

# INFLUENCE OF AGROTECHNICAL PROCESSING OF FIELD AND VEGETABLE CROPS ON THE PROFILE DISTRIBUTION OF CAESIUM-137 IN SOIL

Denisova O.E., Komissarova O.L., Paramonova T.A.

Lomonosov Moscow State University, Soil Science Faculty, Moscow, Russian Federation

Features of profile distribution of  $^{137}\text{Cs}$  in arable soils of field (barley) and vegetable (onion) crop rotations were examined on the territory of the Plavsky radioactive hotspot, Tula region. It was shown that agrotechnical soil treatment used in cultivation of various crops can have a determining effect on the profile distribution of the radionuclide. Even a singular use of deep loosening contributes to transfer of up to ~20% of the total radionuclide reserves down the soil profile.

**Keywords:** caesium-137 ( $^{137}\text{Cs}$ ), radioactive contamination, Chernobyl accident, arable soils

УДК 621.039.3

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ АКТИНИДОВ (U, Pu, Am) И ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ (Cs, Sr) В ДОННЫХ ОСАДКАХ В-17 ПО «МАЯК»

Кангина О.А.<sup>1\*</sup>, Рожкова А.К.<sup>1,2</sup>, Койфман М.И.<sup>1</sup>, Кузьменкова Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра радиохимии химического факультета 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, Российская Федерация

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д.19, Российская Федерация

e-mail: kangina1998@mail.ru

Определены формы нахождения радионуклидов в донных осадках водоема В-17 (Старое болото) Производственного Объединения «Маяк». Результаты показали, что максимальное содержание U обнаружено во фракции, связанной с карбонатами (33 %). Установлено, что в условиях водоема В-17 уран может вымываться из донных осадков поверхностными водами. Наибольшее содержание америция наблюдалось во фракции, связанной с оксидами Fe-Mn (32 %). Изотопы цезия и плутония преимущественно находятся в нерастворимой фракции (74 и 85 %). Стронций преимущественно находится в карбонатной фракции (77 %). Таким образом, радионуклиды можно расположить по уменьшению мобильности из донных осадков в В-17 в следующем порядке:  $\text{Sr} > \text{U} > \text{Am} > \text{Cs} > \text{Pu}$ . Для Pu характерно образование микрочастиц  $\text{PuO}_2$  или аморфных коллоидных частиц, а для Cs – образование основных и вторичных минералов, содержащих цезий в кристаллической решетке. Старение частиц уменьшает миграционную способность радионуклидов.

**Ключевые слова:** ПО «Маяк»,  $^{238}, ^{239}, ^{240}\text{Pu}$ ,  $^{234}, ^{238\text{U}}, ^{241}\text{Am}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , последовательное выщелачивание, донные осадки

ФГУП «Производственное объединение (ПО) «Маяк» – одно из ведущих предприятий атомной промышленности России, расположено в Челябинской области, образовано в конце 1940-ых годов для производства оружейного плутония. С начала производства значительная часть средне- и низкоактивных жидких отходов удаляется в близлежащие промышленные водоемы для их дальнейшего хранения. В настоящее время на предприятии эксплуатируется восемь таких водоемов, объединенных в «Теченский каскад водоемов» (ТКВ) [1]. На данный момент разрабатывается концепция ликвидации акватории водоема В-17, предполагается, что все работы будут завершены к 2025 году [2].

Основными дозообразующими радионуклидами считаются  $^{137}\text{Cs}+^{137\text{m}}\text{Ba}$ ,  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ . По данным Росатома от 2019 года фактически было выброшено  $9,19 \cdot 10^8$ ,  $3,56 \cdot 10^8$ ,  $7,41 \cdot 10^8$  Бк, соответственно. В нормативах допустимых выбросов (НДВ) радионуклидов на предприятиях максимальная удельная активность может достигать для  $^{137}\text{Cs}$  –  $5,70 \cdot 10^{10}$ ,  $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$  –  $7,60 \cdot 10^{12}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  –  $4,92 \cdot 10^{10}$  Бк. Полученные результаты на ПО «Маяк» за 2019 год ниже НДВ, что свидетельствует о снижении выбросов радионуклидов в близлежащие водоемы.

Исследуемый водоем В-17 является одним из старейших промышленных водоемов-хранилищ жидких радиоактивных отходов (ЖРО) предприятия. Площадь поверхности водного зеркала составляет

0,13 км<sup>2</sup>, объем воды 0,36 млн м<sup>3</sup>. Примерно  $14 \cdot 10^{15}$  Бк активности ( $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучающих радионуклидов) накопилось в резервуаре, основная часть которой концентрируется в донных осадках (по данным 2006 года) [3].

На миграционную способность радионуклидов из донных осадков в поверхностные воды могут влиять физико-химические свойства донных отложений, пористость среды, а также наличие в системе комплексообразующих лигандов. Установлено, что отложения, а также природные взвеси, на 90 % состоят из неорганических веществ, поступивших в результате сброса радиоактивных отходов производства в В-17. В основном донные осадки состоят из полевого шпата и кварца. Оставшиеся 10 % - органические вещества [4].

Разделение фракций возможно осуществить последовательным выщелачиванием с использованием соответствующих реагентов. Учитывая сходство между осадочными породами и почвами, процедуры выщелачивания могут быть такими же или адаптированы для методов химического анализа почвы.

Использование последовательного выщелачивания дает подробную информацию о биологической и физико-химической доступности, мобилизации и транспортировке радионуклидов. Один из наиболее широко применяемых методов был предложен более 30 лет назад Tessier [5]. Методика состоит из 5 фракций: обменная, карбонатная, железо-марганцевые оксиды, связанная с органическим веществом и нерастворимый остаток. Нами была добавлена водорастворимая фракция для моделирования природных условий. Данная фракция сосредоточена на удалении растворимых солей. Для оценки статистических погрешностей метод был проведен в трех повторностях для каждого радионуклида.

В водорастворимой, обменной и карбонатной фракциях для перемешивания использовался шейкер (160 об./мин). После каждой фракции флаконы центрифугировали (10000 об./мин.) в течение 10 минут. Во фракции, связанной с нерастворимым остатком, после растворения образца в сильных кислотах, полученный раствор упаривали до образования влажных солей. Заливали в каждый стакан по 15 мл 3М HNO<sub>3</sub> для дальнейшего выделения радионуклидов. Для определения химического выхода в пробы донных осадков была добавлена метка химического выхода соответствующего радионуклида (<sup>236</sup>Pu – 0,3 Бк, <sup>232</sup>U – 3,1 Бк, <sup>85</sup>Sr – 77 Бк). Активность определили с помощью  $\gamma$ -спектрометра GC 3818 HPGe Canberra с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия.

Целью работы является провести последовательное выщелачивание для ряда радионуклидов <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, <sup>238</sup>, <sup>239</sup>, <sup>240</sup>Pu, <sup>234</sup>, <sup>238</sup>U, <sup>241</sup>Am, чтобы определить их формы нахождения и степень мобильности в донных осадках водоема В-17 ПО «Маяк».

После проведения последовательного выщелачивания в каждый флакон с изучаемым раствором добавили метку определяемого радионуклида.

Чтобы отделить одновалентные элементы, использовали метод соосаждения с Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Осадок растворили в 15 мл 1М Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – 3М HNO<sub>3</sub> для дальнейшего выделения радионуклида на экстракционно-хроматографических смолах.

Выделение изотопов урана проводили с помощью экстракционной хроматографии на сорбентах TRU Resin (на основе октилфенил-N,N-ди-изобутил карбамоилфосфиноксида) [6,7] и UTEVA Resin (дипентил пентилфосфанат) [8,9] производителя Triskem Int. Подготовку смол проводили 3М HNO<sub>3</sub>. Из полученных фракций плутоний выделяли, используя смолу анионит АВ-17х8. Подготовка счетных образцов для  $\alpha$ -спектрометрии выполнено соосаждением Pu и U на фильтре «Resolve» («Eichrom Tech.») с CeF<sub>3</sub>.

Из каждой фракции стронций выделяли, используя смолу Sr Resin на основе дицикло-гексана-18-краун-6 [10]. При выполнении методики отслеживали, чтобы было полное разделение Sr и Y.

Плутоний и уран –  $\alpha$ -излучающие радионуклиды, удельную активность измеряли на  $\alpha$ -спектрометре «ORTEC Alpha-Ensemble-2» с детектором «ENS-U900» типа «UL-TRA-AS» с вакуумной камерой. Америций тоже является  $\alpha$ -излучающим, но имеет определяемую с высоким процентом выхода (35,9%)  $\gamma$ -линию и вместе с цезием проводили определение на  $\gamma$ -спектрометре. Стронций типичный  $\beta$ -радионуклид. Измеряли удельную активность с помощью жидкостно-сцинтилляционного спектрометра Tri-Carb 2700TR.

Результаты показали, что U в равных частях обнаружен во фракциях, связанной с Fe-Mn оксидами (25–33 %), с карбонатами - 25-27 % и в обменной – 15–25 %. Высокую мобильность урана из донных осадков водоема В-17 в грунтовые и поверхностные воды, можно объяснить наличием уранилкарбонатных минералов. U может присутствовать в виде нерастворимых трикарбонатных минералов (либигит) и растворимых комплексов [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>4-</sup>(aq), что говорит о наличии урана в растворимой водной фазе. Изотопы плутония преимущественно находятся в нерастворимой фракции (85 %). Pu характерно образование микрочастиц PuO<sub>2</sub> или аморфных коллоидных частиц. Наибольшее содержание америция наблюдалось во фракции, связанной с оксидами Fe-Mn (32 %). Это связано с тем, что фракция чувствительна к изменениям pH, поэтому выделение радионуклида достигается путем растворения донного осадка при pH близком к 5. Самое большое содержание цезия оказалось в нерастворимой фракции (74 %). Cs – образование основных и вторичных минералов, содержащих цезий в кристаллической решетке. Старение нерастворимых частиц плутония и цезия уменьшает миграционную способность радионуклидов. Стронций преимущественно находится в карбонатной фракции (77 %), что можно объяснить процессом образования арагонита, который накапливается в карбонатных породах.

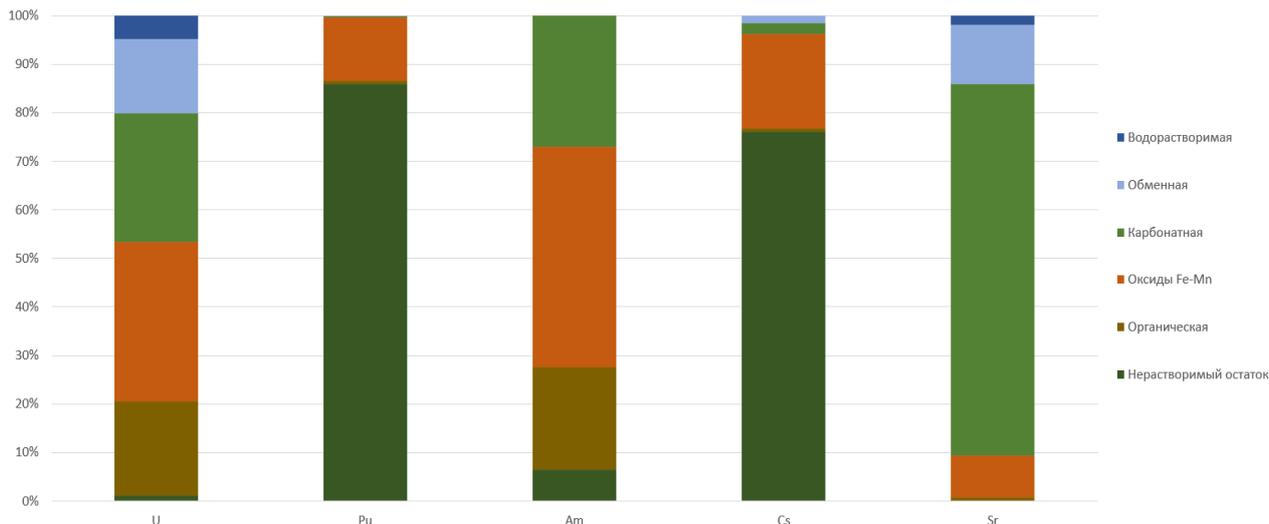


Рисунок 1. Формы нахождения радионуклидов в донных осадках В-17

Радионуклиды можно расположить по уменьшению мобильности из донных осадков в В-17 в следующем порядке: Sr > U > Am > Cs > Pu. Ранее коллегами в статье [11] установлен ряд мобильности радионуклидов.

Таким образом, показали, что со временем мобильность не изменяется, а значит вопрос о миграции радионуклидов из донных осадков в воды является актуальным на данный момент.

#### Список литературы

1. Стукалов П.М. // Вопросы радиационной безопасности, 2000, 1. С. 50.
2. Отчет по экологической безопасности ФГУП «ПО «Маяк» за 2019 год / Госкорпорация «Росатом»; ФГУП «ПО «Маяк» - Озерск, Полиграфический участок «ПО «Маяк», 2020. 68 с.
3. Александрова О.Н. Моделирование поведения стронция-90 в хранилище жидких радиоактивных отходов Старое Болото (ПО «Маяк») // Геохимия

биосферы: Доклады Международной научной конференции, 2006. С. 34–36.

4. Стукалов П.М., Симкина Н.А. // ВРБ, 2008. 2. С. 44–60.
5. Tessier A., Campbell P.G.C. et al. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals // Analytical Chemistry, 1979, 51.
6. Horwitz E. P., Chiarizia R. et al. // Anal. Chim. Acta 1993, 281. pp. 361–372.
7. Huff E.A., Huff D.R. // 34th ORNL/DOE Conference on Analytical Chemistry in Energy Technology, 1993.
8. Horwitz E. P., Dietz M. L. et al. // Anal. Chim. Acta 1992, 266, pp. 25–37.
9. Osváth Sz., Vajda N. et al. // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2010, 286, pp. 675–680.
10. Bricout S., CEA-Saclay, DCES/UGSP/SPRSE/94-291/SB // Eichrom Referenz BS194, 1994.
11. Кузьменкова Н.В., Власова И.Э. и др. // Вопросы радиационной безопасности, 2017, 1. С. 54–66.

## PARTITIONING OF ACTINIDES (U, PU, AM) AND FISSION PRODUCTS (Cs, Sr) IN BOTTOM SEDIMENTS OF MAYAK RESERVOIR R-17

Kangina O.A.<sup>1\*</sup>, Rozhkova A.K.<sup>1,2</sup>, Koifman M.I.<sup>1</sup>, Kuzmenkova N.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Department of Radiochemistry, Faculty of Chemistry, Moscow, Russian Federation

<sup>2</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

Partitioning of radionuclides in the bottom sediments of the reservoir V-17 of the Production Association "Mayak" have been determined. The results showed that the maximum U content was found in the fraction associated with carbonates (33 %). It has been established that under the conditions of the V-17 reservoir, uranium can be washed out of bottom sediments by surface waters. The highest content of americium was observed in the fraction associated with Fe-Mn oxides (32 %). Isotopes of cesium and plutonium are predominantly found in the insoluble fraction (74 and 85 %). Strontium is predominantly found in the carbonate fraction (77 %). Thus, radionuclides can be ranked according to the decrease in

mobility from bottom sediments in B-17 in the following order: Sr > U > Am > Cs > Pu. Pu is characterized by the formation of PuO<sub>2</sub> microparticles or amorphous colloidal particles, while Cs is characterized by the formation of basic and secondary minerals containing cesium in the crystal lattice. Aging of particles reduces the migration ability of radionuclides.

**Keywords:** РА «Маяк», <sup>238, 239, 240</sup>Pu, <sup>234, 238U, 241</sup>Am, <sup>137</sup>Cs, <sup>90</sup>Sr, sequential extraction, bottom sediments

УДК 504.055: 504.61

## РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОБСТАНОВКА В ЗОНЕ ВОЗМОЖНОГО ВЛИЯНИЯ ПРЕДПРИЯТИЯ «ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР – НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ИНСТИТУТА АТОМНЫХ РЕАКТОРОВ»

Кортунков Э.А., Цветнова О.Б.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, Российская Федерация  
e-mail: kortunkov2001@yandex.ru; tsvetnova@mail.ru

Исследованы уровни нахождения и особенности распределения <sup>137</sup>Cs в основных компонентах природной экосистемы, расположенной в зоне возможного влияния Государственного научного центра «Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (Ульяновская область, г. Димитровград). Показано, что радиоэкологическая обстановка на данной территории вполне удовлетворительная. Установлено, что в почвах <sup>137</sup>Cs фиксируется только в 2-х верхних горизонтах – лесной подстилке и гумусовом А1, его запасы в 0–10 см слое ниже нормативного значения (37 кБк/м<sup>2</sup>). Удельная активность <sup>137</sup>Cs в компонентах биоты невелика, за исключением высших грибов, где этот показатель практически приближается к нормативному (2500 Бк/кг).

**Ключевые слова:** радиоэкологическая обстановка, <sup>137</sup>Cs, удельная активность, плотность загрязнения, почвы, биота, Ульяновская область

Государственный научный центр «Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (ГНЦ – НИИАР, г. Димитровград, Ульяновская обл.) основан в 1956 году для инженерных и научных исследований по различным проблемам атомной энергетики. В настоящее время он включает в себя: а) уникальную экспериментальную базу на основе 7 исследовательских реакторов (СМ, МИР, РБТ-6, РБТ-10/1, РБТ-10/2, БОР-60, ВК-50), позволяющую проводить исследования по актуальным вопросам ядерно-энергетической отрасли; б) крупнейший комплекс для материаловедческих исследований элементов активных зон ядерных реакторов, образцов облученных материалов и ядерного топлива; в) комплекс стендов, установок и технологических линий для проведения исследовательских работ в области ЯТЦ; г) радиохимический комплекс для исследования свойств трансурановых элементов, радионуклидов высокой удельной активности, для разработки и выпуска источников ионизирующих излучений; д) комплекс по переработке и захоронению радиоактивных отходов.

Начиная с 1990-х годов в отчетах различных экологических организаций и СМИ приводятся сведения о ряде радиационных инцидентов на данном предприятии, приведших к поступлению радиоактивных веществ в окружающую среду, в частности, <sup>131</sup>I и <sup>106</sup>Ru в количествах, превышающих допустимые выбросы [6, 10]. Руководство «ГНЦ НИИАР на основании

результатов исследований параметров радиационной обстановки, постоянно проводимых центром в рамках государственного мониторинга, заявляет об отсутствии негативного воздействия предприятия на население, поскольку уровни нахождения радионуклидов «во всех объектах внешней среды находятся на уровне минимально измеряемой активности» [4,9]. Вместе с тем для большей информативности и достоверности полученных данных представляется целесообразным определять уровни нахождения радионуклидов не в укрупненных блоках показателей, входящих в сферу мониторинговых исследований центра, таких как «почва, растительность и корма местного производства, снежный покров, донные отложения, гидробионты открытых водоемов, сельскохозяйственная продукция и продукты местного производства, питьевая вода», а в различных компонентах этих «блоков». В этой связи для получения более информативных и достоверных результатов регулярные мониторинговые исследования следует проводить более дифференцированно с учетом распределения <sup>137</sup>Cs в различных слоях почвенного профиля, а также компонентах и структурах биоты (древесного и травяно-кустарничкового ярусов, мхово-лишайникового покрова, высших грибах) фитоценозов зоны возможного влияния ГНЦ – НИИАР, что и легло в основу настоящей работы. послужило целью настоящих исследований.