

Анализ ультранизких концентраций актинидов (Pu, Np, Am) и продуктов деления (Tc, I) в окружающей среде

к.г.н., с.н.с. Кузьменкова Наталья Викторовна

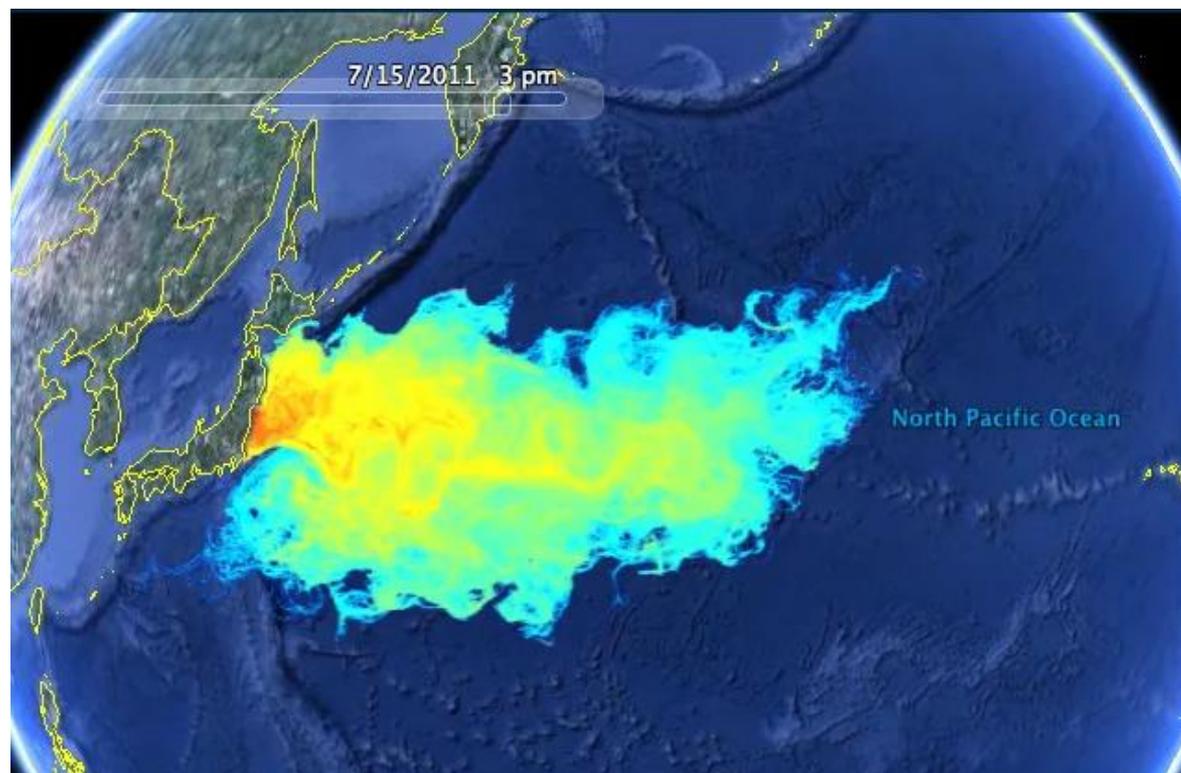
kuzmenkovanv@ty.msu.ru

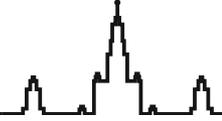


13 апреля 2021 правительство Японии приняло решение сбросить более миллиона тонн жидких радиоактивных отходов в Мировой океан

Накопленные жидкие радиоактивные отходы в основном содержат ^3H , ^{14}C , ^{134}Cs , ^{137}Cs , ^{60}Co , ^{125}Sb , ^{90}Sr , ^{129}I , ^{99}Tc , ^{106}Ru и ^{238}Pu

Разработка экспрессных, селективных и эффективных методик выделения радионуклидов из объектов окружающей среды и подготовка счетных образцов для масс-спектрометрических измерений является актуальной проблемой современной радиэкологии





- Среди актинидов особую важность имеют **Np, Pu и Am**.
- Пример: в одной тонне отработанного уранового топлива теплового реактора после 10 лет выдержки содержится порядка 8,7 кг Pu, 0,45 кг Np, 0,58 кг Am.
- Среди продуктов деления важное значение имеют **Tc и I**, так как являются одними из основных продуктов деления отработавшего ядерного топлива после ^{137}Cs и ^{90}Sr .

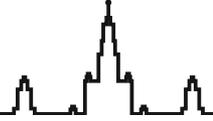
Существующие методики не позволяют выделить и трансурановые элементы (Np, Pu, Am) и продукты деления (Tc, I) из одного образца с высокими выходами



В июле и августе 2021-2023
проведен отбор проб почвы,
воды, взвеси и донных осадков
залива Петра Великого и озера
Ханка



Гамма-спектрометрический анализ проб донных отложений



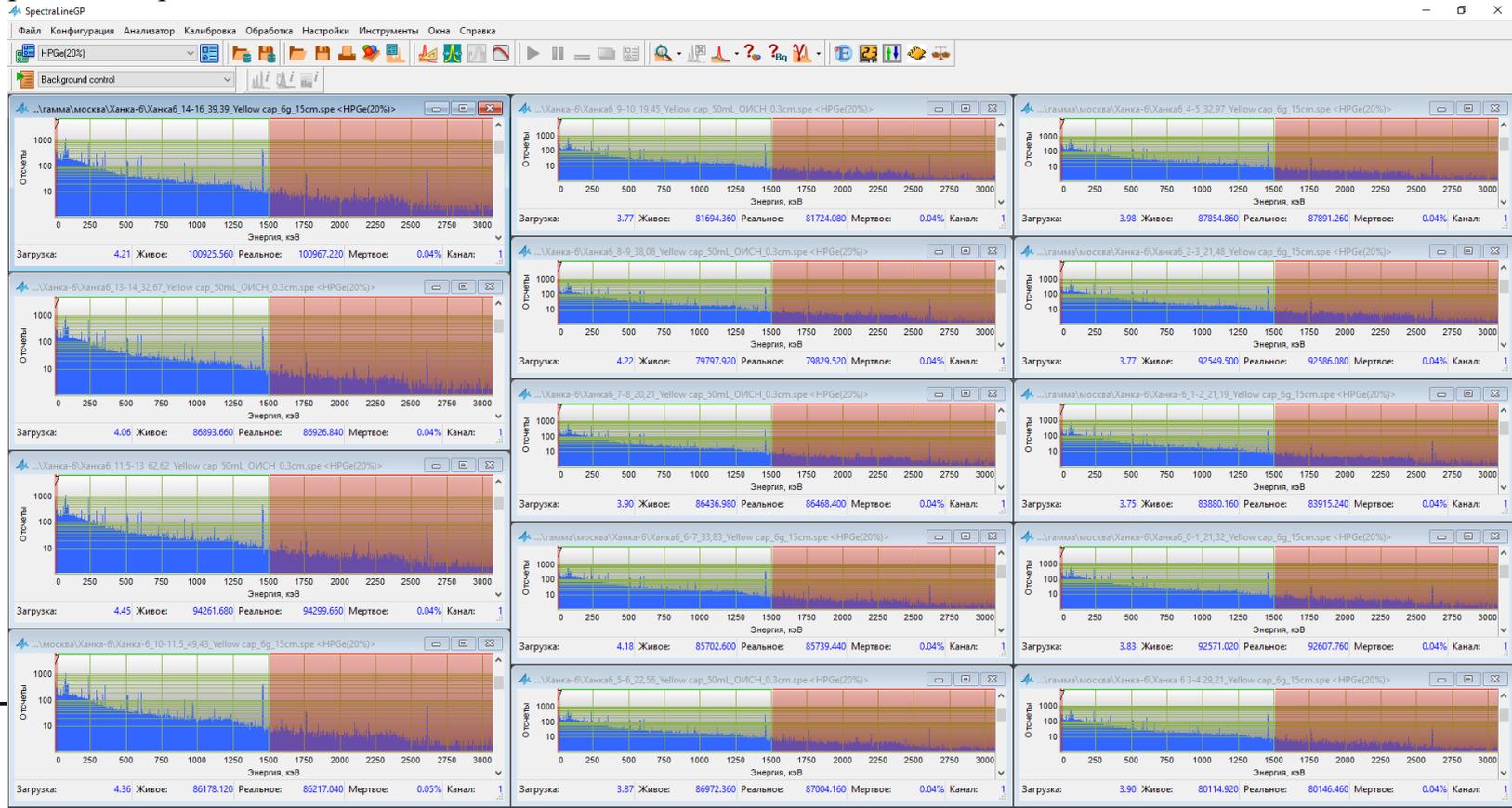
Оборудование: гамма-спектрометр **ORTEC GEM-C5060P4-B**, детектор из высокочистого германия (HPGe) с Ве окном и относительной эффективностью 20%.

Программное обеспечение: **Spectraline GP**

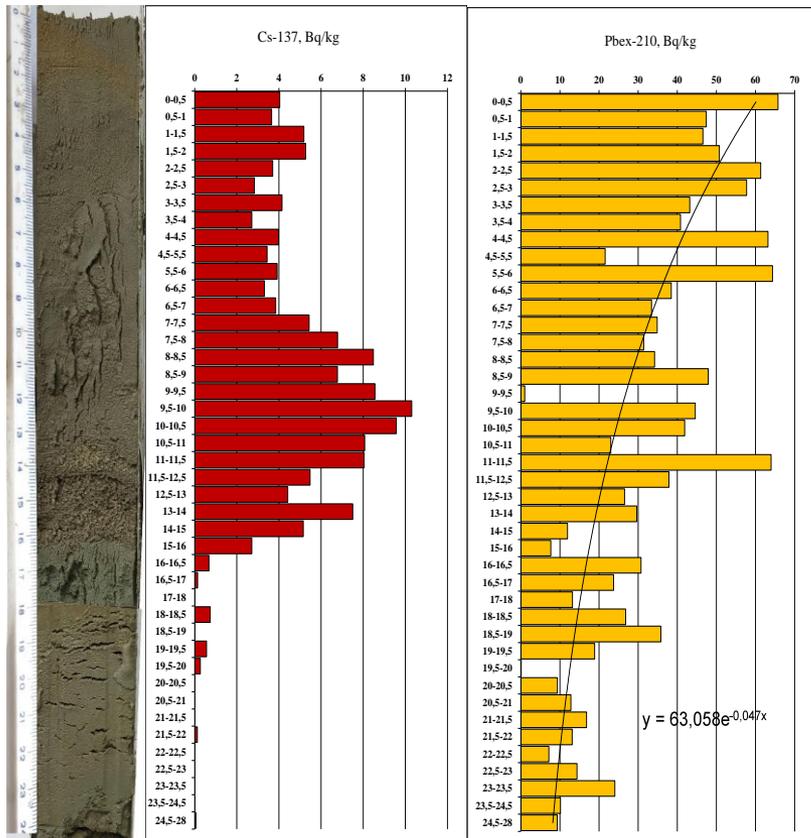
Интересующие нуклиды: ^{210}Pb , ^{241}Am , ^{137}Cs , ^{238}U , ^{232}Th , ^{40}K

Масса образцов варьировала от **1,2 до 12 г**.

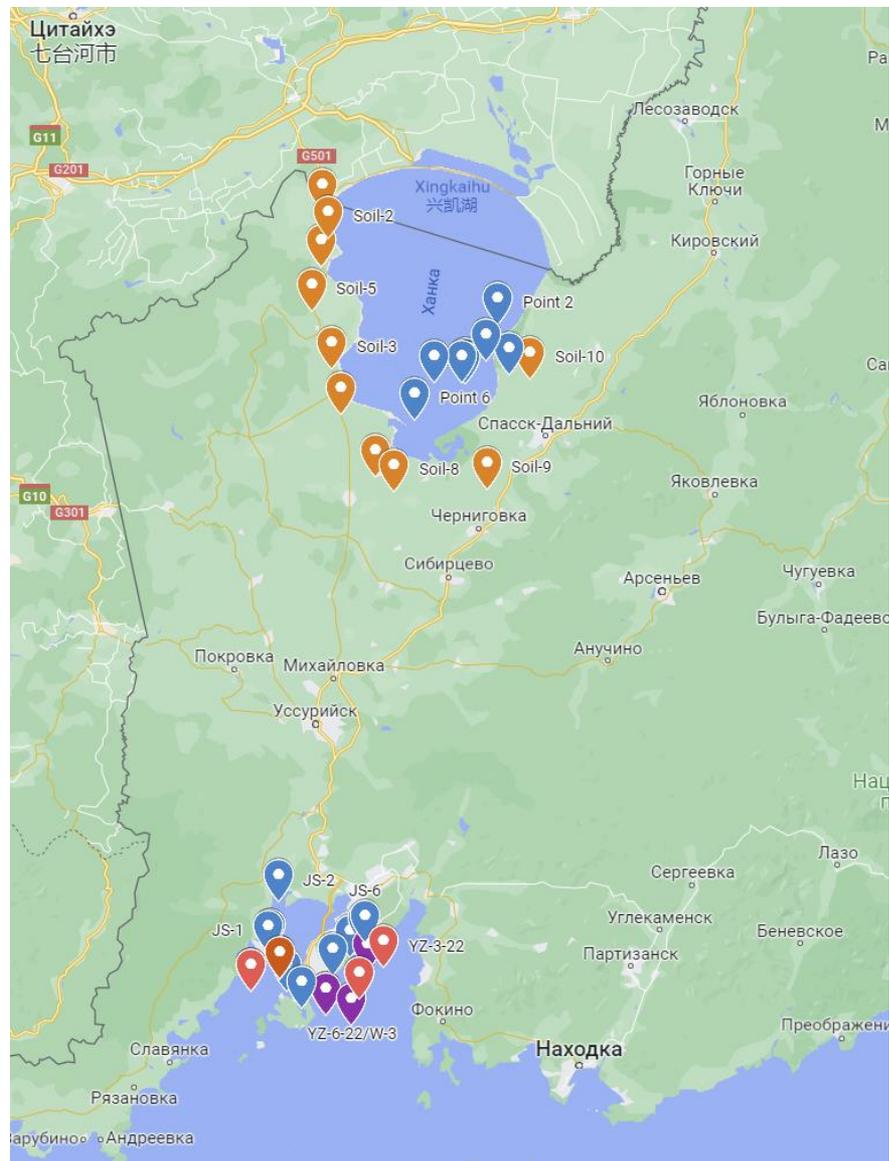
Время измерения составляло не менее **60000 с**.



Определение скорости осадконакопления



Распределение химических элементов указывает на равномерное поступление наносов в последние 150 лет.
 Скорость осадконакопления в озере – 1,6 мм/год. Для Амурского залива – 4,1 мм/год.



Исследование распределения

ВОДА-ВЗВЕШЕННОЕ ВЕЩЕСТВО-ДОННЫЙ ОСАДОК

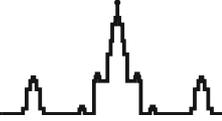


Кол-во прокаченной воды, л	Первый фильтр (1-5 мкм) (шт.)	Второй фильтр (1-5 мкм) (шт.)
6500	5	1
5000	4	1
5300	2	1

Чем ближе к открытому морю располагалась точка, тем меньше количество взвеси осаждалось на фильтрах.

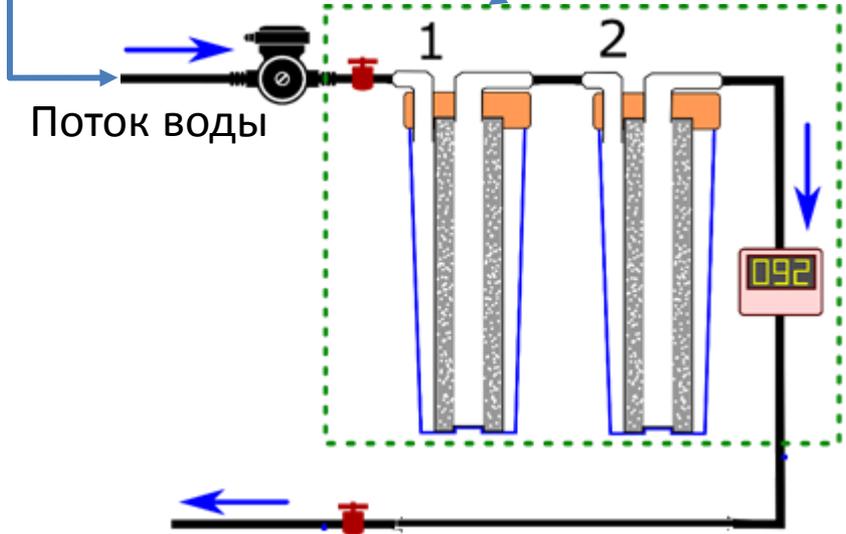


Полипропилен переменной пористости



мелкоячеистая сетка в качестве дополнительного фильтра для улавливания крупных частиц

0,5-1 μm



Методика концентрирования из больших объемов воды



Отфильтрованные пробы воды подкисляют до pH 3-4

+ метки химического выхода

^{243}Am 0.10 мл/50Л (135.51 ppt)

^{242}Pu 0.10 мл/50Л
(50.46 ppt)

NH_4ReO_4
0,077 мг/50 Л

- Растворяем осадок в $(\text{Fe}(\text{OH})_2)$ с HCl
 - Добавляем H_2O_2
 - Осаждаем NH_3
- Отделяем осадок $(\text{Fe}(\text{OH})_3)$ с раствором, содержащим Tc
- Растворяем осадок в HNO_3 - упариваем

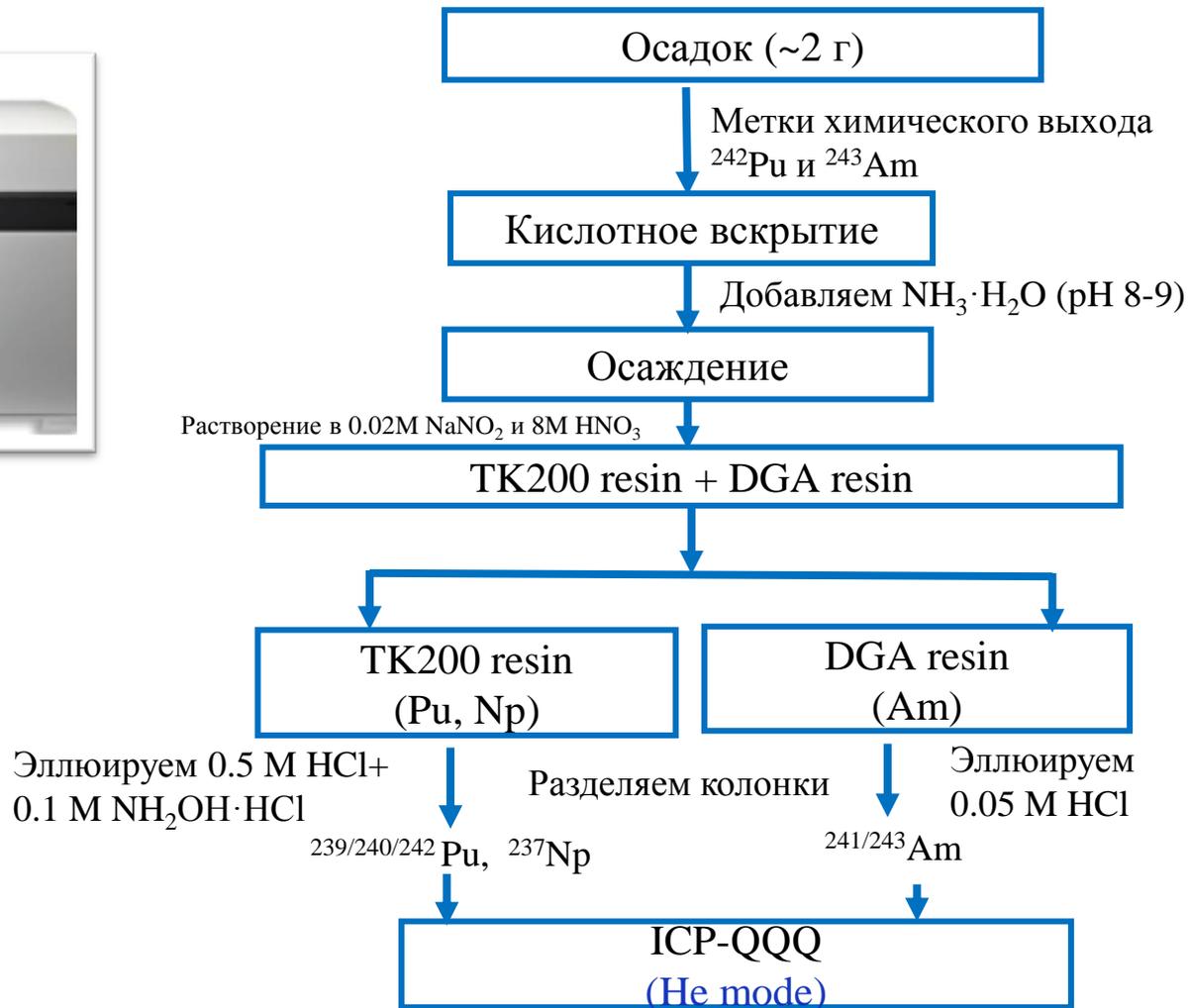
- Добавляем
20 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.08 г/Л Fe^{3+})
25 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$
 NH_3 до pH 9
- Оставляем на ночь

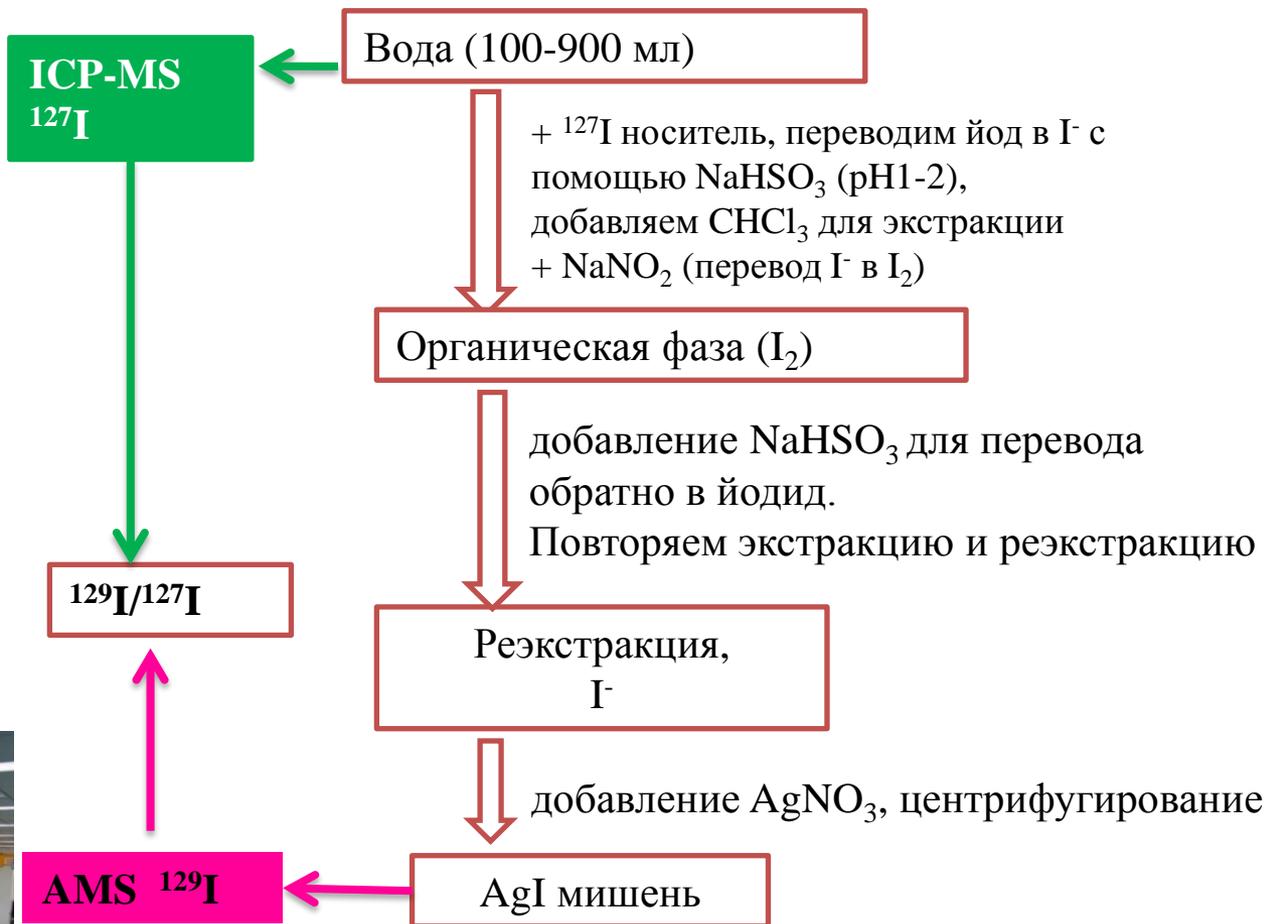


Методика выделения и измерения актинидов из донного осадка



^{237}Np , $^{239, 240}\text{Pu}$, ^{241}Am
измеряли с помощью ICP-MS/MS







Вода Уссурийского залива

Номер точки	^{237}Np , $\times 10^{-3}$ мБк/м ³	^{239}Pu , мБк/м ³	^{240}Pu , мБк/м ³	^{241}Am , мБк/м ³	$^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$	$^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$
6500	19,8-105,7	2,0-5,3	1,4-2,7	24,1-33,5	0,17-0,19	0,71-2,66
5300	38,2-105,6	2,3-3,8	1,6-2,4	12,1-39,8	0,16-0,18	0,91-3,99

Актиниды во взвешенном веществе размером 1-5 мкм

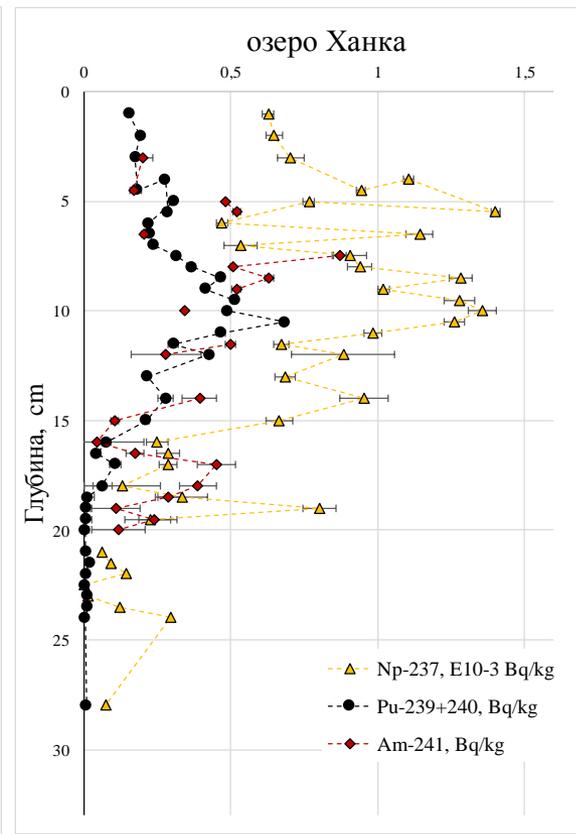
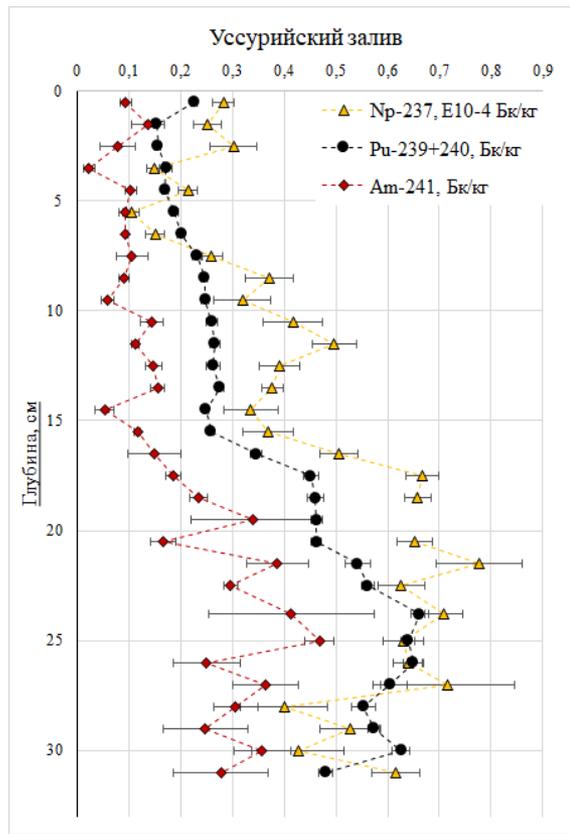
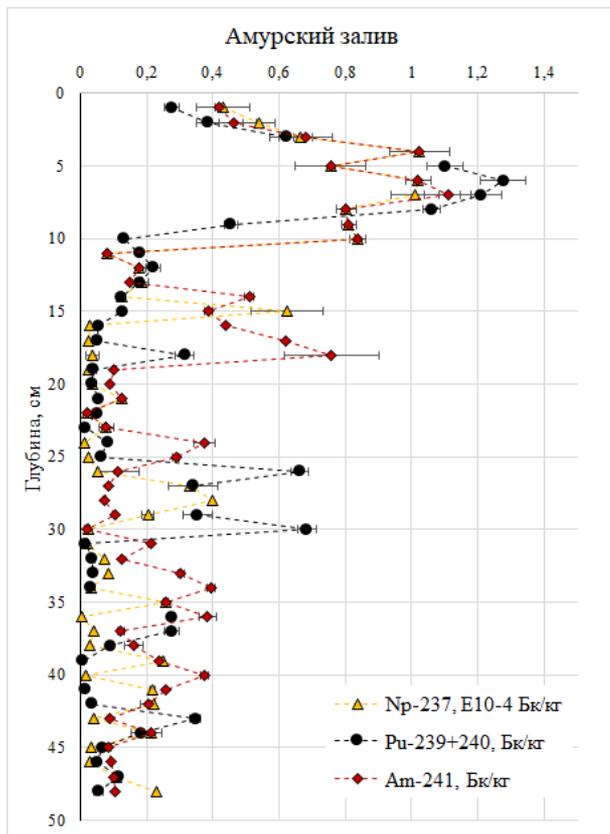
Точка	^{237}Np , $\times 10^{-3}$ мБк/м ³	^{239}Pu , мБк/м ³	^{240}Pu , мБк/м ³
6500	30,4±1,08	0,14±0,02	0,07±0,002
5000	21,0±0,82	0,11±0,03	0,07±0,002
5300	11,4±0,44	0,07±0,01	0,03±0,002

При выходе в открытое море количество взвешенного вещества и количество актинидов в нем уменьшается.

Это может указывать на так называемый «эффект разбавления» при условии бóльшего перемешивания водных масс

№ и Pu, мигрирующие со взвешенным веществом 1-5 мкм составляют 0,1% и 0,04%

Содержание актинидов в кернах донных осадков



Удельные активности актинидов в Амурском заливе выше, чем в Уссурийском примерно в два раза. Это может указывать на сильный их вынос с водосбора рекой Раздольная, в эстуарии которой находится точка отбора керна в Амурском заливе. Удельные активности актинидов в озере Ханка в 1,5 раза ниже, чем в Японском море.

Профили вертикального распределения плутония, нептуния и америция в целом повторяются для всех кернов. Это указывает на один источник их поступления в донные осадки.

Коэффициенты перехода (л/кг) для взвешенного вещества (1-5 мкм) и донных осадков (среднее значение).

	^{237}Np	$^{239, 240}\text{Pu}$
Взвешенное вещество	0,11-0,30	0,02-0,07
Донные осадки	1262-1352	36842-46875

$$K_d \text{ (л/кг)} = C_s / C_e,$$

C_s - концентрация актинида, адсорбированного на твердой фазе (Бк/кг)

C_e - концентрация актинида в водной фазе (Бк/л)

Хотя плутоний и нептуний имеют одинаковое происхождение, нептуний мигрирует с гораздо большей скоростью, чем плутоний

Основная масса актинидов содержится в донных осадках (>99%). **Америций** обнаружен только в воде (в растворенной форме) и донных осадках.

Зачем еще изучать актиниды и продукты деления в окружающей среде

Соотношения $^{240}\text{Pu}/^{239}\text{Pu}$, $^{237}\text{Np}/^{239}\text{Pu}$, $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ используются для идентификации источников радиоактивных выпадений.

$^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$

менее 0,1 - оружейный плутоний,

0,17-0,19 - глобальные атмосферные выпадения

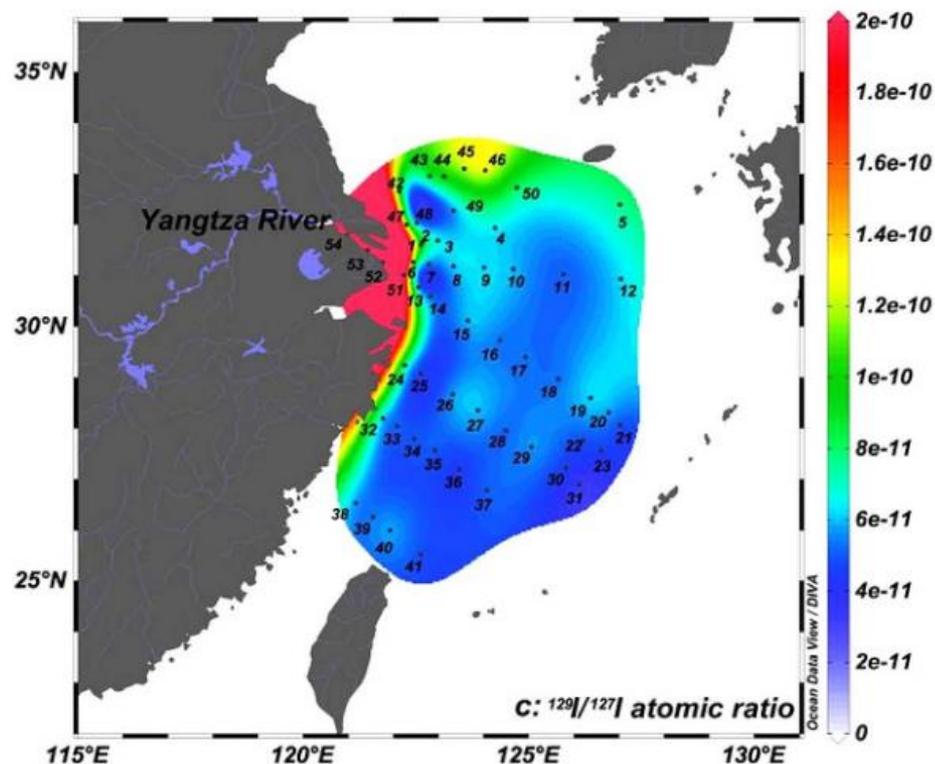
0,2-0,8 - процессы ядерного топливного цикла.

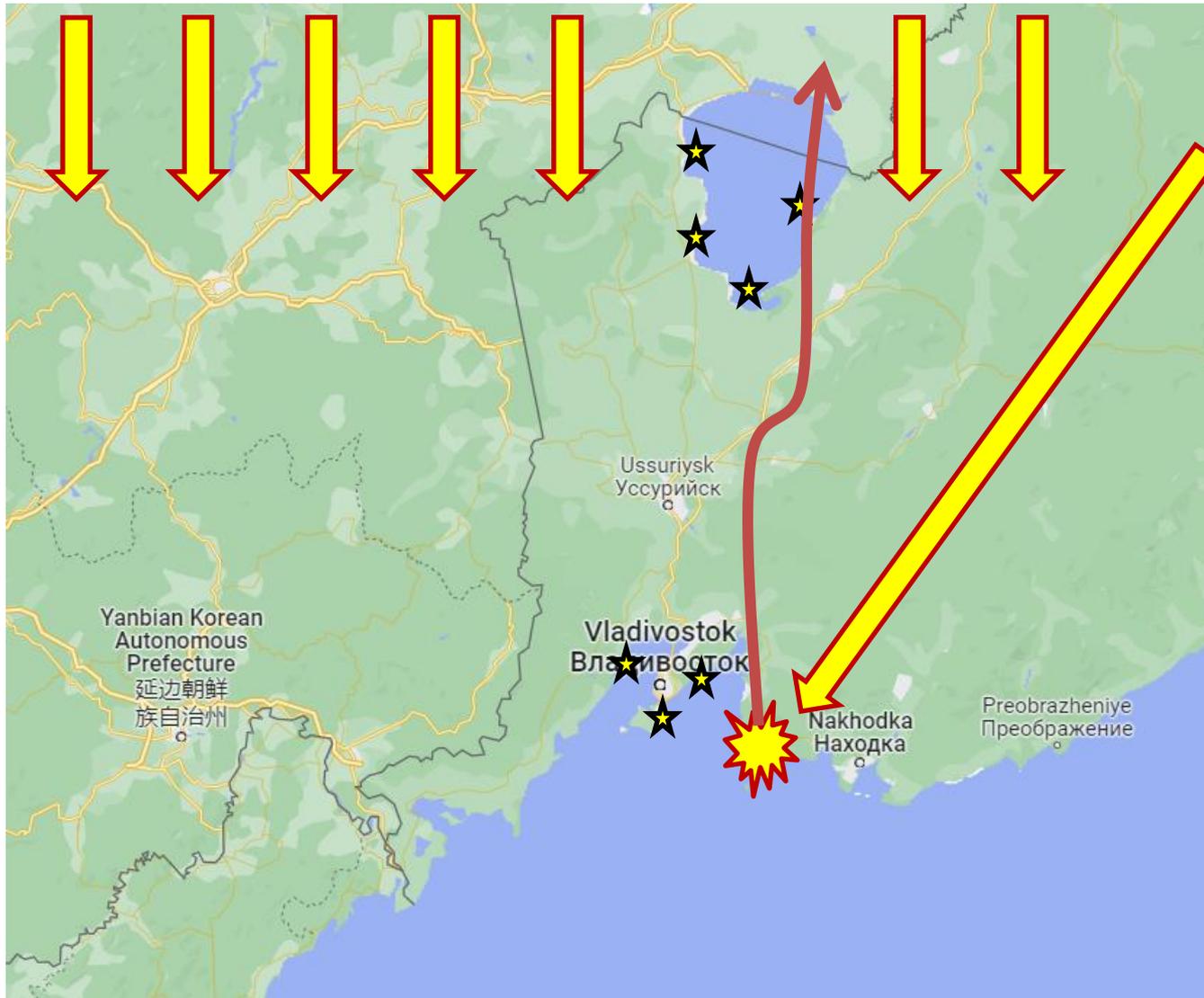
Отношение $^{241}\text{Am}/^{239+240}\text{Pu}$ 0,3526 – глобальные выпадения

Соотношение $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ представляет собой уникальный временной и пространственный полевой трассер для исследования морского геохимического цикла йода в сочетании со стабильным йодом.

Благодаря длительному периоду полураспада ^{129}I (15,7 млн. лет) служит долговременным маркером загрязнения.

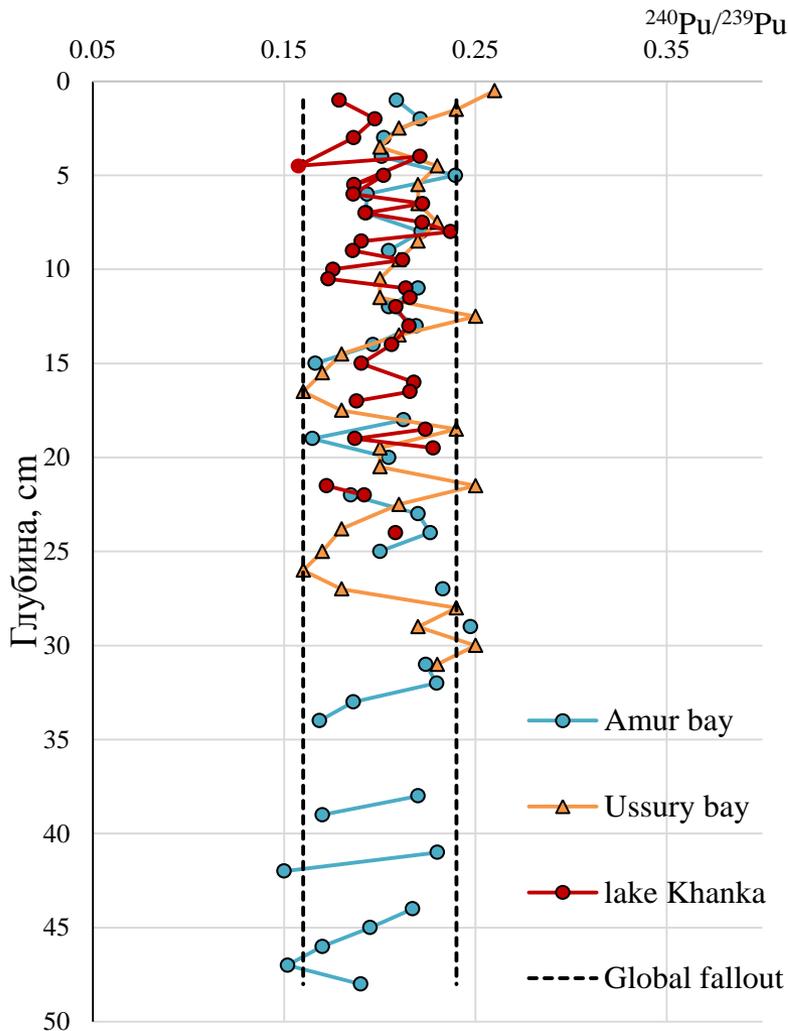
Отношение $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ увеличилось с 10^{-10} до 10^{-4} по сравнению с 10^{-12} в доатомную эпоху.





- 1) Авария в бухте Чажма
10 августа 1985
24 часа после инцидента:
в воздух было выброшено
(%): ^{60}Co ~90, ^{131}I ~1, ^{133}I ~4, ^{135}I ~3, ^{137}Cs и ^{90}Sr <0.02. На расстоянии 200–400 км от места аварии, активность поверхности не превышала 1 Бк/м², из загрязнителей достоверно определен был только ^{60}Co .
- 2) Глобальные выпадения
- 3) Авария На АЭС Фукусима

Авария в бухте Чажма держалась в секрете до 1993 года.



Изотопные соотношения Pu в воде залива Петра Великого и совпадение вертикальных профилей распределения Np, Pu, Am указывают на **глобальные выпадения** как основной источник поступления актинидов в воду. Таким образом, изучение глобальных процессов, связанных с радиоактивным загрязнением, может иметь важное значение для понимания распространения радионуклидов в окружающей среде.

Авария в бухте Чажма не оказала значительного влияния на содержание актинидов в воде Уссурийского залива.



№	Тип	^{127}I , (мкг/л)		^{129}I , 10^7 атомов/л		$^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$, 10^{-10}	
		Value	Unc.	Value	Unc.	Value	Unc.
1	Море	43.5	1.23	1.87	0.06	0.91	0.02
2		45.1	1.26	2.32	0.08	1.08	0.02
3		42.7	1.20	2.33	0.09	1.15	0.03
4	Озеро	5.41	0.16	29.0	0.88	113	1
5		7.38	0.22	35.6	1.09	102	1
6		8.35	0.24	39.9	1.16	101	1
7		8.51	0.24	35.3	1.04	87.5	0.6

^{129}I поступал в море из реки, осаждался и быстро разбавлялся в морской воде, что приводило к снижению концентрации ^{129}I . На порядки более высокая концентрация стабильного ^{127}I в морской воде по сравнению с пресной увеличила разницу в атомных соотношениях $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$.



Проанализировано содержание ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в морской воде, взвешенном веществе и кернах донных осадков озера Ханка, а также Уссурийского и Амурского заливов, отобранные в июле 2021 и августе 2022 года.

Впервые определены удельные активности ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{241}Am в воде залива Петра Великого, которые составили $19-105 \times 10^{-3}$ мБк/м³; $2,0-5,3$ мБк/м³ и $24,1-33,5$ мБк/м³ соответственно.

Установлены фоновые уровни содержания актинидов и продуктов деления в донных осадках Дальневосточного региона.

Удельные активности, а также соотношение изотопов $^{239}\text{Pu}/^{240}\text{Pu}$ ($\approx 0,18$) в донных осадках определенно указывают, что основным источником поступления плутония являются глобальные выпадения. Определены скорости осадконакопления для Амурского залива (в эстуарии р. Раздольная) – $0,9$ мм/год; для Уссурийского залива – $4,1$ мм/год.

Установлены коэффициенты перехода актинидов для залива Петра Великого: «растворенные формы, включая коллоиды – взвешенное вещество – донный осадок». Коэффициенты распределения (взвешенное вещество-вода) составили $0,11-0,3$; $0,02-0,07$ для ^{237}Np , $^{239,240}\text{Pu}$ соответственно.

Основная масса актинидов содержится в донных осадках ($>99\%$). Америций обнаружен только в воде (в растворенной форме) и донных осадках. Технеций не обнаружен ни в одной из проанализированных проб.