворе и степень выщелачивания приблизительно в два раза выше, чем в случае контакта с дистиллированной водой. Сопоставление полученных результатов с данными исследований [4, 5] свидетельствует о том, что образовавшийся при наземном взрыве на берегу Губы Черной шлак менее устойчив к выщелачиванию атмосферными осадками и разрушению, чем образцы силикатных шлаков и стекол, образовавшихся при ядерных взрывах.

Таким образом, результаты исследований выщелачиваемости образцов радиоактивного шлака от наземного ядерного взрыва в 1957 г. на архипелаге Новая Земля (побережье Губы Черной) показали, что при выбранных условиях проведения опытов через 37 сут степень выщелачивания ^{137}Cs дистил-

Таблица 2. Активность (A_L) радионуклидов в выщелате (дистиллированная вода), степень (P) и скорость (R) выщелачивания радионуклидов при длительности контакта фаз 37 сут

Номер пробы	^{137}Cs			$^{239+240}\text{Pu}$		
	A_L , Бк	P , %	R , г·см ⁻² ·сут ⁻¹	A_L , Бк	P , %	R , г·см ⁻² ·сут ⁻¹
1	≤0.2	≤0.13	≤ $2.8\cdot 10^{-6}$	0.26	$2.2\cdot 10^{-2}$	$4.5\cdot 10^{-9}$
2	≤0.2	≤0.13	≤ $2.7\cdot 10^{-6}$	0.28	$2.3\cdot 10^{-2}$	$4.8\cdot 10^{-9}$
3	≤0.2	≤0.17	≤ $3.5\cdot 10^{-6}$	0.24	$2.5\cdot 10^{-2}$	$5.2\cdot 10^{-9}$

Таблица 3. Активность ^{137}Cs (Бк) в выщелате (морская вода) в зависимости от длительности контакта фаз

Номер пробы	1 сут	8 сут	21 сут	37 сут
1	29.5	23.5	31	36
2	5	7	7.5	7.5
3	2.5	2	3.5	4.5

Таблица 4. Активность радионуклидов (Бк) в выщелате (морская вода), степень (P) и скорость выщелачивания (R) радионуклидов при длительности контакта фаз 37 сут

Номер пробы	^{137}Cs			$^{239+240}\text{Pu}$		
	A_L , Бк	P , %	R , г·см ⁻² ·сут ⁻¹	A_L , Бк	P , %	R , г·см ⁻² ·сут ⁻¹
1	36	24.3	$5.0\cdot 10^{-6}$	0.55	$4.6\cdot 10^{-2}$	$0.95\cdot 10^{-8}$
2	7.5	4.8	$1.0\cdot 10^{-6}$	0.50	$4.2\cdot 10^{-2}$	$0.87\cdot 10^{-8}$
3	4.3	3.6	$0.74\cdot 10^{-6}$	0.55	$5.8\cdot 10^{-2}$	$1.2\cdot 10^{-8}$

лированной водой составляет 0.13–0.17%, $^{239+240}\text{Pu}$ – $(2.2\text{--}2.5)\cdot 10^{-2}\%$. Скорость выщелачивания дистиллированной водой составляет для Pu в среднем $(4.8 \pm 0.3)\cdot 10^{-9}$ г·см⁻²·сут⁻¹. При использовании морской воды степень выщелачивания возрастает и для ^{137}Cs составляет 3.6–24.3%, а для $^{239+240}\text{Pu}$ – $(4.2\text{--}5.8)\cdot 10^{-2}\%$. Скорость выщелачивания морской водой составляет для Pu в среднем $(1.0 \pm 0.14)\cdot 10^{-8}$ г·см⁻²·сут⁻¹. Как и следовало ожидать, морская вода в данном случае является более агрессивным выщелачивающим агентом, чем дистиллированная. Так как значения pH используемых растворителей были близки, то различие в степени выщелачивания обусловлено наличием солей в морской воде. Полученные значения скорости выщелачивания R радионуклидов дистиллированной водой из образцов шлака от наземного ядерного взрыва на архипелаге Новая Земля составляют $(4.8 \pm 0.3)\cdot 10^{-9}$ г·см⁻²·сут⁻¹ для $^{239+240}\text{Pu}$ и $(2.2 \pm 2)\cdot 10^{-6}$ г·см⁻²·сут⁻¹ для ^{137}Cs , что на 2–3 порядка выше, чем для образцов радиоактивного расплава, извлеченных из полостей ядерных взрывов в граните на Семипалатинском полигоне [5]. Это объясняется тем, что состав грунта в месте проведения наземного ядерного взрыва в 1957 г. на берегу Губы Черной отличается от минерального состава гранита и содержит значительные концентрации кальций-магниевого карбонатных минералов, а также резуль-

татом старения шлака, пролежавшего на поверхности почти 40 лет и подвергавшегося воздействию атмосферных осадков. Таким образом, проведенные нами исследования показывают, что действительно образцы радиоактивных шлаков с высоким содержанием Са имеют более высокую выщелачиваемость по сравнению с образцами от взрывов в других породах, богатых Si и Al. Старение стеклообразных материалов, как известно, также приводит к более эффективному выщелачиванию. Частицы шлака, смытые с побережья в Губу Черную, под действием морской воды подвергаются более интенсивному выщелачиванию, чем на суше.

Авторы благодарят сотрудников лаборатории В. И. Васильева, Е. И. Высторобскую, П. Б. Малахова, Н. В. Сквородкина и В. В. Смирнову, принимавших участие в проведении экспериментальной части работы.

Список литературы

- [1] *Ядерные* испытания СССР. Общие характеристики. Цели. Организация ядерных испытаний СССР / Под ред. В. Н. Михайлова. М.: ИздАТ, 1997.
- [2] *Ядерные* испытания СССР: современное радиоэкологическое состояние полигонов / Под ред. Н. П. Волошина, К. Н. Даниленко, Ю. В. Дубасова и др. М.: ИздАТ, 2002.

- [3] *The Effects of Nuclear Weapons* / Eds S. Glasstone, P. J. Dolan. Washington, DC: US Department of Defense and US Department of Energy, 1977. 3rd Ed.
- [4] *Smith D. K.* Review of literature pertaining to the leaching and sorption of radionuclides associated with nuclear explosive melt glasses: Report UCRL-ID-113370. Lawrence Livermore National Laboratory, CA, 1993.
- [5] *Дубасов Ю. В., Смирнова Е. А., Малимонова С. И.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, N 3. С. 274–282.
- [6] *Израэль Ю. А., Петров В. Н., Прессман А. Я. и др.* Радиоактивное загрязнение природных сред при подземных ядерных взрывах и методы его прогнозирования / Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеиздат, 1970.
- [7] *Рогозин Ю. М., Смирнова Е. А., Савоненков В. Г. и др.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, N 4. С. 160–167.
- [8] *Рогозин Ю. М., Смирнова Е. А., Савоненков В. Г. и др.* // Радиохимия. 1993. Т. 35, N 1. С. 166–171.
- [9] *Одинцов А. А.* // Проблемы безопасности атомных электростанций i Чернобиля. 2012. Вип. 19. С. 70–80.
- [10] *Ядерные* взрывы в СССР. Северный испытательный полигон / Под ред. В. Н. Михайлова, Ю. В. Дубасова, А. М. Матущенко. СПб.: Радиевый ин-т им. В. Г. Хлопина, 1999. 2-е изд.
- [11] *Krivokhatsky A. S., Dubasov Yu. V., Smirnova E. A. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1991. Vol. 147, N 1. P. 141–151.
- [12] *Субботин С. Б., Дубасов Ю. В., Коровина О. Ю., Смирнова Е. А.* // Радиохимия. 2014. Т. 56, N 5. С. 477–480.