

УДК 550.42

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ^{137}CS , ^{40}K , ^{238}PU , $^{239} + ^{240}\text{PU}$ И НЕКОТОРЫХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОБАХ ПОЧВЫ С УЧАСТКОВ ВОКРУГ СЕВЕРОДВИНСКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО РАЙОНА**Зыкова Е.Н., Зыков С.Б., Яковлев Е.Ю., Ларионов Н.С., Скютте Н.Г.***Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики
им. академика Н.П. Лаврова РАН, Архангельск, e-mail: abs2417@yandex.ru*

Целью исследования являлся актуальный анализ содержания долгоживущих техногенных и природных радиоактивных изотопов в трех искусственно выделенных почвенных горизонтах в интервале 0–5, 5–10 и 10–15 см на территории в непосредственной близости к Северодвинскому промышленному району (СПР). Кроме того была поставлена задача исследовать миграцию изотопов и тяжелых металлов вниз по склону холмов на четырех пробных площадках. В данной статье представлены результаты определения концентраций активности ^{137}Cs , ^{40}K , плутония и некоторых тяжелых металлов в образцах почвы с четырех площадок вокруг Северодвинского промышленного района. Результаты были получены в течение 2017–2018 гг. Определены активности и распределение плутония в почвах. Было установлено, что содержание ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ выше на вершинах склонов исследованных участков по сравнению с подножием. Распределение радионуклидов и тяжелых металлов по трем слоям почвы имело специфические различия. Их концентрация также уменьшалась от пробы на вершине холма к его подножию. Концентрации ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ снижались вниз по горизонтам каждой из проб. Концентрация естественного гамма-активного изотопа ^{40}K не показала явных корреляций с цезием и плутонием. Распределение тяжелых металлов было обратным по сравнению с изотопами. Максимумы концентраций тяжелых металлов обнаружены у подножия склонов, а минимумы – в пробах, отобранных на склонах. В одной из проб концентрация плутония выше остальных и, вероятно, содержит «горячую частицу» от чернобыльских выпадений. Концентрация тяжелых металлов по отобранным горизонтам также уменьшалась от верхнего к нижнему. Рассмотрены корреляции между радиоактивными элементами и некоторыми тяжелыми металлами.

Ключевые слова: цезий, плутоний, промышленный район, тяжелые металлы, альфа-спектрометрия, гамма-спектрометрия, радиохимия

DISTRIBUTION OF ^{137}CS , ^{40}K , ^{238}PU , $^{239} + ^{240}\text{PU}$ AND SOME HEAVY METAL IN SPRAY TESTS FROM PLOTS AROUND THE SEVERODVINSK INDUSTRIAL AREA**Zykova E.N., Zikov S.B., Yakovlev E.Yu., Larionov N.S., Skyutte N.G.***Federal Centre for Integrated Arctic Research named after N.P. Laverov RAS, Archangelsk,
e-mail: abs2417@yandex.ru*

The aim of the research was the actual analysis of the content of long-lived man-made and natural radioactive isotopes in three artificially isolated soil horizons in the range of 0-5, 5-10 and 10-15 cm in the territory in close proximity to the Severodvinsk industrial region (SIR). In addition, the task was to investigate the migration of isotopes and heavy metals down the hillside on four sample plots. This article presents the results of determining the activity concentrations of ^{137}Cs , ^{40}K , plutonium and some heavy metals in soil samples from four sites around the Severodvinsk industrial region. The results were obtained during the years 2017-2018. The activities and distribution of plutonium in soils were determined. It was found that the content of ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ is higher at the tops of the slopes of the studied areas compared to the foot. The distribution of radionuclides and heavy metals across the three layers of soil had specific differences. Their concentration also decreased from a sample at the top of the hill to its foot. The concentrations of ^{137}Cs and $^{239+240}\text{Pu}$ decreased down the horizons of each sample. The concentration of the natural gamma of the active isotope ^{40}K did not show clear correlations with cesium and plutonium. The distribution of heavy metals was reversed compared with isotopes. Maximum concentrations of heavy metals were found at the foot of the slopes, and minima in samples taken on the slopes. In one of the samples, plutonium concentration is higher than the others and probably contains a «hot particle» from Chernobyl fallout. The concentration of heavy metals in the selected horizons also decreased from the top to the bottom. Correlations between radioactive elements and some heavy metals are considered.

Keywords: cesium, plutonium, industrial area, heavy metals, alpha spectrometry, gamma spectrometry, radio chemistry

Загрязнение окружающей среды является одной из основных антропогенных угроз. Северодвинский промышленный район, расположенный на берегу Белого моря, в северо-западной части Архангельской области, сформировался в 1940–1960-е гг. в связи с развертыванием на этой территории одного из крупнейших в мире предприятий атомного судостроения. Территория вокруг Северодвинского промышленного района подвержена загрязнению от дея-

тельности предприятий, входящих в состав промышленного комплекса. В этот состав входят предприятия машиностроения, металлургии, химические производства, а также электростанции, работающие на каменном угле и газе. Кроме того, постоянное наличие на предприятии судов с ядерными силовыми установками требует пристального внимания к мониторингу территории вокруг Северодвинского промышленного района. Основными объектами мониторин-

га являются почвы, осадки, воды, донные отложения, аэрозоли и растительность на предмет выявления в них долгоживущих техногенных изотопов и тяжелых металлов. Такие радиоактивные элементы, как ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$, были привнесены в природную среду в результате ядерных испытаний, проведенных в середине XX в., в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.) и на АЭС «Фукусима-1» в 2011 г. [1].

Цель исследования: определить содержание гамма-излучающего техногенного элемента ^{137}Cs и природного ^{40}K в почвах вокруг Северодвинского промышленного района. Кроме того, важной задачей было определить в этих пробах активность техногенного альфа-излучающего радионуклида $^{239+240}\text{Pu}$. На основе этих определений была поставлена задача выявить распределение данных изотопов по трем почвенным горизонтам, их распределение по пути вершина – склон – подножие холма и выявить возможные корреляции между всеми этими параметрами. Интересно было также изучить возможный вклад в это глобальных антропогенных и природных факторов. Дополнительной задачей являлось определение валовой концентрации Pb, Zn, Ni, Cd, и Fe, выявление корреляций между ними и радиоактивными элементами, поскольку данный аспект тоже имеет заметное значение и исследовался многими учеными [2].

Материалы и методы исследования

В процессе работы было исследовано загрязнение образцов почвы искусственными (^{137}Cs , и $^{239+240}\text{Pu}$) и естественными (^{40}K) радионуклидами с четырех основных участков. Исследованные образцы почвы были собраны в мае и сентябре 2018 г. Пробные участки находились в 8–12 км юго-западнее и юго-восточнее от Северодвинского промышленного района (рис. 1). По геологической структуре оба участка одинаковы, подстилаются сходными горными породами и четверичными отложениями. Участки были выбраны таким образом, чтобы они включали в себя возвышенный участок, склон и подножие склона. Образцы почвы в количестве 36 штук были взяты с данных пробных площадок с вершин, склонов и у подножья холмов (рис. 1). Высота холмов составляла от 10–12 м (участки 1 и 2) до 15–18 м на участке 3 и 4. Образцы почвы собирали с помощью полипропиленовых цилиндров диаметром 10 см. Глубина отбора проб составляла 15 см. Керны вынимали и хранили в цилиндрах. Пробы нарезали

в лаборатории на слои толщиной 5 см. Каждый слой измерялся как отдельный образец. Полученные таким образом пробы сушили при 105°C в течение суток и измельчали до однородного состояния. Образец просеивали на вибрационном грохоте «Retsch» на сите с ячейкой 2 мм.

Сначала все измельченные и гомогенизированные образцы были подготовлены для гамма-спектрометрических измерений активности ^{137}Cs и ^{40}K с помощью низкофонового гамма-спектрометра «Canberra», оснащенного полупроводниковым детектором и свинцовой защитой 10 см с медной вставкой. Типичное время измерения составляло от 20 до 24 ч. Полученные спектры обрабатывали с использованием программного обеспечения спектрометра «Genie-2000».

Измерения альфа-активных изотопов плутония проводились на альфа-спектрометре «Прогресс-альфа» с полупроводниковым детектором с экспозицией 15–20 ч. Процедура извлечения изотопов начиналась с того, что воздушно-сухую просеянную пробу почвы истирали на мельнице до размера частиц 0,074 мм. Для перевода изотопов плутония в раствор пробу обжигали в фарфоровом тигле при 500°C . В обожженную пробу вводили 1 см^3 раствора ^{242}Pu , добавляли 20 см^3 концентрированной HCl и 10 см^3 концентрированной HF. Содержимое чашки выпаривали до влажных солей. После охлаждения чашки прибавляли 10 см^3 дистиллированной воды и снова выпаривали до влажных солей. Влажные соли обрабатывали $5\text{ см}^3\text{ HNO}_3$, и выпаривали досуха. Эту операцию повторяли еще 2 раза. К сухому остатку прибавляли $50\text{ см}^3\text{ 7 M HNO}_3$, $1\text{ см}^3\text{ H}_2\text{O}_2$, накрывали часовым стеклом и кипятили до растворения солей. Нерастворимый остаток отфильтровывали через фильтр «синяя лента» и растворяли 10 см^3 горячей 7 M HNO_3 . Чтобы отделить изотопы плутония от мешающих элементов в азотнокислый раствор добавляли 0,2 г сухой соли NaNO_2 . После этого проводили экстракцию изотопов плутония $20\text{ см}^3\text{ 30\%}$ раствора ТБФ в толуоле в течение 5 мин. Промывали 2 раза органический экстракт 7 M HNO_3 по 1 минуте. После этого производили реэкстракцию изотопов плутония 20 см^3 раствора $0,04\text{ M HF}$ в $0,25\text{ M HNO}_3$ 2 раза по 5 мин. Затем реэкстракт выпаривали досуха, смачивали концентрированной азотной кислотой и снова выпаривали досуха. Затем прибавляли $10\text{ см}^3\text{ 10 M HCl}$ и нагревали до растворения сухого остатка и вносили $0,025\text{ г NaNO}_2$.

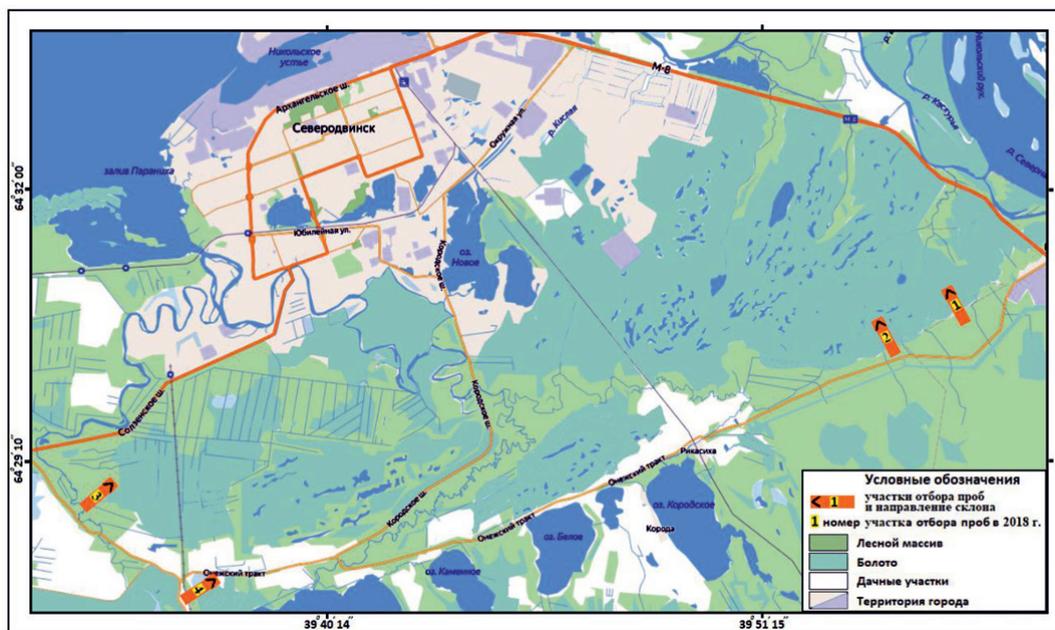


Рис. 1. Карта участков отбора проб почв вокруг Северодвинского промышленного района

Полученный солянокислый раствор пропускали через предварительно очищенный анионит АВ-17-8 со скоростью 1 см³/мин. После пропускания растворов колонку промывали 20 см³ 10 М HCl. Затем вымывали изотопы плутония 15 см³ раствора 10 М HCl, насыщенной KI. В полученный солянокислый раствор добавляли 5 см³ концентрированной HNO₃ и выпаривали досуха. Сухой остаток растворяли в 10 см³ 1% раствора трилона «Б» и добавляли по 1 см³ насыщенного раствора щавелевокислого аммония и 25% раствора хлористого аммония, доводили pH до 3–4 добавлением 7 М HNO₃ и переводили полученный раствор в электролитическую ячейку. Электролитическое осаждение изотопов плутония проводили на диск из нержавеющей стали в течение 30 мин при постоянном токе 2,0 А. Счетные образцы измерялись в 5 мм от детектора. Полученные спектры анализировали с помощью программного обеспечения «Прогресс 3.20» [3].

Измерение концентраций тяжелых металлов проводилось на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (AES-ICP). Первичная подготовка включала в себя вскрытие измельченной пробы смесью HF и HClO₄ во фторопластовом стакане при нагревании, выпаривание до влажных солей и растворение их в разбавленной азотной кислоте.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты, представленные на рис. 2, были получены с четырех участков из трех слоев почвы с глубины 0–5 см, 5–10 см и 10–15 см для γ -излучателей ¹³⁷Cs, ⁴⁰K, и α -активного ²³⁹⁺²⁴⁰Pu. Несмотря на относительно небольшие расстояния одного участка от другого, концентрации цезия и плутония были различны как на вершинах, так и у подножия склонов. В образцах с пробного участка 1 активность ¹³⁷Cs варьировала от 16,4 Бк/кг (вершина склона, глубина 10–15 см) до 103,6 Бк/кг (подножие склона, глубина 0–5 см), с промежуточным значением на склоне в 53,03 Бк/кг. В образцах со второго пробного участка оно имело минимальные значения 20,3 Бк/кг (вершина склона, глубина 5–15 см) достигая максимальных показателей 94,6 Бк/кг у подножия склона в пробе, отобранной из горизонта 0–5 см. На участках отбора 3 и 4 проявилась следующая картина. Минимальные значения ¹³⁷Cs были зафиксированы в горизонте 10–15 см активностью в 12,8 Бк/кг (участок 4) и в горизонте 10–15 см на склоне участка 3 (10,4 Бк/кг). Максимальные значения были характерны для верхних горизонтов и доходили до 63,7 Бк/кг (участок 3). В целом проявлялась такая зависимость распределения цезия, что максимальные значения актив-

ности находились в верхних горизонтах на вершинах и подножия холмов. Если рассмотреть его распределение вниз по склону, то вырисовывается такая зависимость, что происходит частичный смыв ^{137}Cs вниз с накоплением в верхнем горизонте у его подножия. Минимальные значения цезия по всем горизонтам наблюдаются в пробах, отобранных на склоне. Вертикальное распределение по горизонтам показало, что максимальные значения активности ^{137}Cs находятся в верхних горизонтах вне зависимости от расположения профиля ввиду его активной сорбции растениями, использующими его как суррогат калия на обедненных им почвах.

Результаты для α -излучателя $^{239+240}\text{Pu}$ были сопоставимы на всех четырех площадках как на вершине, так и у подножия склона. Наблюдается линейная зависимость уменьшения плутония с глубиной, что характерно для этого изотопа. Максимальная концентрация плутония наблюдается на площадке № 4 в районе оз. Кудемское ($6,75 \pm 0,9$ Бк/кг). Только пробы из верхних горизонтов со склона второго, склона и подножия третьего участков значительно отклоняются от типичной прямой зависимости распределения плутония. Относительно высокие активности для этих трех образцов могут, и скорее всего, свидетельствуют о наличии в них плутония, возникшего в ядерном реакторе, выброшенного и перенесенного воздушными массами на данную местность в виде «горячей частицы» вследствие Чернобыль-

ской аварии. Разница в концентрациях цезия и плутония в пробах почвы может быть вызвана также климатическими условиями. Концентрация активности цезия и плутония обычно уменьшаются с глубиной, и наибольшие значения находятся в самых верхних слоях почвы, что и было подтверждено в данном исследовании.

Значения активности природного изотопа ^{40}K для всех образцов почвы были различны (рис. 2). Это обусловлено его количеством в горной породе, подстилающих почву четвертичных отложениях и наличием его в минеральной фракции почвы. Активность ^{40}K была прямо пропорциональна общей активности калия в почве, а удельная активность природного калия всегда равна 31,7 Бк/г. Наибольшая активность калия была обнаружена в слоях 5–10 и 10–15 см и достигала максимума в 576,1 Бк/кг у подножия склона на участке № 4 в горизонте 5–10 см. В процессе исследований не было выявлено зависимости в концентрации калия с расположением точки отбора пробы на склоне. В целом активность ^{40}K сходна со значениями, замеренными ранее в почвах на данной территории [4].

Было проведено исследование содержания некоторых тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd, Ni) и железа в пробах почв, взятых с данных пробных площадок. В общем, концентрация этих металлов существенно не отличается от значений из образцов почв верхнего почвенного горизонта A_0A_1 отобранных ранее на данной территории [5].

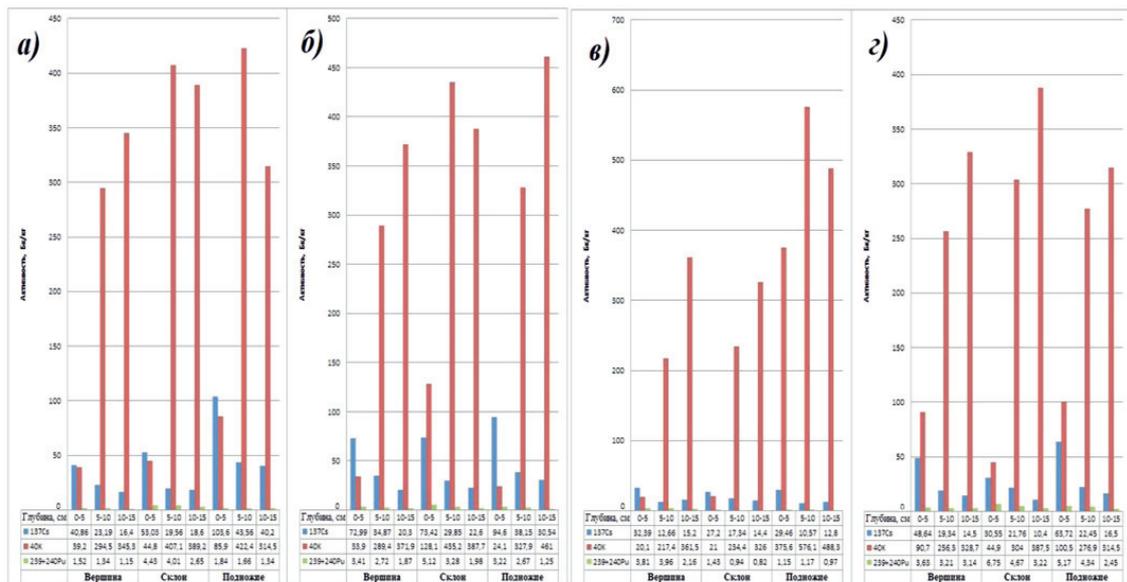


Рис. 2. Распределение изотопов в пробах почв вокруг Северодвинского промышленного района; а) пробный участок № 1; б) пробный участок № 2; в) пробный участок № 4; г) пробный участок № 5

Распределение тяжелых металлов было обратным по сравнению с изотопами. Максимумы концентраций тяжелых металлов обнаружены у подножия склонов, а минимумы – в пробах, отобранных на склонах. Такая же зависимость наблюдается и в распределении по исследованным горизонтам, где минимальные значения обнаруживаются в верхнем горизонте. Большинство исследованных образцов почвы были загрязнены этими металлами, а в некоторых случаях концентрации Pb, Cd и Fe были близки к предельно допустимым. Подстилающие породы этих почв содержат: 20–36 Zn, 8–17 Pb и 0,4–1,0 Cd (мг/кг). Интересное наблюдение может быть сделано из образцов почвы с 2 и 4 пробной площадки. В пробе у подножия холма в горизонте 5–10 см со второго участка была отмечена повышенная концентрация свинца (24,3 мг/кг) и кадмия (2,6 мг/кг). Тогда как в пробе у подножия холма (горизонт 5–10 см) на участке № 4 наблюдалась более высокая концентрация цинка и железа (45,2 мг/кг и 743 мг/кг соответственно). Минимальные значения Ni зафиксированы в пробах на склонах в верхних горизонтах и колеблются от 3,2 до 4,7 мг/кг, а максимальные в горизонте 10–15 см (до 20,3 мг/кг на участке № 3). Концентрация этих металлов в пробах почвы чаще всего зависит от выбросов промышленных предприятий, и в некоторой степени от большого содержания органических веществ.

Заключение

Подводя итоги работы можно сказать, что были выявлены некоторые зависимости распределения исследуемых элементов. Распределение ^{137}Cs показало максимальные значения активности его в верхних горизонтах почвы, на вершинах и у подножия холмов. Также стало понятно, что происходит частичный смыв ^{137}Cs вниз по склону с накоплением в верхнем горизонте почвы у подножия. Максимальные значения активности ^{137}Cs , как правило, находятся в верхних горизонтах почв. Подтвердилась прямая зависимость уменьшения активности плутония с глубиной. Заметна некоторая корреляция между ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$, но данных для этого утверждения недостаточно и требуются дальнейшие исследования. Наибольшая активность естественного изотопа ^{40}K была обнаружена в слоях 5–10, 10–15 см и корреляции с ^{137}Cs не обнаружено. Кроме того не было выявлено зависимости в активности калия с расположением точки отбора пробы на склоне. Изучение некоторых тяжелых металлов и железа пока-

зало, что большинство исследованных образцов почвы были загрязнены этими металлами. Распределение тяжелых металлов было обратным по сравнению с изотопами. Максимумы концентраций тяжелых металлов обнаружены у подножия склонов, а минимумы – в пробах, отобранных на склонах. В заключение хочется сказать, что комплексное исследование глобальных и локальных выбросов тяжелых металлов и радионуклидов в атмосферу показывает, что антропогенное воздействие на окружающую среду становится решающим фактором в глобальном цикле многих элементов. Основными источниками этих загрязнителей в атмосфере являются промышленные центры, тепловые электростанции и автомобили. Необходимость исследования данных загрязнений на локальной площади вокруг Северодвинского промышленного района актуальна и тем, что они могут распространяться далеко за пределы данной территории.

Работа выполнена при финансовой поддержке субсидии на выполнение темы государственного задания «Комплексные изотопно-геохимические исследования качества природной среды и идентификация процессов её трансформации на приморских территориях Европейского Севера в современности и в прошлом» № АААА-А19-119011890018-3, а также проектов РФФИ № 19-55-04001 Бел_мол_а, 18-05-60151_Арктика и 18-05-01041_А.

Список литературы / References

1. Popov L., Michailova G., Naidenov I. Determination of activity ratios of Pu-238, Pu-239+240, Pu-241, Am-241, Cs-134, Cs-137 and Sr-90 in Bulgarian soils. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2010. vol. 285. P. 223–237. DOI: 10.1007/s10967-010-0550-4.
2. Kubica B., Mieltski J.W., Golas J., Skiba S., Tomankiewicz E., Gaca P., Jasinska M., Tuteja-Krysa M. Concentration of ^{137}Cs , ^{40}K , ^{238}Pu and $^{239+240}\text{Pu}$ radionuclides and some heavy metals in soil samples from two main valleys from Tatra national park. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2002. vol. 11. no. 5. P. 537–545.
3. Методика измерений удельной активности изотопов плутония (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$) в пробах почв, грунтов, донных отложений и горных пород альфа-спектрометрическим методом с радиохимической подготовкой. М.: ФГУП ВИМС, 2013. 15 с.
Methods for measuring the specific activity of plutonium isotopes (^{238}Pu , $^{239+240}\text{Pu}$) in soil, soil, bottom sediment and rock samples by alpha spectrometry with radiochemical preparation. М.: FGUP VIMS, 2013. 15 p. (in Russian).
4. Abramkovs A., Klavins M., Rudzitis J., Popelis A. Investigation of radionuclide sorption on peat. *Latvian Journal of Chemistry*. 2012. no. 4. P. 342–346. DOI: 10.2478/v10161-012-0021-z.
5. Зыкова Е.Н., Зыков С.Б., Яковлев Е.Ю., Ларионов Н.С. Сравнительно-временной анализ содержания тяжелых металлов в аномальных зонах почв Северодвинского промышленного района // *Успехи современного естествознания*. 2018. № 8. С. 130–135.
Zykova E.N., Zikov S.B., Yakovlev Y.Yu., Larionov N.S. The comparative-temporal analysis of the content of heavy metals in the anomalous zones of the soils of the Severodvinsk industrial region // *Advances in current natural sciences*. 2018. № 8. P. 130–135 (in Russian).