

УДК 546.11.02.3:621.039.58

К ОБОСНОВАНИЮ КОНТРОЛЯ ОРГАНИЧЕСКИ СВЯЗАННОГО ТРИТИЯ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ ЯДЕРНЫХ УСТАНОВОК

Д.И. Кабанов¹, О.А. Кочетков¹, Г.В. Фомин¹, В.И. Вайзер², В.М. Веселов²

¹ Федеральный медицинский биофизический центр им. А.И. Бурназяна ФМБА РФ, Москва, Россия

² ГНЦ РФ — ФЭИ имени А.И. Лейпунского, Обнинск, Россия

Задачей исследования являлось изучение миграции тритиевых и углеродных соединений в цепочке хранилище радиоактивных отходов — грунтовые воды — (хвойные деревья) водоёмы — питьевая вода. Использован метод последовательной, каскадной фильтрации проб, который позволил разделить органически связанный тритий (ОСТ) от оксида трития НТО. Для некоторых проб были проведены химические анализы по выявлению органических веществ. По результатам измерений активности трития и углерода на анализаторе TriCarb 3180 до и после фильтров выявлено, что во всех пробах содержится в основном ОСТ. На фильтрах задерживается 80—100% активности трития. На долю НТО приходится менее 20%. Это является основанием для необходимости контроля ОСТ в окружающей среде ядерных установок.

Ключевые слова: миграция, тритиевые и углеродные соединения, каскадная фильтрация, контроль ОСТ.

TO JUSTIFICATION OF ORGANICALLY BOUND TRITIUM MONITORING IN NUCLEAR FACILITIES ENVIRONMENT

D.I. Kabanov¹, O.A. Kochetkov¹, G.V. Fomin¹, V.I. Vaizer², V.M. Veselov²

¹ A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysical Centre of FMBA (Federal Medicobiologic Agency), Moscow, Russia

² A.I. Leipunskij Institute of Physics and Power Engineering, Obninsk, Russia

The objective of the research was to study migration of tritium and carbon compounds in the classic chain: radioactive waste (RW) storage facility — ground water — (coniferous trees) water reservoirs — drinking water. The method of the successive cascade filtration of water samples was used. This method allowed separating the organically bound tritium (OBT) from the tritium oxide HTO. For some samples, the chemical analyses have been carried out to identify organic substances. It was determined that all samples contained mainly OBT. The filters trap the organic substances containing 80—100% of tritium activity. The HTO contribution is less than 20%. This is a sufficient basis to justify the necessity of the OBT monitoring at nuclear facilities.

Key words: migration, tritium and carbon compounds, cascade filtration, OBT monitoring.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к тритию вызван, в основном, двумя причинами: 1) накоплением трития в виде оксида трития НТО и в виде органически связанного трития (ОСТ) в окружающей среде действующих ядерных установок; 2) опасностью трития по термоядерной программе (уже действующих термоядерных установок с тритием и будущего термоядерного реактора ИТЭР).

В общепринятых дозиметрических методиках, основанных на измерении НТО, может значительно недооцениваться опасность ОСТ, так как период полувыведения ОСТ из организма человека более года, а НТО — 10 дней. Если в пробах внешней среды ядерных установок содержится в основном ОСТ, то нормирование трития следует проводить также и для ОСТ, нормы на который согласно НРБ-99/2009 в 2,5 раза меньше, чем для НТО.

Задачей исследования являлось изучение миграции тритиевых и углеродных соединений в цепочке хранилище РАО — грунтовые воды — (хвойные деревья) водоёмы — питьевая вода. Первая подзадача состояла в том, чтобы определить виды (по размеру частиц) мигрирующих органических веществ, вторая подзадача — сколько трития и углерода ¹⁴C эти вещества содержат. Третья подзадача заключается в практическом использовании полученных новых данных. Решение этих трёх подзадач привело к обоснованию необходимости контроля ОСТ в окружающей среде ядерных установок. Замену водорода тритием в молекуле воды и миграцию оксида трития НТО (или Т₂О) с водой мы считаем довольно изученными. Данная работа продолжает исследования по замене водорода тритием в органических веществах. Для выполнения задачи из специальных контрольных скважин и из близлежащих водоёмов (озёр, болот, ручьёв и родников) было отобрано около 60 проб. Для отделения оксида трития НТО от других видов веществ, содержащих тритий, проводилась последовательная, двухкаскадная фильтрация проб при использовании угольного фильтра типа «Барьер», задерживающего частицы размером более 1 мкм, и мембранного, обратноосмотического фильтра ТиМ 1.ООС, задерживающего наночастицы размером более 0,1 нм. Общее количество измерений трития (углерода) составило около 200. Последовательная, каскад-

ная фильтрация ОСТ нами была использована впервые, хотя сам принцип применяется в медицине (разделение крови) и гидрогеологии (разделение органических веществ — метод Б. Дюпре [1]). Органически связанный тритий — это частный случай трития, входящего в структуру вещества. В общем случае тритий может содержаться в цепочках О—Н или N—H без углерода. ОСТ, кроме трития, содержит также углерод (в частности, ^{14}C), а также кислород, так как тритий замещает водород в цепочке О—Н [2]. Необходимо также рассматривать возможность замены водорода тритием в сульфгидрильных (S—H) и в амидных соединениях, а также аминогруппах (N—H). На наш взгляд, наравне с термином «органически связанный тритий» следует использовать термин «окисленные углеводородные соединения, содержащие тритий». Под такое определение подходят угольная кислота и её соли — гидрокарбонаты, этиловый и другие спирты, гуминовые кислоты, углеводороды и их производные, содержащиеся в воде, крови, моче, растениях [3, 4].

Глобальность распространения угольной кислоты и её участие в геологических процессах определяют и глобальность распространения в природе ОСТ, и его роль в геоэкологических процессах. Угольная кислота и гидрокарбонаты задерживаются мембранными, обратноосмотическими фильтрами, так как имеют размер молекул более 0,1 нм (по нашим оценкам, около 0,5—1,0 нм по формуле из [5]). Размер молекулы воды — 0,095 нм [6].

Сложные органические макромолекулы и бактерии задерживаются угольным фильтром, так как имеют размер более 1 мкм [7—10]. Угольный фильтр проходят вирусы и часть гуминовых органических веществ с размером частиц 0,01—1,0 мкм [1, 10].

Примером структурированной воды может служить талая вода. Поэтому был отобран снег на территории хранилища РАО. Кроме снега, также были отобраны пробы хвои сосен, растущих на территории хранилища РАО (по аналогии с работой [4], поскольку НТ и НТО перерабатываются растениями в ОСТ).

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования служила гидросфера в районе хранилища РАО. Отбор проб производили из скважины под хранилищем (Скважина 005) и из скважины вверх по ходу движения подземных вод (Скважина 144), из мест выхода подземных вод на поверхность — озеро Старица, родник, также был произведён забор водопроводной воды на территории предприятия, к которому относится хранилище, и водопроводной воды в близлежащем городе. Пробы отбирали в бутылки объёмом 1,5 л и плотно закрывали крышкой.

Перед измерением каждой пробы предварительно определяли концентрацию гидрокарбоната (HCO_3^-) по методике [7] с использованием титрования соляной кислотой с добавлением метилоранжа, а также концентрацию органических веществ $C_{\text{орг}}$ по методике окисления [1] с использованием KMnO_4 . При этом 1 мг окислителя O_2 соответствует 4 мг KMnO_4 и 21 мг окисленной органики. Для постоянного контроля $C_{\text{орг}}$ в воде используют спектрофотометр.

Далее проводили последовательную, двухкаскадную фильтрацию проб. Сначала угольным фильтром «Барьер», потом обратноосмотическим фильтром ТиМ 1.ООС с промежуточным измерением концентрации гидрокарбонатов, концентрации органических веществ и активности проб с целью разделения различных видов трития. Через два фильтра проходит только НТО, имеющий размер молекул менее 0,1 нм. Из литературных данных следует, что угольные фильтры задерживают частицы размером более 1 мкм. По существу, они используются как защита полимерного, мембранного, обратноосмотического фильтра ТиМ 1.ООС, задерживающего частицы размером более 0,1 нм. Кроме того, угольный фильтр разделяет сложную органику (бактерии) с размером частиц более 1 мкм и органику (вирусы, гидрокарбонаты) с размером частиц более 0,1 нм, содержащих тритий. Обратноосмотический фильтр используется для разделения простых органических соединений — гидрокарбонатов, содержащих тритий от оксида трития НТО. После значимых по тритию проб фильтры промывали до фона водопроводной водой г. Москвы. Наш метод последовательной фильтрации отличается от метода Б. Дюпре по каскадной фильтрации органических веществ [1] тем, что для органических веществ дополнительно определяются зависимости распределения органических веществ от задержанной на фильтрах активности трития и ^{14}C .

Измерение активности трития и ^{14}C проводили на анализаторе Tri-Carb 3180 — компьютеризованном настольном жидкосцинтилляционном люминесцентном анализаторе для обнаружения и исследования сверхнизких количеств бета-активных изотопов. Минимально детектируемая активность по тритию составляет 1 Бк/л. Средний фон для России по тритию составляет 1—3 Бк/л [10]. Для измерений на Tri-Carb 3180 использовали сцинтиллятор Ultima Gold LLT в соотношении 10 мл (или 5 мл) пробы и 10 мл сцинтиллятора. Время измерений 100 мин и более. За фон по тритию принималась водопроводная вода г. Москвы (1,5 имп./мин — величина, близкая к калибровочному стандарту Tri-Carb 3180).

РЕЗУЛЬТАТЫ ПРОИЗВЕДЁННЫХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

В соответствии с методом исследования пробы подвергались химическому анализу (определение концентрации гидрокарбонатов и органических веществ).

Далее в соответствии с методом исследования пробы последовательно фильтровали, сначала угольным фильтром типа «Барьер», а затем мембранным фильтром ТiМ 1.00С. Полученные результаты позволяют предполагать, что такой метод очистки от органически связанного трития достаточно эффективен.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что органические вещества задерживаются фильтрами и степень задержания определяется размером частиц (или молекул органических веществ).

Т а б л и ц а 1. Результаты химического анализа проб

Проба	Концентрация гидрокарбоната, мг/л	Концентрация органических веществ $C_{\text{орг}}$ [9], мг/л
Вода из Скважины 005*:		
исходная проба	910	16,0
после фильтра «Барьер»	350	0
после мембранного фильтра	0	0
Вода из озера Старица*:		
исходная проба	620	20,0
после фильтра «Барьер»	150	0
после мембранного фильтра	0	0
Талый снег*:		
исходная проба	610	26,0
после фильтра «Барьер»	152	0
после мембранного фильтра	0	0
Водопроводная вода с территории:		
исходная проба	366	10,5
после фильтра «Барьер»	152	0

*Скважина 005 — скважина под хранилищем; Старица — водоём в 500 м от хранилища; талый снег — снег отобран с поверхности хранилища.

В табл. 2 представлены результаты измерения проб до и после фильтрации в диапазоне энергии 0—12 кэВ.

Из данных табл. 2 следует, что 95% активности трития остаётся на фильтре «Барьер» для пробы из Скважины 005, 37% — для пробы из Скважины 144. Для проб настойки на спирте и отвара хвои в результате перерасчёта получился примерно одинаковый результат — более 1800 Бк/кг, из чего можно сделать вывод, что в иголках хвои происходит накопление ОСТ.

Т а б л и ц а 2. Результаты фильтрации проб. Измерения в диапазоне энергий 0—12 кэВ (тритий)

Проба	Измерение		Объёмная активность трития в задержанных фильтром органических веществах, Бк/л
	Объёмная активность трития, Бк/л	Погрешность, ±%	
Вода из Скважины 005:			
исходная проба	1450	4,7	—
после фильтра «Барьер»	78,0	5,6	1372
после мембранного фильтра	28,1	6,4	49,9
Вода из Скважины 144*:			
исходная проба	72,8	3,9	—
после фильтра «Барьер»	46,2	6,2	26,6
после мембранного фильтра	26,3	7,2	19,9
Вода из озера Старица:			
исходная проба	398	6,2	—
после фильтра «Барьер»	42,5	6,8	355,5
после мембранного фильтра	22,2	6,2	20,3
Вода из родника на пляже:			

исходная проба	43,7	4,0	—
после фильтра «Барьер»	7,30	5,6	36,4
после мембранного фильтра	0	7,0	7,30
Водопроводная вода из посёлка:			
исходная проба	24,0	6,8	—
после фильтра «Барьер»	3,60	7,2	20,4
после мембранного фильтра	0	4,4	3,60
Водопроводная вода с территории:			
исходная проба	131	6,0	—
после фильтра «Барьер»	75,7	7,8	55,3
после мембранного фильтра	29,4	12,2	46,3
Хвоя после настойки на спирте	137,4**	6,1	—
Хвоя после отвара	58,6***	5,7	—

*Скважина 144 — скважина в 100 м от хранилища.

**Масса хвои 4,79 г, объём спирта 50 мл.

***Масса хвои 8,69 г, объём воды 210 мл.

В табл. 3 приведено процентное отношение количества ОСТ и НТО в водных пробах.

Свидетельством того, что на фильтрах задерживаются органические вещества, является также снижение содержания ^{14}C в пробах (^{14}C наравне с ^{12}C является неотъемлемой составляющей органического соединения), что можно видеть в табл. 4, в которой представлены результаты измерения проб до и после фильтрации.

Т а б л и ц а 3. Процентное отношение ОСТ и НТО в пробах

Проба	Количество ОСТ, %	Количество НТО, %
Вода из Скважины 005	98	2
Вода из Скважины 144	91	9
Вода из озера Старица	94	6
Вода из родника на пляже	100	0
Водопроводная вода из посёлка	100	0
Водопроводная вода с территории	77	23

Т а б л и ц а 4. Результаты фильтрации проб. Измерения в диапазоне энергий 12—156 кэВ (^{14}C)

Проба	Измерение		Объёмная активность ^{14}C в задержанных фильтром органических веществах, Бк/л
	Объёмная активность ^{14}C , Бк/л	Погрешность, ±%	
Вода из Скважины 005:			
исходная проба	18,4	3,7	—
после фильтра «Барьер»	7,20	4,0	11,2
после мембранного фильтра	1,00	4,3	6,2
Вода из озера Старица:			
исходная проба	19,6	3,0	—
после фильтра «Барьер»	5,70	4,3	13,9
после мембранного фильтра	0,80	4,1	4,9
Талый снег:			
исходная проба	13,4	5,1	—
после фильтра «Барьер»	8,30	5,7	5,1
после мембранного фильтра	1,10	5,8	7,2
Водопроводная вода из посёлка:			
исходная проба	18,8	5,4	—
после фильтра «Барьер»	4,30	8,0	14,5
после мембранного фильтра	0	4,1	4,3
Водопроводная вода с территории:			
исходная проба	7,40	5,7	—
после фильтра «Барьер»	4,80	8,1	2,6
после мембранного фильтра	0,50	8,3	4,3
Хвоя после настойки на спирте	90,8	6,2	—
Хвоя после отвара	36,6	6,5	—

Из результатов таблиц 2—4 следует, что органические вещества, содержащие 80—100% активности трития (и ^{14}C), задерживаются фильтрами, что свидетельствует о том, что в пробах 80—100% составляют ОСТ.

Наибольшее количество трития было обнаружено в Скважине 005, расположенной поблизости от хранилища РАО (1500 Бк/л), что составляет около 1/5 по НРБ-99/2009 от уровня вмешательства для

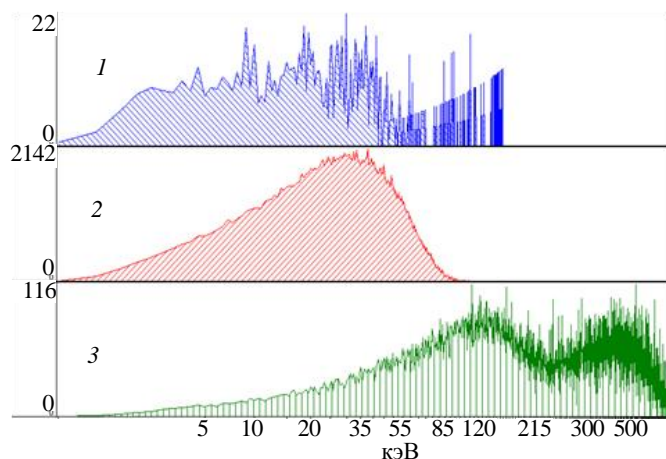
НТО (7700 Бк/л). Полученные результаты свидетельствуют о том, что заметные уровни трития в окружающей среде обусловлены утечкой трития из хранилища РАО.

Обобщение данных по содержанию органических веществ в водных пробах основано на выводах органической гидрогеохимии [1]: 1) более обогащёнными органическими веществами являются воды наиболее молодых геологических систем: для неогена $C_{орг} = 14$ мг/л, для палеогена $C_{орг} = 8$ мг/л, для мела $C_{орг} = 4$ мг/л; 2) большее содержание органических веществ наблюдается в менее водопроницаемых и более богатых органическим веществом песчано-глинистых породах, а меньшее — в трещиноватых (хорошо водопроницаемых) и менее богатых органическим веществом гранитах и базальтах; пески, песчаники и известняки занимают промежуточное положение; 3) наиболее обогащены органическим веществом районы, связанные с повышенным содержанием гидрокарбоната соли HCO_3ClNa и ClHCO_3Na .

Увеличение количества ступеней (каскадов) фильтрации приведёт к выявлению отдельных ролей гуминовых кислот, бактерий, вирусов, органических коллоидов, мицелл и др. [1, 3]. Для фильтрации водных проб мы рекомендуем использовать семь ступеней: 1) фильтр предварительной очистки (полипропиленовый) с размером пор 5 мкм; 2) угольный фильтр с размером пор 1 мкм; 3) фильтр ФиТреМ-1 (лавсановый, трековый, мембранный, безнапорный) с размером пор 0,45 мкм; 4) фильтр ФиТреМ-1 с размером пор 0,22 мкм; 5) под давлением мембрана «Millipore» размером 140 нм; 6) под давлением мембрана «Millipore» размером 14 нм; 7) под давлением обратноосмотический ТиМ 1.00С с мембраной размером 0,1 нм.

ОСТ в воде достаточно хорошо фильтруется, что позволяет рекомендовать очистку питьевой воды. Это традиционный способ защиты. В хвое сосен, растущих у хранилища РАО, содержится органически связанный тритий с активностью более 1800 Бк/кг. В дальнейшем перспективно использование особенностей переработки трития микроорганизмами и растениями [4, 8, 9] (газа НТ и воды с НТО в ОСТ), что является новыми возможными решениями защиты от трития. Решение проблемы преобразования НТО в ОСТ даёт возможность эффективной очистки воды от трития.

Пробы воды во внешней среде ядерных установок могут содержать не только тритий и ^{14}C , но и осколки деления — ^{60}Co , ^{90}Sr и др. Возможности многокаскадной фильтрации проб воды с органическими веществами представлены в работе [3]. ^{60}Co попадает в группу вместе с хромом, торием, ураном и связан с низкомолекулярным органическим веществом с размером частиц 1—14 нм (два последних каскада). ^{90}Sr и ^{137}Cs попадают в группу вместе с натрием, калием, кальцием, магнием, кремнием и цинком, связаны с более высоким молекулярным веществом (каскады с лавсановыми фильтрами с размером пор 0,2—0,5 мкм). Таким способом кобальт и стронций, входящие в органические вещества, можно разделить. Идентификацию осколков деления, трития и ^{14}C следует проводить по реальному спектру измерения на Tri-Carb 3180. На рисунке видны спектры (сверху вниз) пробы из Скважины № 144, спектр ^{14}C (из калибровочных кривых) и спектр ^{90}Sr (из библиотеки Tri-Carb). Видно, что в пробе нет ^{90}Sr .



Спектры пробы из Скважины 144 около хранилища (1), ^{14}C (2), ^{90}Sr (3)

ВЫВОДЫ

В классической цепочке миграции трития использован метод последовательной, каскадной фильтрации проб. Метод позволил отделить ОСТ от НТО. Выявлено, что во всех пробах содержится в основном ОСТ (на фильтрах задерживается 80—100% активности трития), а не НТО (20% активности проходит через все фильтры). Это является основанием для необходимости контроля ОСТ во внешней среде ядерных установок. Необходимо продолжить исследования на предприятиях атомной промышленности и атомных станциях с целью изучения содержания ОСТ в объектах внешней среды.

REFERENCES

1. **Lyapitskij S.A., Alyokhin Yu.V., Sitnikova M.V., Il'ina C.M.** Cascade ultrafiltration as a method for studies of complexing of microelements with nanomolecules of soluted organic matters in natural water. — Vestnik Otdeleniya nauk o Zemle RAN (Herald of the Branch for Earth Sciences of the Russian Academy of Sciences), 2009, No. 1 (27); http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/geoecol-7.pdf (in Russian).
2. **Mosin O.V.** Hydrogen exchange for deuterium and tritium in protein macromolecules and DNA. http://www.o8ode.ru/article/oleg/vodorodnyi_obmen_na_deiterii_i_tritii.htm (in Russian).
3. **Schvez V.M.** Basic laws of organic matters distribution in groundwater. — In collected articles: Organic geochemistry of groundwater and exploration geochemistry. — Moscow: Nauka (Science), 1982, pp. 47—52; <http://ipng.org.ru/articles/Schvez/Art3.htm> (in Russian).
4. **Boyer C., Vichot L., Boissieux T., Losset Y., Mavon C., Tatin-Froux F., Fromm M., Badot P.M.** Variations of conversion rate from tissue free water tritium to organically-bound tritium in lettuces continuously exposed to atmospheric HT and HTO. — Radioprotection, 2009, vol. 44, № 5, p. 671; http://www.radioprotection.org/index.php?option=com_toc&url=/articles/radiopro/abs/2009/05/contents/contents.html.
5. **Kikoin A.K.** Simple method of molecules size determination. — Kvant (Quantum), 1983, №. 9, pp. 29—30; http://www.physbook.ru/index.php/Kvant._%D0%A0%D0%B0%D0%B7%D0%BC%D0%B5%D1%80%D1%8B_%D0%BC%D0%BE%D0%BB%D0%B5%D0%BA%D1%83%D0%BB (in Russian).
6. **Properties of water.** World of chemistry. <http://chemworld.narod.ru/public/water.html> (in Russian).
7. **Water.** Determination methods for alkalinity and mass concentration of carbonates and hydrocarbonates; <http://www.complexdoc.ru/text/%D0%93%D0%9E%D0%A1%D0%A2%20%D0%A0%2052963-2008> (in Russian).
8. **Knellgasbacteria** http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_biology/1304/%D0%92%D0%BE%D0%B4%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B4%D0%BD%D1%8B%D0%B5 (in Russian).
9. **Alexandrova M.A.** Study of tritium influence on luminescent bacteria. Materials of the conference “Lomonosov-2009”. http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2009/htm/28_10.pdf.htm (in Russian).
10. **Kabanov D.I., Kochetkov O.A., Fomin G.V.** Study of tritium migration in the chain: storage of tritium waste — groundwater — water reservoirs — drinking water. — In collected articles: 4th International Conference “ATOMEKO”. — Moscow: 2010, pp. 96—97 (in Russian).

AUTHORS

Kabanov D.I. A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysical Centre of FMBA (Federal Medicobiologic Agency), ul. Marshala Novikova 23, 123098 Moscow, Russia; kabdima@yandex.ru

Kochetkov O.A. A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysical Centre of FMBA (Federal Medicobiologic Agency), ul. Marshala Novikova 23, 123098 Moscow, Russia

Fomin G.V. A.I. Burnazyan Federal Medical Biophysical Centre of FMBA (Federal Medicobiologic Agency), ul. Marshala Novikova 23, 123098 Moscow, Russia; genafomin10@yandex.ru

Vaizer V.I. A.I. Lejpunskij Institute of Physics and Power Engineering, pl. Bondarenko 1, 249030 Obninsk, Kaluga reg. Russia; vaizer@scicet.ru

Veselov V.M. A.I. Lejpunskij Institute of Physics and Power Engineering, pl. Bondarenko 1, 249030 Obninsk, Kaluga reg. Russia

Received 25 April 2011

Revised Version Received 10 November 2011

Problems of Atomic Science and Technology

Ser. Thermonuclear Fusion, 2012, issue 1, pp. 17—22.