

УДК 543.054 542.06

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВОЙ МЕТОДИКИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРОБАХ ВОДЫ РЕКИ ЕНИСЕЙ

© 2008 г. Л. Г. Бондарева, А. Я. Болсуновский, А. В. Трапезников,
член-корр. РАН А. Г. Дегерменджи

Поступило 14.04.2008 г.

В природных поверхностных водоемах трансуранные элементы (ТУЭ) находятся в различных физико-химических формах. Они могут быть ассоциированы в диапазоне от простых ионов и молекул до гидролизных форм, коллоидов и псевдоколлоидов, органических и неорганических частиц [1]. В зависимости от формы нахождения ТУЭ могут или мигрировать на значительные расстояния, или сорбироваться компонентами экосистемы непосредственно вблизи места сброса. Известно, что общее содержание растворенных ТУЭ в поверхностных водоемах крайне невелико (10^{-10} – 10^{-15} моль/л), т.е. в пределах обнаружения самых чувствительных спектральных методов, например масс-спектрометрии [2]. В связи с этим для достоверного определения содержания ТУЭ в водных системах чаще применяют гибридные методы определения, сочетающие предварительное концентрирование и разделение ТУЭ с различными методами детектирования, например альфа- и гамма-спектрометрии [3, 4].

В настоящее время используют несколько способов концентрирования ТУЭ. Одни из них основаны на осаждении и образовании нерастворимых соединений на поверхностях коллоидных частиц, например оксигидроксида Fe(III) или оксида Mn(IV) [5–7]. Другие способы концентрирования основаны на выделении из сложного раствора ТУЭ за счет их селективного комплексообразования с определенным видом лигандов, растворенных в органических растворителях (например, ТБФ) [8]. Кроме того, используют способы концентрирования радионуклидов основанные на осаждении с малорастворимыми мелкодисперсными соединениями (оксалаты, сульфаты и др.) [9] и сорбции на сорбентах, импрегнированных

комплексообразующими реагентами [10]. До настоящего времени наиболее широко было распространено выпаривание большого объема воды (объем воды мог достигать 1 м³), с образованием сухого остатка [11]. Все эти способы имеют свои преимущества и недостатки.

Ранее для образцов воды р. Енисей в районе сброса Горно-химического комбината (ГХК) Рогатома были получены следующие данные по содержанию радионуклидов: 0.015 мБк/л для ²³⁹Pu, ²⁴⁰Pu [12] и 0.016 Бк/л для ²⁴¹Am [13]. Содержание ТУЭ приведенных в этих работах определяли после предварительного концентрирования упариванием до сухих солей с последующимadioхимическим выделением и измерением, α -спектрометром. Также имеются единичные данные по содержанию ТУЭ ²³⁹Np в сбросной воде ГХК – 143 Бк/л [13]. Других опубликованных данных по содержанию ТУЭ в воде р. Енисей нет.

Цель работы – использование новой методики для концентрирования трансуранных элементов в образцах воды р. Енисей.

В качестве объекта авторы использовали образцы воды, отобранные в реке Енисей в ближней зоне влияния ГХК в период сентябрь–октябрь 2006 г и в марте, июле, сентябре 2007 г. Пробы отбирали в районе с. Атаманово, на расстоянии 0.3 и 5 км от места сброса радиоактивных вод ГХК. Объем отбираемых проб воды составлял до 30 л. После отбора пробы делили на две части. Одну часть, объемом 1 л, без предварительной пробоподготовки измеряли на гамма-спектрометре в стандартной геометрии Маринелли, оставшуюся часть подвергали концентрированию.

Для концентрирования ТУЭ использовали два варианта: *первый* – последовательное осаждение ТУЭ и других техногенных радионуклидов из одной пробы воды сначала на суспензии, состоящей из коллоидных частиц оксигидроксида Fe(III) [7], и затем на частицах оксида Mn(IV) [7]; *второй* – это одновременное получение суспензии состоящей из смеси коллоидных частиц оксигидроксида Fe(III) и оксида Mn(IV) в образце воды. В этом случае, после внесения раствора Fe(III) в пробу с

Институт биофизики
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Красноярск

Институт экологии растений и животных
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург

Таблица 1. Результаты определения содержания ^{239}Np и других техногенных радионуклидов с использованием вариантов последовательного и одновременного осаждения суспензий оксигидроксида Fe(III) и оксида Mn(IV)

Радионуклид	Содержание радионуклидов		
	Исходная вода, Бк/л	Осаждение в 30 л, Бк	
		последовательное	одновременное
^{46}Sc	—	0.11 ± 0.02	0.14 ± 0.02
^{51}Cr	—	2.6 ± 0.2	2.7 ± 0.2
^{58}Co	—	—	0.07 ± 0.02
^{60}Co	—	0.14 ± 0.02	0.08 ± 0.01
^{65}Zn	—	0.10 ± 0.03	0.06 ± 0.02
^{76}As	0.14 ± 0.06	3.1 ± 0.3	3.4 ± 0.3
^{106}Ru	—	0.3 ± 0.1	0.3 ± 0.1
^{131}I	—	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.02
^{137}Cs	0.12 ± 0.06	0.07 ± 0.02	0.04 ± 0.02
^{239}Np	0.31 ± 0.04	8.1 ± 0.2	8.5 ± 0.3

pH ≈ 3 и установления равновесия между внесенными радионуклидами и присутствующими в образце радиоизотопами, в смесь перед осаждением суспензии добавляли растворы, содержащие Mn(VII) и Mn(II).

После добавления растворов солей в образец pH смеси доводили до 9–10 и оставляли для созревания осадка, состоящего из коллоидных частиц оксигидроксида Fe(III) и оксида Mn(IV). В обоих случаях вносили радиоизотопы ^{241}Am и ^{242}Pu для определения полноты осаждения ТУЭ. Измерения исходных образцов воды и полученных концентратов проводили гамма-спектрометром фирмы “Canberra” (США) с детектором из сверхчистого германия (HPGe) с последующей обработкой результатов с использованием программного обеспечения GENIE PC фирмы “Canberra” (США). Химический выход по ^{241}Am достигал 95%. В некоторых концентратах проводили определение содержания изотопов Pu. Анализ изотопов Pu проводили сотрудник Отдела континентальной радиоэкологии Института экологии растений и животных УрО РАН, г. Екатеринбург. Из полученного концентрата образцов воды радиохимическими методами выделены изотопы Pu, содержание которых измеряли методом α -спектрометрии. Химический выход по ^{242}Pu достигал 67%. В табл. 1 приведены результаты определения содержания ^{239}Np и других техногенных радионуклидов в образцах воды р. Енисей, полученных после концентрирования по двум вариантам.

Как видно из представленных результатов, использование обоих вариантов приводит к обнаружению в образцах воды большего содержания

техногенных радионуклидов по сравнению с исходной пробой. Полученные значения содержания обнаруженных в концентратах радионуклидов практически не отличаются друг от друга.

При анализе полученных данных по содержанию техногенных радионуклидов в образцах воды р. Енисей авторы условно разделили радионуклиды на две группы: первая – радиоизотопы, изменяющие степень окисления (например, ^{76}As); вторая – радиоизотопы с постоянной степенью окисления. Последнюю группу можно также условно разделить на три подгруппы: радионуклиды, образующие нерастворимые гидроксиды на поверхности частиц суспензии (например, ^{56}Fe , ^{51}Cr , ^{46}Sc); радионуклиды, концентрирующиеся соосаждением в виде взвеси (например, ^{137}Cs); радионуклиды, осаждающиеся в концентрате за счет захвата суспензией части растворов (например, ^{24}Na).

Такое разделение радионуклидов на группы в дальнейшем может быть полезным с точки зрения выбора сорбционных материалов, обеспечивающих с высокой эффективностью выделение радиоизотопов из растворов для их дальнейшего изучения.

При анализе литературных данных и полученных авторами результатов сделано следующее предположение. ТУЭ могут концентрироваться как за счет изменения степени окисления с переходом в менее растворимые физико-химические формы (например, восстановление Pu(V) на поверхности MnO_2 до Pu(IV) с последующим медленным окислением до Pu(VI) [5]), так и за счет образования малорастворимых соединений без изменения степени окисления (например, образование гидролизных форм Np(V) на поверхности оксигидроксида Fe(III) [5]). Тогда использование методики объединяющей два способа соосаждения ТУЭ (с изменением степени окисления и с образованием малорастворимых соединений), позволяет эффективно выделить искомые радионуклиды, содержащиеся в растворенной форме в следовых количествах.

Для ТУЭ ^{239}Np обнаружена линейная зависимость содержания радионуклида от объема пробы воды. Так, при измерении пробы воды объемом 1 л содержание ^{239}Np составило 0.31 ± 0.04 Бк/л, а при концентрировании 20 л содержание ^{239}Np – 5.4 ± 0.4 Бк, что соответствует 0.27 ± 0.03 Бк/л. При концентрировании 30 л воды содержание ^{239}Np составляло 8.1 ± 0.2 Бк, что также соответствует 0.27 ± 0.03 Бк/л. Из данных авторов следует, что использование предлагаемой методики концентрирования ТУЭ (в частности ^{239}Np) в образцах воды р. Енисей позволяет получать корректные результаты, соответствующие требованиям, предъявляемым в радиоэкологических исследованиях.

Таблица 2. Содержание ТУЭ ^{239}Np и изотопов Pu в образцах воды р. Енисей, отобранных на разном расстоянии от места сброса вод ГХК

Дата отбора проб	^{239}Np , Бк/л		^{238}Pu , мБк/л		^{239}Pu , ^{240}Pu , мБк/л	
	Расстояние (км) от места сброса радиоактивных вод					
	0.3	5	0.3	5	0.3	5
Сентябрь 2006 г.	–	0.27 ± 0.04	0.17	0.13	2.34	0.26
Октябрь 2006 г.	–	0.28 ± 0.08	–	–	–	–
Март 2007 г.	3.25 ± 0.07	–	–	–	–	–
Июль 2007 г.	12.4 ± 0.6	0.29 ± 0.09	–	–	–	–
Сентябрь 2007 г.	3.3 ± 0.1	0.28 ± 0.08	–	–	–	–

В дальнейшем авторы использовали методику одновременного осаждения суспензии коллоидных частиц оксигидроксида Fe(III) и оксида Mn(IV) для определения ТУЭ

В табл. 2 приведены данные по содержанию радионуклидов ^{239}Np и изотопов Pu для образцов воды р. Енисей. Как видно из представленных результатов, используя предлагаемый метод концентрирования ТУЭ возможно достоверное определение ^{239}Np и изотопов Pu в пробах воды объемом 10–30 л. Ранее для образцов воды р. Енисей из пунктов отбора 0.3 и 5 км от места сброса ГХК были получены следующие значения содержания $^{239,240}\text{Pu}$ – 0.015 мБк/л и 0.012 мБк/л [12]. Полученные в нашей работе значения содержания $^{239,240}\text{Pu}$ для этих пунктов отбора несколько выше – 2.34 и 0.26 мБк/л, соответственно. С другой стороны, полученное нами максимальное содержание ^{239}Np в воде (~12.5 Бк/л) значительно ниже данных (143 Бк/л), приведенных в работе [13]. Расхождение связано с тем, что изучаемые в работе [13] образцы воды отбирались в сбросном канале, когда как в представляемой работе вода отбиралась в реке Енисей.

Из данных табл. 2 данных для ^{239}Np и полученных ранее по содержанию ^{239}Np в образцах водных растений р. Енисей [14], отобранных на разном расстоянии ниже по течению от места сброса радиоактивных вод ГХК, следует, что ТУЭ ^{239}Np обладает высокой миграционной способностью. Содержание ^{239}Np по течению реки может уменьшаться как за счет разбавления водой р. Енисей без изменения физико-химических форм нахождения в окружающей среде, так и за счет осаждения в виде малорастворимых соединений на поверхности растений. Не смотря на то, что содержание изотопов Pu в воде вблизи места сброса меньше содержания ^{239}Np , изотопы Pu были также обнаружены в растениях на расстоянии до 200 км ниже по течению от места сброса вод ГХК

[14]. Это указывает на то, что изотопы Pu могут переноситься на значительные расстояния от места непосредственного сброса или в виде взвеси или в растворенном виде с последующим осаждением на поверхности растений.

Таким образом, использование новой методики концентрирования ТУЭ воды р. Енисей, основанной на одновременном образовании суспензий коллоидных частиц оксигидроксида Fe(III) и оксида Mn(IV) непосредственно в исследуемых пробах, позволяет эффективно выделить ряд трансуранных элементов (^{239}Np , ^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{240}Pu), присутствующих в растворенной форме в следовых количествах. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке УрО РАН и СО РАН Интеграционной проекта № 30 и Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-05-00137).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salbu B. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 1987. V. 1127. № 1. P. 169–174.
2. D. Solatie et al. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 2000. 368. P. 88–94.
3. Crespo M.T., Gascon J.L. and Acena M.L., Sci.Total environ., 1993. V. 131/132. P. 383–391
4. Livingston, H.D. and Cochran, J.K. J. Radioanal. and Nucl. Chem., 1987. 115. P. 299–308.
5. Хасанова А.Б., Щербина Н.С., Калмыков С.Н. и др. Радиохимия, 2007. Т. 49. № 4. С. 367–372.
6. Methods of seawater analysis. 3rd Ch. 13. The Analysis of Natural Radionuclides in Seawater/K. Grasshoff, M.G. Ehrhardt, K. Kremling. Eds. Weinheim: Verlag Chemie, 1999. 39 p.
7. Livingston H.D., Mann D.R., Bowen V.T. In: Reference Methods for Marine Radioactivity Studies II. Vienna: IAEA, 1975. P. 69–76.

8. Бабаев Н.С., Демин В.Ф., Ильин Л.А., и др. Ядерная энергетика, человек и окружающая среда. М.: Энергоатомиздат, 1984. 312 с.
9. Harvey B.R., Ibbett R.D., Lovett M.B., Williams, K.J. Analytical Procedures for the Determination of Strontium Radionuclides in Environmental Materials. Lowestoft: Ministry of Agriculture, Fisheries and Food Directorate of Fisheries Research; Aquatic Environment Protection; CEFAS Lowestoft Laboratory, 1989. 33 p.
10. Eikenberg J., Bajo S., Beer H. et al. // Appl. Radiat. and Isotopes. 2004. V. 61. P. 101–106.
11. Методологическое руководство по определению радиоактивного загрязнения в воде/Под ред. С.М. Вакуловского М.: Гидрометеоиздат, 1986.
12. Кузнецов Ю.В., Ревенко Ю.А., Легин М.К. Радиохимия, 1994. Т. 36. С. 546–559.
13. Вакуловский С.М., Тертышник Э.Г., Бородина Т.С., Искра А.А. В сб.: Материалы международной конференции “Радиоактивность после ядерных взрывов и аварий”. Москва, 5–6 декабря 2005 г. М., С. 294–299.
14. Bolsunovsky A. // Aquat. Ecol. 2004. 38. P. 57–62.