

13. Геохимическая роль и место рудоподготовительных процессов в моделях эпигенетического рудообразования / Г.Б. Наумов, Н.П. Ермолаев, З.М. Моторина и др. // Генетические модели эндогенных рудных формаций. – Новосибирск : Наука, 1983. – Т. 1. – С. 34–42.
14. Наумов Г.Б., Кременецкий А.А. Комплексный геолого-геохимический анализ перспектив конкретных территорий на твердые полезные ископаемые // Благородные, редкие и радиоактивные элементы в рудообразующих системах. – Новосибирск : ИНГГ СО РАН, 2014. – С. 484–505.
15. Наумов Г.Б., Омеляненко Б.И. Радиогеология в решении геологических проблем. Радиоактивные элементы в среде обитания человека. – Томск, 1996.
16. Наумов Г.Б., Цимбал Л.Ф. Метаморфогенные источники рудного вещества // Процессы и закономерности метаморфогенного рудообразования. – Киев : Наук. думка, 1988. – С. 34–44.
17. Поведение радиогенного свинца в некоторых урановых минералах / В.В. Павшуков, Л.В. Комлев, Е.Б. Андерсон, И.Г. Смыслова // Распределение радиоактивных элементов и их изотопов в земной коре. – М. : Недра, 1973. – С. 84–95.
18. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. – М. : Недра, 1974.
19. Соколова Н.Т., Матюшин Л.В., Чернышев И.В. Некоторые возрастные особенности регионального метаморфизма кембрийских пород Западных рудных гор (ГДР) // Проблемы радиогеологии. – М. : Наука, 1983. – С. 259–264.
20. Геохронологические рубежи магматизма медно-молибден-порфиорового месторождения Эрдэнэтуин-Обо (Монголия) / В.И. Сотников, В.А. Пономарчук, А.П. Берзина и др. // Геология и геофизика. – 1995. – № 3. – С. 78–89.
21. Спиридонов Э.М., Голубев В.Н., Гриценко Ю.Д. Изотопный состав свинца галенита, алтаита и интерметаллов палладия норильских сульфидных руд // Геохимия. – 2010. – № 8. – С. 1–10.
22. Спиридонов Э.М., Гриценко Ю.Д. Эпигенетический низкоградный метаморфизм и Co-Ni-Sb-As минерализация в норильском рудном поле. – М. : Научный мир, 2009. – 218 с.
23. Применение свинцово-изотопного метода исследования для решения вопроса о генезисе свинцовых месторождений Северо-Кавказской рудной провинции / А.И. Тугаринов, Е.В. Бибикина, Т.Б. Грачева и др. // Геохимия. – 1975. – № 8. – С. 1156–1163.
24. Возраст кварц-кальцит-настурановых жил месторождения Шлема-Альберода (Рудные горы, Германия) / Ю.А. Шуколюков, Н.Т. Соколова, А.П. Мешик и др. // Известия АН, серия геологическая. – 1992. – № 1. – С. 78–91.
25. Harlass H., Schutrel E., Zur H. Paragenetischen Stellung der Uranpechblende in der hydrothermal lagerstätten des westlicher Erzgebirges // Zeitschr. für Angew. Geologie. Bd. II. – 1965. – Hf. 11. – S. 569–581.
26. Rosholt G.N., Prigana J., Noble D.C. Mobility of Uranium and Thorium in glassy and crystallized Silesia volcanic rocks // Econ. Geol. – 1971. – Vol. 66, No. 7. – P. 1061–1069.
27. Tilton G.R. Volume diffusion as a mechanism for discordant lead ages // J. Geophys. Res. – 1960. – No. 65. – P. 2933.
28. Wetherill G.W. An interpretation of the Rodesia and Witwatersrand age patterns // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1956. – Vol. 9, No. 5/6. – P. 290.

ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ МИКРОПРИМЕСЕЙ В ОБЛУЧЕННОМ ГРАФИТЕ УРАН-ГРАФИТОВЫХ ЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

И.Ю. Новоселов¹, С.В. Макаревич², Е.Ю. Давыдов³

Томский политехнический университет, Томск, Россия, ¹inyvoselov@tpu.ru, ²makarevich@tpu.ru, ³davydov@mail.ru

ASSESSMENT OF STATE OF RADIOACTIVE IMPURITIES IN IRRADIATED GRAPHITE OF URANIUM-GRAPHITE NUCLEAR REACTOR

I.Yu. Nosovlov, S.V. Makarevich, E.Yu. Davydov

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

В работе представлен анализ основных микропримесей, накапливающихся в особо чистом ядерном графите при его производстве. Показано, что в процессе эксплуатации канального уран-графитового ядерного реактора происходит активация накопленных микропримесей при нейтронном облучении. Представлены результаты гамма-спектрометрического анализа образцов графита, отобранных из графитовой кладки энергетического реактора. Сделан вывод о том, что наибольший вклад в общую активность облученного ядерного графита вносят радионуклиды ¹⁴C, ⁶⁰Co, ³⁶Cl, ¹³⁷Cs. Приведены результаты термодинамического моделирования равновесного состава смеси микропримесей, находящихся в графите при эксплуатации реактора. Проведена оценка формы нахождения выбранных радионуклидов в образцах графита.

Analysis of the main trace, accumulated in a particularly pure graphite nuclear in its production was presented in the article. During the operation of the channel uranium-graphite nuclear reactor is activated when the accumulated trace neutron irradiation was shown. Results of gamma spectrometric analysis of graphite samples taken from the graphite stack of energy reactor were represented. It concluded that the greatest contribution to the overall activity of irradiated nuclear graphite is made radionuclides ¹⁴C, ⁶⁰Co, ³⁶Cl, ¹³⁷Cs. The results of thermodynamic modeling of equilibrium composition of impurities in the graphite in the operation of the reactor were given. Evaluation of forms of occurrence of selected radionuclides in graphite samples was carried out.

С момента зарождения атомной промышленности в России были построены 18 энергетических реакторов типа РБМК и 13 промышленных уран-графитовых реакторов [1]. Основной конструкционной особенностью таких ядерных реакторов является использование графита в качестве замедлителя нейтронов. Графитовая кладка уран-графитовых реакторов выполнена в форме цилиндра, собранного из прямоугольных блоков. При этом все графитовые элементы кладки эксплуатировались при высоких температурах (с различным градиентом) и больших потоках нейтронов в контакте с тепловыделяющими элементами.

Несмотря на то, что в атомной энергетике используется особо чистый графит, в процессе его производства происходило накопление различных микропримесей. Все загрязнители реакторного графита можно условно разделить на следующие группы [2]:

1. O_2 , H_2 , Cl_2 и др. газообразные соединения, способные образовать прочную ковалентную связь с углеродом.
2. Ti, Zr, Nb, Ta, которые при высоких температурах находятся в форме карбидов.
3. B, N_2 , замещающие углерод в узлах кристаллической решетки.
4. Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Li, K, Na, которые находятся в виде твердых растворов внедрения.
5. Mg, Sn, Zb, Pb, находящиеся в свободном состоянии и не образующие прочных связей с углеродом.
6. Хлориды переходных и редкоземельных металлов высшей валентности и хлориды третьей группы.

При длительном облучении графита внутри реактора происходит накопление радионуклидов с различным периодом полураспада из-за активации микропримесей, которые не были извлечены при его производстве (в процессе графитации). В процессе графитации при

росте графитовых сеток атомы углерода, имеющие на границе обрыва свободные связи, могут присоединять атомы различных элементов (H_2 , O_2 , Cl_2 и др.). Удаление этих элементов, связанных с периферийными атомами углерода, приводит к дальнейшему росту графитовой сетки. Однако ненасыщенные атомы могут образовывать с некоторыми элементами настолько прочные связи, что разрыв их и удаление этих элементов будут затруднены. Некоторые элементы, такие, как бор и азот, могут замещать атомы углерода в узлах кристаллической решетки, образуя твердый раствор замещения. Внедрение атомов кремния и германия связано со значительной деформацией решетки графита. При этом активность облученного графита определяется изотопным составом и зависит от энергии и плотности потока нейтронов, времени облучения, истории эксплуатации реактора, химического состава исходного материала. После остановки реактора возникает необходимость переработки радиоактивных графитовых блоков.

На сегодняшний день разрабатываются технологии утилизации облученного ядерного графита: традиционное сжигание и сжигание в кипящем слое, пиролиз с помощью перегретого водяного пара, лазерное испарение. Сжигание имеет ряд особенностей, например, скорость окисления зависит от температуры, размера частиц, вида и количества окислителя. С ростом температуры возрастает скорость окисления, а, следовательно, и количество перерабатываемого графита. Однако все эти способы ведут к накоплению большого количества радиоактивных отходов (РАО) [3]. Энергоэффективный способ очистки графита от технологических примесей может быть разработан на основе использования имеющих наибольшее различие физико-химических свойств радионуклидов.

Целью исследований является анализ физико-химических свойств радиоактивных микропримесей, входя-

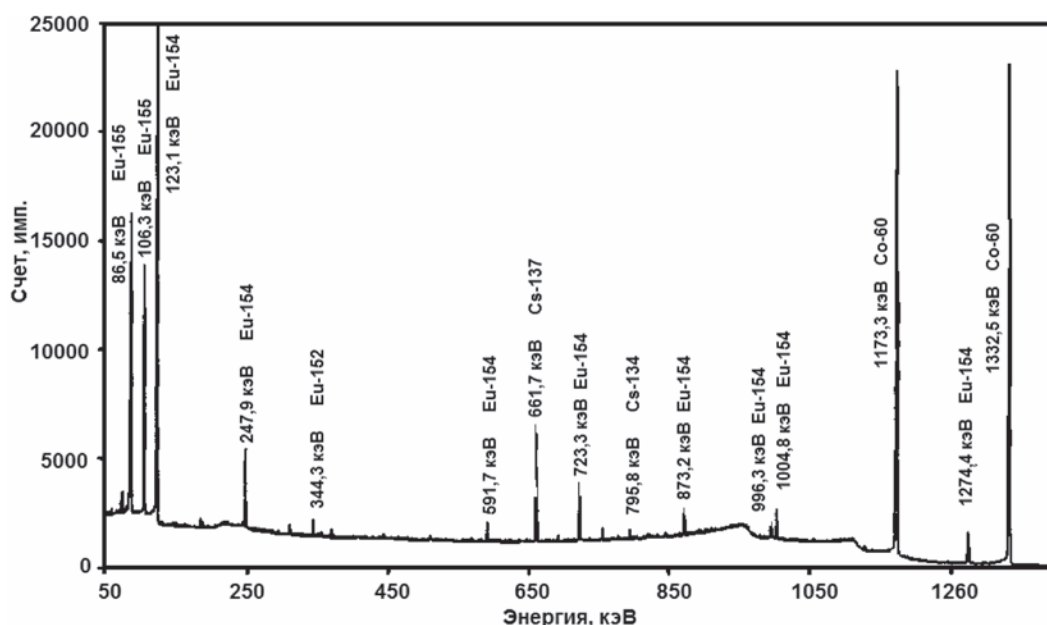


Рис. 1. Внешний вид регистрируемого спектра гамма-излучения

Таблица 1. Результаты исследования радионуклидного состава графита

Нуклид	Активность, Бк/г	Нуклид	Активность, Бк/г
^{14}C (определен косвенно)	$6,9 \cdot 10^8$	^{90}Sr	$3 \cdot 10^4$
^{60}Co	$1,9 \cdot 10^6$	^{154}Eu	$3 \cdot 10^2$
^{137}Cs	$2,4 \cdot 10^5$	^{155}Eu	$2 \cdot 10^2$
^{36}Cl (определен косвенно)	$1 \cdot 10^5$		

щих в состав облученного графита, и соединений этих элементов.

Исследование радионуклидного состава образцов облученного графита, как правило, проводится методами радиационной спектрометрии. Спектрометрический анализ гамма-активных радионуклидов проводился с помощью спектрометрического комплекса Canberra ISOCS с HPGe-детектором из особо чистого германия. Графитовый образец, отобранный из кладки реактора, сначала взвешивался, а потом помещался на поверхность коаксиального детектора, размещенного внутри свинцового коллиматора для уменьшения фонового излучения. Поскольку полупроводниковые детекторы нуждаются в непрерывном охлаждении, то материал детектора находился в среде жидкого азота, содержащегося внутри сосуда Дьюара. Время набора спектра при гамма-спектрометрическом анализе составляло порядка 60–90 минут. Внешний вид регистрируемого спектра представлен на (рис. 1).

Исследовались образцы графита из графитовой кладки одного из энергетических каналных уран-графитовых ядерных реакторов. Единственным радионуклидом из продуктов деления и актиноидов, содержание которого было определено практически во всех образцах, стал продукт деления ^{137}Cs . Он испускает гамма-излучение с энергией 661,7 кэВ, измерение которого обычно не представляет особых трудностей. Кроме ^{137}Cs , в спектрах многих образцов наблюдались пики ^{134}Cs , но этот радионуклид имеет двойственное происхождение и является не только продуктом деления, но и продуктом активации примеси ^{133}Cs . Результаты идентификации других радионуклидов, находящихся в облученном графите, представлены в (табл. 1).

Для определения формы нахождения обнаруженных радионуклидов в облученном реакторном графите было проведено термодинамическое моделирование, имитирующее процесс работы графитовых элементов кладки реактора в широком диапазоне температур. Термодинамическое моделирование заключается в проведении полного термодинамического анализа, связанного с анализом равновесного состава системы в целом. При этом экстенсивными термодинамическими параметрами являются: энтропия S , внутренняя энергия U , объем V , энтальпия L , энергия Гиббса G , энергия Гельмгольца F . В свою очередь, к интенсивным параметрам относятся: температура T , давление p , концентрация n , мольные и удельные термодинамические величины. Критерием достижения системой состояния термодинамического равновесия является достижение максимума ее

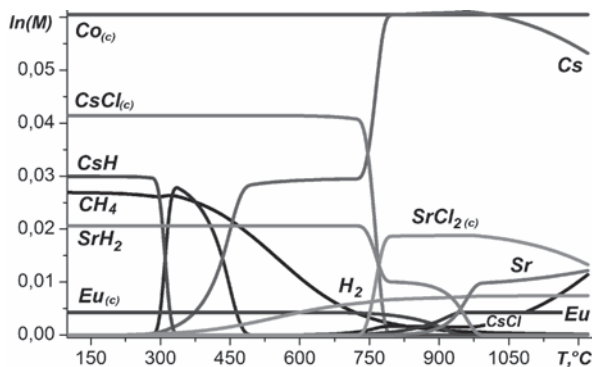


Рис. 2. Равновесный состав смеси микропримесей при облучении графита в ядерном реакторе

характеристической функции. Для изолированной системы такой функцией является энтропия S , а максимальное значение энтропии – критерий достижения равновесного состояния [4, 5]:

$$S = \sum_{i=1}^k S_i^{(p_i)} \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l \cdot n_l = \sum_{i=1}^k (S_i^0 - R_0 \ln \frac{R_0 T n_i}{v}) \cdot n_i + \sum_{l=1}^L S_l^0 \cdot n_l, \quad (1)$$

где $S_i^{(p_i)}$ – энтропия i -компоненты газовой фазы при парциальном давлении p_i (в равновесном состоянии); S_l – энтропия конденсированной фазы l ; v – удельный объем системы; S_i^0 – стандартная энтропия i -компоненты газовой фазы при температуре T и давлении 1 атм.

Для этих целей использовалась специализированная программа TEPRA [6]. Расчет проводили в диапазоне температур от 100 до 1200 °C при давлении близком к атмосферному. Предполагалось, что в таком термодинамическом режиме эксплуатируются различные графитовые элементы в кладке энергетического уран-графитового реактора. Результаты расчета равновесного состава в логарифмическом масштабе представлены на (рис. 2). Из графиков исключен углерод, находящийся в конденсированной фазе, поскольку его концентрация во много раз превышает концентрацию соединений радиоактивных элементов.

Из графика видно, что при критических режимах эксплуатации ядерного реактора могут образовываться различные химические соединения радионуклидов, например, хлориды и гидриды. При этом при штатной работе ядерного реактора радионуклиды ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{60}Co и ^{90}Sr находятся в форме металлов. С другой стороны, радионуклид ^{137}Cs , образующийся при разгерметизации ТВЭЛа, может соединяться с ^{36}Cl , в случае прямого контакта между молекулами. В результате в облученном ядерном графите накапливается хлористый цезий CsCl в конденсированной фазе, существенно отличающийся по физико-химическим свойствам от других соединений

радионуклидов в графите. Поэтому, при достаточном количестве, он может быть извлечен из общей массы облученного графита химическими путями (реагентная дезактивация). Однако вероятность образования такого соединения очень мала, поскольку радионуклид ^{36}Cl , как правило, находится на глубине в несколько микрон, что обусловлено процессом графитации при производстве ядерного графита.

С повышением температуры графита происходит образование газообразных соединений (CsCl , H_2 , CH_4). Однако они могут накапливаться в облученном графите только в порах (пористость графита 23%) при их закупорке в результате теплового и радиационного воздействия. В некоторых случаях могут образовываться хлориды SrCl_2 , находящиеся в конденсированной фазе. Стоит учитывать тот факт, что облученный графит имеет неравномерное загрязнение продуктами деления и активации, поэтому образование гидридов и хлоридов будет зависеть от термодинамических параметров (давление, температура).

Вывод

Из результатов термодинамического моделирования видно, что различные неуглеродные радионуклиды, находящиеся в облученном графите энергетических уран-графитовых ядерных реакторов, могут образовывать различные химические соединения с углеродом и друг другом. Однако наиболее вероятной формой нахождения радиоактивных микропримесей является металллическая форма.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16–38–00382 мол_а.

Литература

1. *Izmestiev A., Pavliuk A., Kotlyarevsky S. Application of void-free filling technology for additional safety barriers creation during uranium-graphite reactors decommissioning // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1084. – P. 613–619.*
2. *Авдеенко М.А., Багров Г.Н. Конструкционные углеграфитовые материалы. – М. : Металлургия, 1964. – 34 с.*
3. *Проблема утилизации реакторного графита остановленных промышленных уран-графитовых реакторов / А.А. Цыганов, Е.А. Комаров, А.О. Павлюк и др. // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310, № 2. – С. 94–98.*
4. *Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий в плазмохимических системах // III Междунар. симп. по теор. и прикл. плазмохимии : сб. матер., Иваново, 16–21 сентября. – 2002. – Т. 1. – С. 217–220.*
5. *Пупышев А.А. Термодинамическое моделирование термодинамических процессов. – Екатеринбург : УГТУ-УПИ, 2007. – 115 с.*
6. *Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. – М. : МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013. – 96 с.*

РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И РАДИОГЕННАЯ ТЕПЛОГЕНЕРАЦИЯ В ВЕРХНЕЙ КОРЕ ЕНИСЕЙСКОГО КРЯЖА

А.Д. Ножкин¹, О.М. Туркина^{1,2}

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия, nozhkin@igm.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия, turkina@igm.nsc.ru

RADIOACTIVE ELEMENT DISTRIBUTION AND RADIOGENIC HEAT PRODUCTION IN UPPER CRUST OF THE ENISEI RIDGE

A.D. Nozhkin¹, O.M. Turkina^{1,2}

¹Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch, RAS

²Novosibirsk State University

Впервые систематизированы данные по распределению радиоактивных элементов и получены оценки радиогенной теплогенерации в верхнекоревом осадочно-метаморфическом слое западной части Сибирской платформы. Радиогенное тепловыделение краевого выступа платформы дифференцировано с различием между блоками достигающим двух раз. Для наиболее крупного Центрального блока Заангарья с мощным разрезом докембрийской коры установлена максимальная для Сибирской платформы величина радиогенной теплогенерации ($1,83 \text{ мВт/м}^3$), превышающая среднюю оценку для верхней континентальной коры.

Paper is firstly summarized data on concentrations of radioactive elements and estimations of radiogenic heat production in upper crustal sedimentary-metamorphic layer of the western part of the Siberian Platform. There are relatively large variation in radiogenic heat production within the basement uplift of the Siberian Platform, and mean heat production values differ between terrenes and zones in two times. The Central Block of the Transangarian region has the thickest Precambrian crust section and is characterized by highest mean heat production (1.83 mW m^{-3}), which exceeds the mean values of upper continental crust.