

УДК 541.183.1.+543.52.+621.543

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ФЕРРОЦИАНИДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ И КОБАЛЬТА ИЗ БОЛЬШИХ ОБЪЕМОВ МОРСКОЙ ВОДЫ

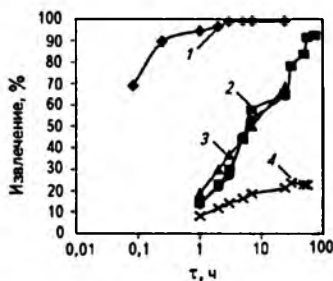
Железнов В.В. (Ин-т химии ДВО РАН), Высоцкий В.Л. (ВМФ)

Контроль за радиационной безопасностью населения порождает необходимость измерения искусственных радионуклидов в различных объектах окружающей природной среды, в том числе морской воде. Экспресс-методы выделения радионуклидов из больших объемов воды с применением сорбентов дают возможность быстро определить предельно низкую (включая фоновую) концентрацию радиоактивных веществ, оценить радиэкологическую обстановку и принять обоснованные решения. Основными параметрами, характеризующими эффективность сорбентов для концентрирования радионуклидов, являются их селективные, емкостные и кинетические показатели. К важным свойствам относится удельная емкость (малые объем и масса), что обеспечивает применение наиболее эффективных низкофоновых измерительных средств. При больших объемах морской воды (тысячи литров) необходимо сохранение характеристик сорбентов в процессе длительного воздействия растворов с повышенной ионной силой.

В аналитической химии давно используют нерастворимые соли ферроцианидов для извлечения радионуклидов и в первую очередь цезия из растворов [1]. Механизм сверхвысокой селективности нерастворимых ферроцианидов переходных металлов к ионам цезия окончательно не выяснен, что обусловлено сильной зависимостью их состава и свойств от условий синтеза, а также сложной кристаллической структурой [2]. Применение ферроцианидов существенно ограничено малыми размерами кристаллов, что исключает возможность их использования в схемах, основанных на фильтрации. Ферроцианидные сорбенты, пригодные для технологического применения, получают соосаждением с гелями (кремниевой кислоты, гидроксидов титана, циркония и др.) или осаждением на поверхности в объеме ионообменных матриц (ионообменных смол, алюмосиликатов, углеродных материалов и др.). В сорбционной технике различных направлений важной задачей является увеличение линейной скорости потоков обрабатываемых растворов при сохранении (уменьшении) геометрических размеров очистительных установок. Определяющее звено в технологии выделения радионуклидов — сорбенты, обладающие высокими селективными и сорбционными свойствами [3].

В Институте химии ДВО РАН для очистки засоленных жидких радиоактивных отходов от цезия создан сорбент марки FN на основе углеводородных радиационно и химически стойких волокон, модифицированных нерастворимыми ферроцианидами [4]. Проведены исследования, опытная эксплуатация и сравнение его сорбционных свойств с известными промышленными и лабораторными образцами. Из приведенных на рис. 1—3 зависимостей видно, что сорбент FN по указанным параметрам превосходит промышленные аналоги, а также обладает важными для использования в морской среде свойствами — высокими коэффициентом концентрирования и пропускной способностью при большом солесодержании раствора. Эти характеристики получены в результате применения нового подхода к технологии изготовления его матричной основы, что сократило время сорбции цезия (50%-ное выделение) с десятков до нескольких минут.

В настоящей работе изучена возможность селективного выделения предельно низкой концентрации цезия из больших объемов морской воды с помощью сорбента FN. Описаны методика и ее апробирование в реальных условиях. Для оптимизации условий выделения цезия обоснованы размеры рабочей поверхности фильтра с ис-



Р и с. 1. Кинетика сорбции цезия на сорбентах FN-50 (1), НЖА-50 (2), НЖА-2 (3), D-230-50 (США) (4) при концентрации NaCl 2 и 50 г/л

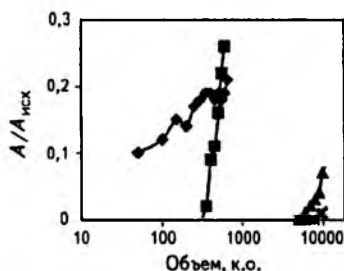
пользованием сорбента, способы его приготовления (намывного типа, механической фиксации и т.д.) и скорость пропускания воды. Применение методики для анализа воды, отбираемой в прибрежных районах, потребовало дополнительно включить комбинированный фильтр для ее очистки от коллоидов и механических примесей.

С учетом γ -спектрометрии концентрата в смкости Маринелли (100 см^3) наилучшие условия выделения цезия достигнуты при использовании радиального фильтра площадью 200 см^2 и массе сорбента 50 г. Сорбционный выход определен в модельных экспериментах с добавками реперных радионуклидов в морскую воду.

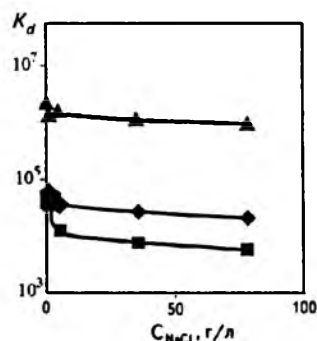
При скорости потока 360 л/ч выход ^{137}Cs соответствовал $85 \pm 2\%$, при 900 л/ч — $60 \pm 2\%$, ^{60}Co — $55 \pm 3\%$ и $40 \pm 3\%$ соответственно.

Оценка эффективности разработанной методики выделения ^{137}Cs из морской воды в сравнении со стандартными методами была проведена в 1999 г. во время дальневосточной российско-японской экспедиции [5]. На фоновой станции Т (глубина 1400 м) и двух станциях в районах захоронения радиоактивных отходов ВМФ (F-13, глубина 3420 м и E-10, глубина 3560 м) были отобраны пробы воды с поверхности моря через общий фильтр очистки от примесей, которые в последующем анализировали в различных морских и лабораторных условиях. В итоге получены независимые результаты о содержании ^{137}Cs в морской воде с высокой степенью сходимости (табл. 1). Эти данные позволили сделать заключение о возможности использования разработанного волокнистого сорбента FN для выделения ^{137}Cs из морской воды и создания методик радионуклидного анализа с его применением. Полученные результаты не выходят за пределы погрешности $\pm 60\%$ определения его фоновой концентрации в морской воде известными методами, которые используют специалисты Морской лаборатории МАГАТЭ, Японии, Кореи, России и других стран [8]. Результаты исследований подтвердили также вывод об отсутствии различий содержания ^{137}Cs в поверхностном слое морской воды в фоновых районах и районах захоронения радиоактивных отходов ВМФ. Измеренная концентрация согласуется с результатами предшествующих международных морских экспедиций [6, 7], в которых показано, что глобальные выпадения являются определяющим источником поступления этого радионуклида в морскую воду.

Исследования с применением разработанного сорбента в более сложных условиях в районе аварии атомной подводной лодки в б. Чажме позволили одновременно идентифицировать ^{137}Cs и ^{60}Co в морской воде. Одной из особенностей обследуемого района является постоянное присутствие в воде большого количества механической примеси почвенного происхождения. Это обусловлено речным и поверхностными стоками, эоловыми выносами из-за близкого расположения береговой черты и мелководьем (1—10 м). В летнее время дополнительно образуются взвеси органического происхождения, связанные с высокой биологической активностью морской среды. Кроме того, неравномерный рельеф дна и инженерные сооружения способствуют постоянному формированию на акватории восходящих потоков водных масс, которые выносят радиоактивные вещества и взвеси с придонного на промежуточные горизонты.



Р и с. 2. Динамика сорбции цезия на сорбентах FN (Δ , $\times$) и D-230 ($\blacksquare$) при скорости потока 2,5 и 80 объемов колонки в 1 ч

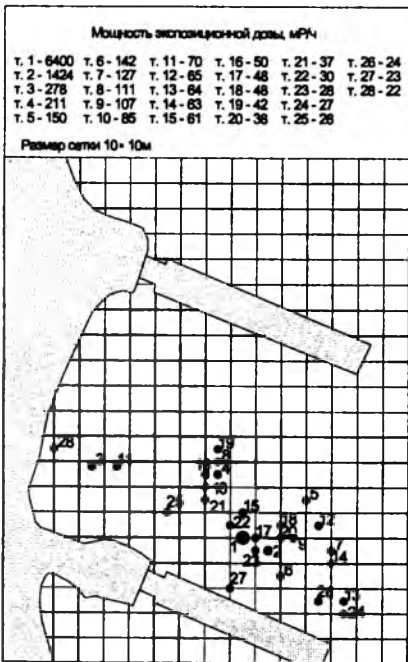


Р и с. 3. Зависимость коэффициентов распределения цезия на сорбентах НЖА ($\diamond$), D-230 ($\blacksquare$), FM ($\triangle$) от концентрации хлористого натрия в растворе

Т а б л и ц а 1. Содержание ^{137}Cs в поверхностном слое морской воды в Японском море, Бк/м³

Метод	Станция		
	Т	F-13	E-10
	24.05.99	25—26.05.99	27—28.05.99
Волокнистый углеродный сорбент FN:			
объем пробы, л	1000	1200	1500
измерения в море*	3,6±0,5	3,1±0,4	3,0±0,4
повторные измерения в береговой лаборатории*	3,0±0,3	2,6±0,2	2,5±0,2
Сорбент на основе целлюлозы:			
объем пробы, л	—	200	200
измерения в береговой лаборатории**	—	1,6±0,4	1,9±0,4
Классический метод осаждения:			
объем пробы, л	100	100	100
измерения в береговой лаборатории***	2,7±0,4	2,4±0,4	2,4±0,3
*Институт химии ДВО РАН, Владивосток.			
**МИФИ, Москва.			
***Приморское управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (ПУГМС), Владивосток. По данным [6, 7] концентрация ^{137}Cs в поверхностном слое морской воды в Японском море равна $2,9\pm0,5$ Бк/м ³ .			

Радиоактивное загрязнение донных отложений в свою очередь имеет сложную структуру. До настоящего времени под слоем ила находятся фрагменты топливной композиции и конструктивных материалов с наведенной активностью, представляющие собой точечные источники размером доли—единицы сантиметров (рис. 4). Рассеянные по площади радиоактивные вещества, активность которых на 98% обуслов-



Р и с. 4. Места расположения точечных источников γ -излучения в донных отложениях в эпицентре аварии в б. Чажме

лена ^{60}Co , в основном покрыты илом и создают неоднородное γ -поле (рис. 5), в эпицентре которого в придонном слое до 2 м от грунта постоянно находится радиоактивное «облако» техногенных радионуклидов, адсорбированных на взвешях (рис. 6). Придонное течение выносит их из б. Чажмы в прилегающий западный проход залива Стрелок (рис. 7). Из анализа данных, приведенных в табл. 2, следует, что поступление ^{137}Cs в морскую воду б. Чажмы и з. Стрелок обусловлено глобальными выпадениями, ^{60}Co — последствиями аварии. В прибрежных районах до 40% ^{60}Co находится в связанном состоянии в морской воде на взвешях, ^{137}Cs — не более 5%. Концентрация ^{137}Cs по всей толще морской воды в б. Чажме и з. Стрелок, удаленном на 2—3 км от эпицентра аварии, однородна и составляет 4 ± 1 Бк/м³. Этот результат согласуется с данными [9, 10], где содержание ^{137}Cs оценивается в пределах 4—5 Бк/м³, отношение концентрации ^{137}Cs и ^{90}Sr равно $1,5\pm0,3$ (в глобальных выпадениях $1,6\pm0,1$ [8]).

Т а б л и ц а 2. Содержание техногенных радионуклидов в морской воде б. Чажмы и западном проходе з. Стрелок, Бк/м³

Радионуклид, среда	Горизонт	Место отбора проб, номер точки										
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
¹³⁷ Cs, вода*	I	3	5	—	—	4	3	5	4	—	5	4
	II	4	4	—	6**	3	—	3	4	3	6	3
	III	4	3	4	—	6	4	3	4	4	3	5
⁶⁰ Co: вода	I	< 4	< 4	—	—	7	< 4	18	< 4	—	< 4	< 4
	II	26	16	—	9*	11	—	20	< 4	10	< 4	5
	III	107	45	193	—	17	10	12	9	4	7	7
взвесь	I	13	< 4	—	—	< 4	< 4	15	< 4	—	< 4	< 4
	II	12	11	—	8	15	—	25	< 4	4	< 4	6
	III	88	33	26	—	18	4	12	27	< 4	7	< 4

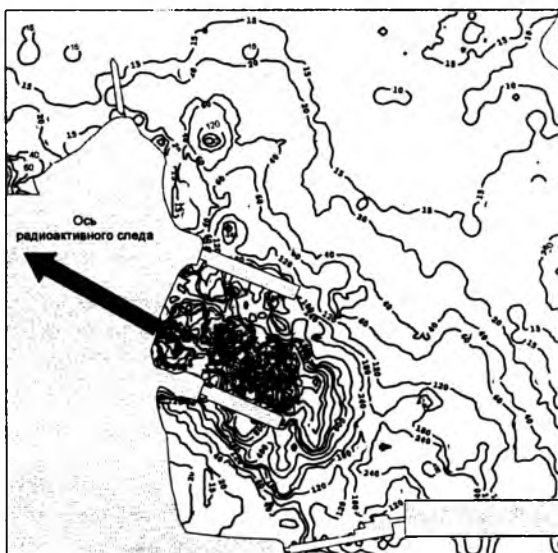
Примечание. Горизонт отбора проб морской воды: I — на расстоянии 1 м от поверхности, II — средняя глубина, III — на расстоянии 1 м от дна. Глубина в т. 1—3 соответствует 10 м, т. 4 — 0,8 м, т. 5—9 м, т. 6—6 м, т. 7—12 м, т. 8—18 м, т. 9—15 м, т. 10—18 м, т. 11—22 м. Места отбора проб располагаются так: т. 1—5 — эпицентр радиусом до 100 м, т. 5—8 — выход из б. Чажмы, т. 9—11 — западный проход з. Стрелок.

*Содержание по взвесьям не превышает 5%.

**По результатам независимых измерений концентрация ¹³⁷Cs составляет $6,4 \pm 1,8$ Бк/м³, ⁶⁰Co — $9,5 \pm 1,7$ Бк/м³.

В этих же условиях ⁶⁰Co распределен крайне неравномерно. В эпицентре аварии в придонном слое морской воды его содержание максимально и достигает 160 ± 30 Бк/м³ (ионная и взвешенная формы), в промежуточном снижается до 30 ± 5 Бк/м³ и в поверхностном не превышает 4—13 Бк/м³. На расстоянии 1—3 км от эпицентра аварии его концентрация в придонном слое уменьшается до 4—7 Бк/м³, на поверхности становится менее 4 Бк/м³. Подтверждением наличия восходящих потоков водных масс на акватории б. Чажмы являются данные, полученные в т. 7, где концентрация ⁶⁰Co в морской воде и взвесьях на промежуточном и поверхностном горизонтах оказалась выше в 1,5—2 раза по сравнению с придонным слоем. Такое пространственное распределение ⁶⁰Co соответствует процессу рассеяния пассивной примеси в морской воде под воздействием турбулентной диффузии от точечного источника радиоактивного загрязнения, расположенного на дне [11], что подтверждается совпадением области его наибольшей концентрации в воде с зоной максимального радиоактивного загрязнения донных отложений в б. Чажме (см. рис. 5, 6).

Экстраполяция результатов измерений концентрации ⁶⁰Co в морской воде эпицентра аварии с выше- на ниже-лежащие горизонты (1—10 см от дна), где обитают бентосные организмы, позволяет прийти к заключению, что область их жизнеобеспечения содержит



Р и с. 5. Вариации мощности экспозиционной дозы у-излучения в придонном слое морской воды на расстоянии 2 м от грунта

Т а б л и ц а 3. Коэффициент перехода ^{60}Co из песчано-илистых донных отложений в морскую воду в эпицентре аварии атомной подводной лодки в б. Чажме

Номер станции	Концентрация		Коэффициент перехода
	в морской воде в слое 1—10 см от дна, Бк/л	в донных отложениях в слое 0—3 см, Бк/кг	
1	330±70	11 900±400*	0,028±0,004
1	330±70	63 100±1800*	0,005±0,002
1	330±70	125 700±2400*	0,003±0,002
2	190±50	1900±200	0,100±0,006
3	280±60	5400±300*	0,052±0,007
3	280±60	7700±300*	0,036±0,005
3	280±60	78 000±2000*	0,004±0,002
4	27±8	16 300±500	0,002±0,001
5	90±20	4200±300*	0,021±0,004
5	90±20	1800±200*	0,050±0,007
Среднее	—	—	0,022±0,010

*Повторный отбор проб грунта в радиусе 10—15 м относительно места его определения в воде.

В заключение следует отметить, что глобальные выпадения являются определяющим источником поступления искусственных радионуклидов в Японское море. Вклад захоронения жидких и твердых радиоактивных отходов с кораблей ВМФ не превышает 1%. В прибрежных районах и в эпицентре аварии в б. Чажме присутствие ^{137}Cs в морской воде обусловлено глобальными выпадениями, ^{60}Co — последствиями этой аварии. Концентрация ^{60}Co в б. Чажме в придонном слое морской воды составляет 1—3% его содержания в донных отложениях. В наиболее часто используемых населением в пищу приморском гребешке и рыбе его содержание ниже допустимых норм. Потребление до 100 кг/год указанных морепродуктов не приводит к превышению предела годового индивидуального пожизненного риска, установленного для населения, и соответствует низкой степени радиационной опасности.

Разработанный в Институте химии ДВО РАН сорбент марки FN на основе двойного ферроцианида железа с матричной основой в виде волокнистого углерода применим для селективного выделения ^{137}Cs и ^{60}Co из больших объемов морской воды и создания методик экспресс-анализа. Апробированная в реальных условиях методика позволяет проводить исследования пространственно-временного распределения техногенных радионуклидов в морской воде и получать конечные результаты в реальных условиях с использованием имеющихся методов γ -спектрометрического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларухина А.К., Малышева Т.В., Павлоцкая Ф.И. Радиохимический анализ. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 220 с.
2. Haas P. A review of information on ferrosyanide solids for removal of cesium from solution. — Separation Sci and Techn., 1993, v. 28, № 17—18, p. 2479—2506.
3. Komatsu Y., Fujiki Y. Adsorption of cesium from aqueous solutions using a crystalline hydrous titanium dioxide fibers. — Chemistry Lett., 1980, v. 12, p. 1525.
4. Avramenko V.A., Gluschenko V.Yu., Zheleznov V.V. et al. New sorbents for LWR treatment. — In: Symp. on Water and Global Pollution, Seoul, 1996, p. 125—129.
5. Preliminary Report on Joint Japanese-Russian Expedition in the Sea of Japan. Niigata, 1999. 60 p.
6. Investigation of Environmental Radioactivity in Waste Dumping Areas of Far Eastern Seas. Joint Japanese—Korean—Russian, IAEA Expert Group, 1995. 63 p.
7. Investigation of Environmental Radioactivity in Waste Dumping Areas in the North West Pacific Ocean. Joint Japanese—Korean—Russian, IAEA Expert Group, 1997. 57 p.

8. Высоцкий В.Л., Сивинцев Ю.В. Анализ точности определения концентрации долгоживущих радионуклидов в морской среде. — Атомная энергия, 1997, т. 83, вып. 4, с. 276—290.
9. Tkalin A., Chaykovskaya E. Anthropogenic radionuclides in Peter the Great bay. — J. Environmental Radioactivity, 2000, v. 51, p. 229—238.
10. Высоцкий В.Л., Данилян В.А., Чайковская Э.Л. и др. Радиоэкологическая обстановка. — В сб.: Окружающая среда и здоровье населения Владивостока. Владивосток, ТИГ ДВО РАН, 1998, с. 82—89.
11. Галкин Л.М. Решение диффузионных задач методом Монте-Карло. М.: Наука, 1975. 96 с.
12. Руководство по контролю за радиоактивным загрязнением внешней среды и внутренним облучением личного состава кораблей с атомными энергетическими установками. М.: Воениздат, МО РФ, ВМФ, 1991. 96 с.
13. Данилян В.А., Высоцкий В.Л., Крышев И.И. и др. Дозовые нагрузки на гидробионты и население, возникающие в районах эксплуатации кораблей с атомными энергетическими установками. — Атомная энергия, 2002, т. 92, вып. 2, с. 158—168.
14. Высоцкий В.Л., Гичев Д.В., Борисов А.В. и др. Влияние техногенных нагрузок и радиационных факторов на развитие бентосных биосистем в районе ядерной аварии 1985 г. в бухте Чажма. — В кн.: Материалы научн.-метод. конф. Владивосток, ВГУЭС, 1997, с. 64—67.
15. Зубов Н.Н. Океанологические таблицы. Л.: Гидрометеоиздат, 1975. 406 с.

Поступила в Редакцию 11.02.02

УДК 539.125.52:621.039.55

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ НЕЙТРОНОВ В АКТИВНОЙ ЗОНЕ БЫСТРЫХ РЕАКТОРОВ

Севастьянов В.Д. (ВНИИФТРИ), Кошелев А.С., Маслов Г.Н. (ВНИИЭФ)

В настоящей работе рассмотрена задача измерения характеристик энергетических спектров нейтронов в активной зоне быстрых реакторов, которые формируются преимущественно нейтронами деления и нейтронами, рождающимися в результате неупругого взаимодействия нейтронов деления (ядерные реакции (n, n') , $(n, 2n)$, (n, f) и др.) с материалом зоны (ураном, молибденом, железом). Метрологическое обеспечение нейтронных измерений на ядерно-физических установках осуществляется в соответствии с поверочной схемой государственного специального эталона единиц плотности потока и флюенса нейтронов [1].

Характеристики полей нейтронов измеряли с помощью единственно возможного вследствие ограниченных размеров экспериментальных каналов и высокой температуры в активной зоне нейтронно-активационного метода с применением стандартизованных детекторов и методик [2]. При измерении этим методом нейтронные характеристики определяют по уравнению Фредгольма первого рода, связывающего число ядерных реакций (Q_i) или их скорость в i -м активационном детекторе с дифференциальным флюенсом нейтронов в исследуемом поле $F(E)$ и сечением i -й ядерной реакции $\sigma_i(E)$:

$$Q_i = \int_0^{\infty} F(E) \sigma_i(E) dF, \quad (1)$$

где E — энергия нейтронов.

После облучения детекторов число реакций активации (a) и деления (f) рассчитывают по соотношениям

$$Q_a^i = A_i^i \lambda_0^i / \{ N_{\text{я}}^i [1 - \exp(-\lambda_0^i)] \exp(-\lambda_{\text{в}}^i) \};$$

$$Q_f^i = N_{\text{ф}}^i / (\varepsilon_f N_{\text{я}}^i).$$