

УДК 546.442:539.163

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ИЗОТОПОВ САМАРИЯ ОТ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ГИДРООКИСЕЙ МНГОВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Сальменбаев Саян Елеусизович^{1,2},
salmenbayev@nnc.kz

Макарычев Сергей Владимирович²,
makarychev1949@mail.ru

Степанова Алиса Александровна¹,
alisa2008.84@mail.ru

Нургайсинова Назгуль Кадирбековна¹,
nazgul.nurgaysinova14@mail.ru

¹ Национальный ядерный центр,
Казахстан, 071100, г. Курчатов, ул. Красноармейская, 26

² Алтайский государственный аграрный университет,
Россия, 656049, г. Барнаул, пр. Красноармейский, 98.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью создания методической базы по определению содержания ¹⁵¹Sm на территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона. В настоящее время информация об уровнях содержания данного радионуклида в объектах окружающей среды отсутствует, что не позволяет учитывать его влияние на дозовую нагрузку населения ведущего хозяйственную деятельность на территории полигона и потребляющего продукты данной сельскохозяйственной деятельности.

Цель: оценить степень очистки изотопов самария от щелочных и щелочноземельных элементов при осаждении гидроксидов многовалентных металлов, в рамках разработки методики радиохимического определения ¹⁵¹Sm в почвенном покрове на территории бывшего Семипалатинского испытательного полигона.

Объект: раствор на основе азотной кислоты концентрацией 3 моль/л, моделирующий состав раствора, получаемого после кислотной обработки почвы. Для приготовления раствора использовались основные макро- и микроэлементы, входящие в состав почвы, а также такие элементы, как: висмут, свинец, таллий, радиоактивные изотопы которых входят в радиоактивные семейства урана и тория.

Методы: измерение pH растворов на приборе MAPK-901; измерение концентрации химических элементов с использованием квадрупольного масс-спектрометра Agilent 7700x и атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo.

Результаты. Представлены результаты исследований по оценке степени очистки изотопов самария от щелочных и щелочноземельных элементов при осаждении гидроксидов. Предложено наиболее оптимальное значение pH, при котором захват примесей незначителен, а выход изотопов самария максимален. Очистка от щелочных элементов составила в среднем 90 %, от щелочноземельных 80 %.

Ключевые слова:

Макроэлементы и микроэлементы, самарий-151, осаждение гидроксидов, экспериментальная оценка степени очистки, соосаждение.

Введение

Атмосферные испытания ядерного оружия, проведенные в период с середины 1940-х до 1980-х гг., различные радиационные аварии привели к обширному загрязнению природной среды различными техногенными радионуклидами [1–11]. На Семипалатинском испытательном ядерном полигоне (СИП) было проведено более 400 ядерных испытаний, включая 116 атмосферных [12, 13], которые привели к радиоактивному загрязнению территории полигона [14–17], прилегающих областей [18], а также территорий далеко за ее пределами [1].

В настоящее время для характеристики и оценки радиоэкологической ситуации, складывающейся на территории бывшего СИП, как правило, определяют содержание таких техногенных ра-

дионуклидов, как: ²⁴¹Am, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ²³⁹⁺²⁴⁰Pu, ³H, ^{152,154,155}Eu, ⁶⁰Co [12, 19–24]. Однако существуют такие радионуклиды, как: ¹⁴C, ¹²⁹I, ⁹⁹Tc и ¹⁵¹Sm, информация об уровнях содержания которых в почве, растительности и водных объектах на территории СИП отсутствует, что не позволяет учитывать их влияние на дозовую нагрузку для населения ведущего хозяйственную деятельность на территории полигона (выпас скота, заготовка сена, добыча полезных ископаемых) и потребляющего продукты животноводства (молочные продукты, мясо т. д.). Период полураспада ¹⁵¹Sm составляет порядка 90 лет [25–27]. На основании прогнозной оценки на данный момент активность ¹⁵¹Sm может составлять около 8 % от активности ¹³⁷Cs [28]. Наряду с ядерными взрывами изотоп ¹⁵¹Sm образуется при

работе атомных реакторов [29, 30], что будет иметь актуальность при возможном строительстве и эксплуатации атомных станций в Республике Казахстан. Так, например, содержание ^{151}Sm в 1 т облученного топлива реактора ВВЭР-1000 составляет около 15 г [31].

^{151}Sm представляет собой чистый β -излучатель с энергией 76,7 кэВ, определение которого проводится, как правило, методом радиометрии, основанной на жидкостной сцинтилляции [32], для чего необходимо его предварительное концентрирование, с отделением основного балласта макрокомпонентов, а также радиохимическая очистка от всех возможных бета-излучателей. Одним из наиболее простых методов, используемых для концентрирования редкоземельных и трансурановых элементов, а также сброса основной массы матричных элементов, является осаждение гидроксидов.

Цель данной работы: оценка степени очистки изотопов самария от щелочных и щелочноземельных элементов, при осаждении гидроксидов многовалентных металлов.

Объекты и методы исследования

Исходя из данных по среднему содержанию элементов в земной коре [33], был приготовлен раствор, моделирующий состав раствора, получаемого после кислотной обработки почвы (табл. 1). Использовались основные макро- и микроэлементы, входящие в состав почвы, а также некоторые из элементов, радиоактивные изотопы которых входят в природные радиоактивные семейства урана и тория (Bi, Pb, Tl). 50 мл модельного раствора соответствовали навеске почвы массой 5 г. Квалификация использованных реактивов была не ниже «хч», кислотность раствора соответствовала раствору азотной кислоты с концентрацией 3 моль/л.

Таблица 1. Состав модельного раствора

Table 1. Composition of the model solution

Элемент Element	Кларк, % Clarke, %	Концентрация, мг/л Concentration, mg/L	Элемент Element	Кларк, % Clarke, %	Концентрация, мг/л Concentration, mg/L
Литий (Li)	$3,2 \cdot 10^{-3}$	1,4	Цинк (Zn)	$8,3 \cdot 10^{-3}$	9,5
Бериллий (Be)	$3,8 \cdot 10^{-4}$	0,31	Стронций (Sr)	0,034	49
Натрий (Na)	2,5	$1,9 \cdot 10^3$	Иттрий (Y)	0,002	1,6
Магний (Mg)	1,87	$1,4 \cdot 10^3$	Молибден (Mo)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	1,4
Алюминий (Al)	8,05	$7,5 \cdot 10^3$	Кадмий (Cd)	$1,3 \cdot 10^{-6}$	0,13
Калий (K)	2,5	$2,2 \cdot 10^3$	Цезий (Cs)	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,25
Кальций (Ca)	3,96	$2,7 \cdot 10^3$	Барий (Ba)	0,065	240
Хром (Cr)	$8,3 \cdot 10^{-3}$	29	Лантан (La)	$2,9 \cdot 10^{-3}$	2,5
Марганец (Mn)	0,1	110	Самарий (Sm)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	0,72
Железо (Fe)	4,65	$4,2 \cdot 10^3$	Таллий (Tl)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,92
Кобальт (Co)	$1,8 \cdot 10^{-3}$	1,6	Свинец (Pb)	$1,6 \cdot 10^{-3}$	2,1
Никель (Ni)	$5,8 \cdot 10^{-3}$	9,0	Висмут (Bi)	$9,0 \cdot 10^{-7}$	0,016*
Медь (Cu)	$4,7 \cdot 10^{-3}$	8,5			

*концентрацию элемента увеличили в 20 раз.

* element concentration was increased 20 times.

Результаты и их обсуждение

Предварительно несколько аликвотных частей модельного раствора (по 50 мл каждая) были оттитрованы концентрированным раствором гидроксида аммония с измерением pH раствора после каждого добавления. В результате получили интегральную и дифференциальную зависимости потенциометрического титрования (рис. 1).

Из полученных результатов видно, что имеются два скачка титрования (Б), основной из которых начинается при добавлении 14 мл концентрированного раствора гидроксида аммония, pH раствора при этом находится в пределах 3,6–3,7 единиц (А). Имеющийся перегиб в области скачка титрования модельного раствора объясняется связыванием части гидроксид-ионов (OH^-) с ионами металлов (преимущественно Fe и Al), в результате чего концентрация ионов водорода (H^+) снижается не так резко.

Для дальнейших экспериментов в стеклянные химические стаканы пипеткой Мора отбиралось по 50 мл модельного раствора. Стакан с отобранным образцом помещался на магнитную мешалку для постоянного перемешивания. В каждый отобранный образец из бюретки приливалось 14 мл концентрированного раствора гидроксида аммония, затем pH раствора по каплям подводился к необходимому значению начиная с 4,0 с шагом в 0,5 единиц. Полученные осадки отделялись от раствора центрифугированием, дважды промывались одинаковым количеством горячей дистиллированной воды и растворялись в минимальном количестве азотной кислоты с концентрацией 3 моль/л. Растворенные осадки переносились в мерные колбы объемом 200 cm^3 , объем раствора в колбах доводился до метки раствором азотной кислоты аналогичной концентрации. Промывные растворы и фугаты объединялись и также переносились в мерные колбы объемом 200 cm^3 . Аликвотные части подготовленных растворов передавали для измерений на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Сравнительный анализ зависимостей распределения элементов в осадках при использовании различного времени контакта с маточным раствором

Было проведено три параллельных эксперимента, в ходе которых, после подведения среды растворов к необходимому значению pH, растворы с осадками оставались на магнитной мешалке на время: 10, 20 и 40 минут соответственно. По истечении указанного времени фиксировалось значение pH и производилось разделение твердой и жидкой фаз. На рис. 2 представлены графики зависимости содержания редкоземельных (Sm, Ln) и щелочных (Cs, K) элементов в осадках гидроксидов от величины pH и времени нахождения осадка в маточном растворе.

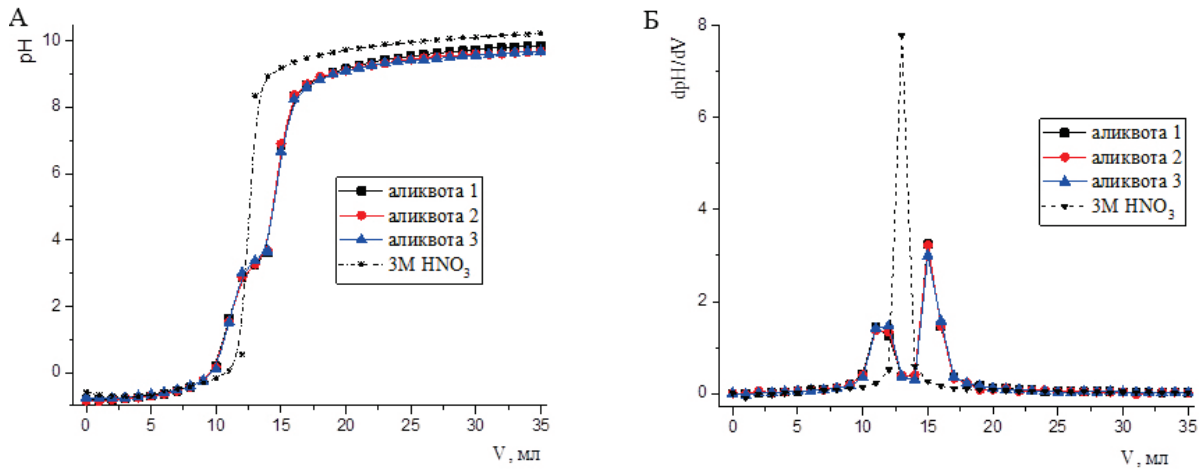


Рис. 1. Интегральная (А) и дифференциальная (Б) кривые потенциометрического титрования модельного раствора концентрированным раствором гидроксида аммония

Fig. 1. Integral (A) and differential (B) curves of potentiometric titration of a model solution with ammonia concentrated solution

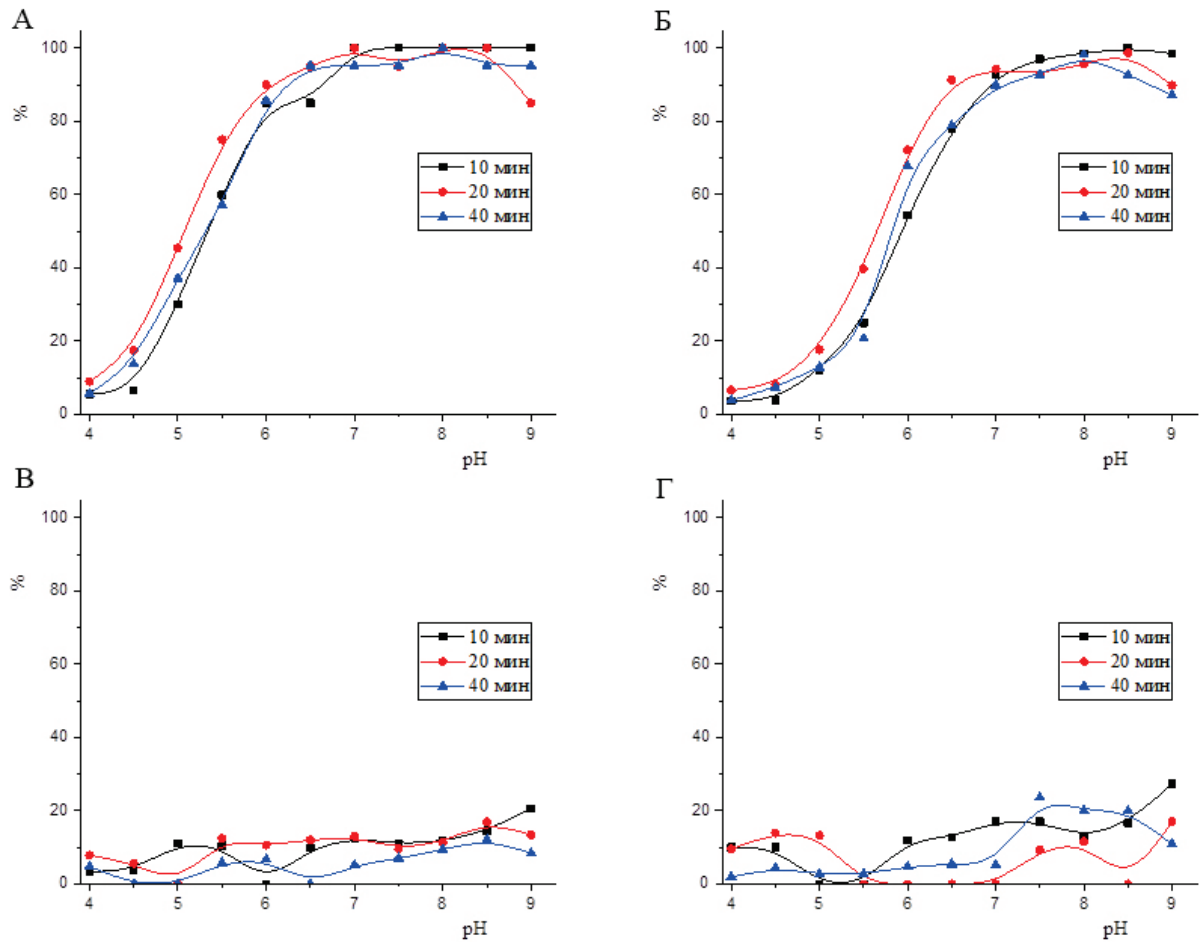


Рис. 2. Содержание самария (А), лантана (Б), цезия (В) и калия (Г) в осадках гидроксидов в зависимости от величины pH и времени выдерживания осадка в маточном растворе

Fig. 2. Content of samarium (A), lanthanum (B), cesium (B) and potassium (D) in the precipitates of hydroxides depending on the pH value and the contact time of the precipitate with the mother liquor

Как следует из полученных графиков, наиболее полному выделению редкоземельных элементов (самария и лантана) соответствует $\text{pH} \geq 7$. Для щелочных элементов (Cs, K) в целом с увеличением pH наблюдается повышение концентрации в осадках. Так как гидроксиды щелочных металлов хорошо растворимы, то в данном случае мы имеем дело с соосаждением указанных элементов вследствие их механического захвата и адсорбции на поверхности аморфных осадков. По поведению данных щелочных элементов можно предположить поведение их радиоактивных изотопов ^{40}K и ^{137}Cs .

На рис. 3 представлены графики зависимости содержания щелочноземельных элементов (Mg, Ca, Sr, Ba) в осадках гидроксидов от величины pH и времени выдерживания осадка в маточном растворе.

Данные щелочноземельные элементы по растворимости их гидроксидов можно расположить в следующем порядке: $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr} > \text{Ba}$. Нерастворимые в воде основания образует Mg, малорастворимые – Ca и Sr. Однако осаждение данных элементов происходит при достаточно высоких значениях pH . Так, например, началу выделения осадка

гидроксида Mg^{2+} соответствует $\text{pH} \sim 10$ и $\text{pH} > 12$ для Ca^{2+} и Sr^{2+} [34, 35]. Таким образом, можно предположить, что происходит как соосаждение данных элементов с гидроксидами железа и алюминия, так и их выделение в виде малорастворимых карбонатов при взаимодействии с диоксидом углерода (CO_2), присутствующим в растворах гидроксида аммония.

Особый интерес представляет поведение бария (Ba), так как он по химическим свойствам очень близок к радиоактивному радю (Ra). Насколько известно, Ra довольно сильно адсорбируется гидроксидом железа и величина его адсорбции значительно зависит от pH раствора и соотношения радия и железа [36].

На рис. 4 представлены графики зависимости содержания Co, Tl и Pb в осадках гидроксидов от величины pH и времени нахождения осадка в маточном растворе.

С ростом pH раствора концентрация кобальта в осадке резко увеличивается. Одной из причин этого является соосаждение кобальта с осадками гидроксидов, которое может происходить на ранних стадиях осаждения. С увеличением pH к этому

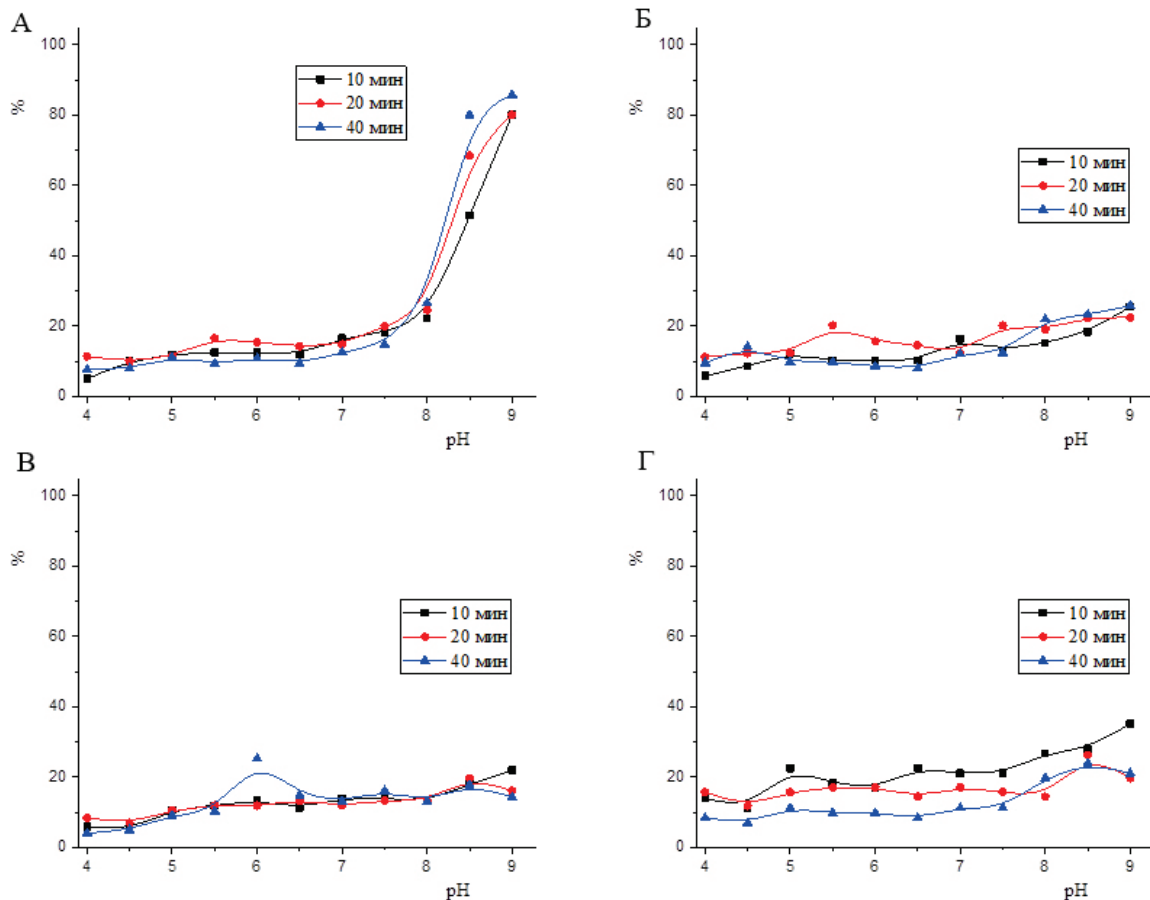


Рис. 3. Содержание магния (А), кальция (Б), стронция (В) и бария (Г) в осадках гидроксидов в зависимости от величины pH и времени выдерживания осадка в маточном растворе

Fig. 3. Content of magnesium (A), calcium (B), strontium (B) and barium (Г) in the precipitates of hydroxides depending on the pH value and the contact time of the precipitate with the mother liquor

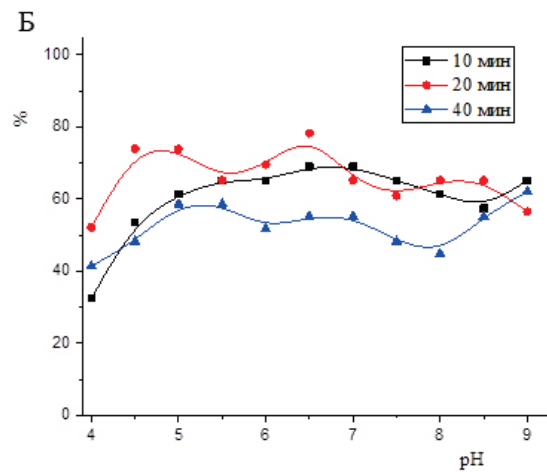
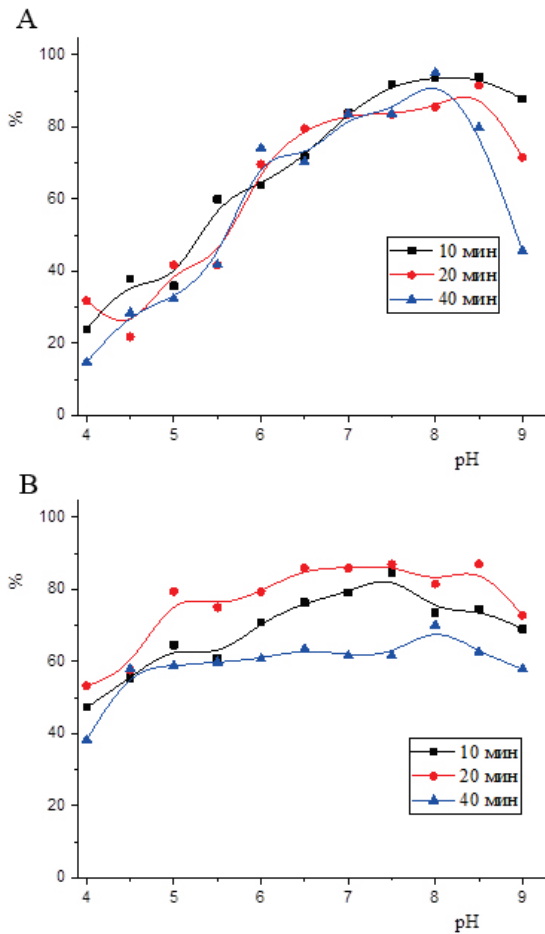


Рис. 4. Содержание кобальта (А), таллия (Б) и свинца (В) в осадках гидроксидов в зависимости от величины рН и времени выдерживания осадка в маточном растворе

Fig. 4. Content of cobalt (A), thallium (B) and lead (B) in precipitates of hydroxides depending on the pH value and the contact time of the precipitate with the mother liquor

процессу добавляется осаждение ионов кобальта в виде осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$. Имеются сведения о том, что отделение железа и алюминия от кобальта раствором гидроксида аммония не дает удовлетворительных результатов из-за значительного соосаждения кобальта [37]. На распределение кобальта может также оказывать влияние растворение осадка $\text{Co}(\text{OH})_2$ в избытке гидроксида аммония, с образованием растворимого аммиакатного комплекса состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$.

Таллий вносился в модельный раствор в виде одновалентной соли TlNO_3 . Так как по химическим свойствам TlOH близок к щелочам и обладает хорошей растворимостью в воде, его присутствие в осадке свидетельствует о его значительном соосаждении. Данный факт известен еще из ранних работ по изучению свойств таллия и его соединений [38], где указывается, что при осаждении гидроксидом аммония таллий довольно хорошо адсорбируется на образующихся осадках.

Из свойств свинца известно, что он не только способен соосаждаться с гидроксидами (с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ может соосаждаться более 90 % свинца), но также может выпадать в осадок в виде гидрата $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ при действии растворов гидроксида аммония и щелочей [39].

Сравнение коэффициентов очистки

На основании анализа полученных зависимостей было выбрано наиболее оптимальное, с точки зрения концентрирования изотопов самария и удаления основной массы щелочных и щелочноземельных элементов, значение рН, равное ~7. При меньшем значении рН осаждение изотопов самария не достаточно полное, при большем увеличивается количество соосаждаемых элементов. Для выбранного значения рН были рассчитаны коэффициенты очистки (табл. 2) от макро- и микрокомпонентов (радионуклидов).

Коэффициент очистки рассчитывался как отношение концентрации элемента в исходном растворе (C^0) к его концентрации в осадке гидроксидов (C'):

$$k = \frac{C^0}{C'}$$

Для Li коэффициент очистки составил диапазон от 2,2 до 3,7 (50–70 %). Возможно, это объясняется тем, что данный элемент по химическим свойствам занимает промежуточное положение между щелочными и щелочноземельными металлами [40]. Для остальных щелочных элементов (Na , K и Cs) коэффициент очистки составил диапазон от 3,4 до 19 (70–90 %).

Таблица 2. Коэффициенты очистки изотопов самария при pH=7
Table 2. Coefficients of samarium isotopes purification at pH=7

Элемент Element	Коэффициент очистки изотопов самария Coefficients of samarium isotopes purification		
	10	20	40
	мин/min		
Li	2,2	3,2	3,7
Na	3,4	6,3	17,6
K (⁴⁰ K)	5,9	110,0	19,0
Cs (¹³⁷ Cs)	7,4	6,8	15,6
Be	1,0	1,1	1,0
Mg	6,0	6,7	8,0
Ca	4,2	6,1	7,2
Sr (⁹⁰ Sr)	5,8	7,2	5,3
Ba (^{226,228} Ra)	4,0	4,6	7,5
Tl	1,5	1,5	1,4
Co (⁶⁰ Co)	1,2	1,2	1,2
Mn	2,3	2,3	2,3
Pb (²¹⁰ Pb)	1,3	1,2	1,6
Cr	2,3	1,0	1,0
Ni	1,4	1,3	1,3
Cu	1,8	1,2	1,4

Для щелочноземельных элементов (Ca, Mg, Sr) коэффициент очистки в среднем составил диапазон 4–8 (80–90 %). Для Ba коэффициент очистки составил диапазон от 4 до 7,5 (70–80 %). К элементам, значительно соосаждаемым с гидроксидами Fe и Al, можно отнести Be, Tl, Co, Pb, Cr, Ni, Cu.

В результате сравнения полученных коэффициентов очистки зависимости между временем выдерживания осадка в маточном растворе и количе-

ством соосаждаемых элементов не обнаружено, что может объясняться достаточно сложными процессами, происходящими при образовании аморфных осадков. Однако, насколько известно, процессы адсорбции примесей с течением времени усиливаются [41], что крайне нежелательно.

Заключение

Проведены исследования по экспериментальной оценке степени очистки изотопов самария от щелочных и щелочноземельных элементов при осаждении гидроксидов. Наиболее оптимальным, с точки зрения концентрирования изотопов самария и удаления основной массы щелочных и щелочноземельных элементов, определено значение pH, равное 7. Степень очистки от щелочных элементов составила 70–90 % (за исключением Li). Для щелочноземельных элементов степень очистки составила 70–90 %. К элементам, значительно соосаждаемым с гидроксидами Fe и Al, можно отнести Be, Tl, Co, Pb, Cr, Ni, Cu, Bi.

Сравнение полученных коэффициентов очистки не показало зависимости между временем выдерживания осадка в маточном растворе и количеством соосаждаемых элементов.

В дальнейшем планируется варьирование условий осаждения в соответствии с имеющимися в литературе рекомендациями по осаждению аморфных осадков: температурный режим, добавление коагуляторов и т. д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Long-range tropospheric transport of uranium and plutonium weapons fallout from Semipalatinsk nuclear test site to Norway / C.C. Wendel, L.K. Fifield, D.H. Oughton, O.C. Lind, L. Skipperud, J. Bartnicki, S.G. Tims, S. Høibråten, B. Salbu // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – V. 59. – P. 90–102.
2. ²³⁸U and ^{239,240}Pu ratios from soils around an Australian nuclear weapons test site / S.G. Tims, M.B. Froehlich, L.K. Fifield, A. Wallner, M.De. Cesare // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2016. – V. 151. – P. 563–567.
3. Анализ современного состояния наземных экосистем на территории восточно-уральского радиоактивного следа / В.Н. Позолотина, И.В. Молчанова, Е.Н. Караваева, Л.Н. Михайловская, Е.В. Антонова, Э.М. Каримуллина // *Вопросы радиационной безопасности. ФГУП «Производственное объединение «Маяк»*. – 2007. – № 5. – С. 32–43.
4. Main results of the 2012 joint Norwegian-Russian expedition to the dumping sites of the nuclear submarine K-27 and solid radioactive waste in Steпового Fjord, Novaya Zemlya / J.P. Gwynn, A. Nikitin, V. Shershakov, H.E. Heldal, B. Lind et al. // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2016. – V. 151. – P. 417–426.
5. Correlations between soil characteristics and radioactivity content of Vojvodina soil / S. Forkapic, J. Vasin, I. Bikit, D. Mrdijia, A. Bikit, S. Milic et al. // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – V. 166. – P. 104–111.
6. Long-term variations of radionuclides in the Bratislava air / I. Sykora, K. Holý, M. Jeřkovský, M. Müllerová, M. Bulko, P. Povinec // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – V. 166. – P. 27–35.
7. Gamma emitters in atmospheric precipitation in Krakow (Southern Poland) during the years 2005–2015 / J. Mielwski, E. Nalichowska, E. Tomankiewicz, K. Brudecki, P. Janowski, R. Kierepko // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – V. 166. – P. 10–16.
8. Radioactive contamination of the soil and plant cover at certain locations of Primorsky Krai, Sakhalin Island and Kamchatka Peninsula: Assessment of the Fukushima fallout / L.N. Mikhailovskaya, I.V. Molchanova, V.N. Pozolotina, Yu.N. Zhuravlev, Ya.O. Timofeeva, M.L. Burdukovsky // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – V. 172. – P. 1–9.
9. Radiocesium fallout in the grasslands on Sakhalin, Kunashir and Shikotan Islands due to Fukushima accident: the radioactive contamination of soil and plants in 2011 / V. Ramzaev, A. Barkovskiy, Yu. Goncharova, A. Gromov, M. Kaduka, I. Romanovich // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – V. 118. – P. 128–142.
10. Weak size dependence of resuspended radiocesium adsorbed on soil particles collected after the Fukushima nuclear accident / N. Kaneyasu, H. Ohashi, F. Suzuki, T. Okuda, F. Ikemori, N. Akata, T. Kogure // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2017. – V. 172. – P. 122–129.
11. Grabovskiy V.A., Dzendzelyuk O.S., Kushnir O.S. Temporal and seasonal variations of radiocesium content in some plants from the western part of Ukrainian Polesye // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – V. 117. – P. 2–8.
12. Tritium as an indicator of venues for nuclear tests / O.N. Lyakhova, S.N. Lukashenko, S.I. Mulgin, S.V. Zhdanov // *Journal of Environmental Radioactivity*. – 2013. – V. 124. – P. 13–21.
13. Ларионова Н.В., Лукашенко С.Н. Исследование вариативности коэффициентов накопления искусственных радионуклидов растениями в местах проведения наземных ядерных испытаний // *Радиобиология: вызовы XXI века: Материалы международной научной конференции, посвященной 30-летию института радиобиологии*. – Гомель: Институт радиобиологии Национальной академии наук Беларуси, 2017. – С. 106–108.
14. Исследование содержания трития в объектах окружающей среды на территории испытательной площадки «Дегелен» /

- О.Н. Ляхова, С.Н. Лукашенко, М.А. Умаров, А.О. Айдарханов // Вестник НЯЦ РК. – 2007. – Вып. 4. – С. 80–86.
15. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site / A.O. Aidarkhanov, S.N. Lukashenko, O.N. Lyakhova, S.B. Subbotin, Yu.Yu. Yakovenko, S.V. Genova, A.K. Aidarkhanova // Journal of Environmental Radioactivity. – 2013. – V. 124. – P. 163–170.
16. К вопросу о путях миграции трития за пределы бывшей испытательной площадки «Дегелен» / О.Н. Ляхова, Н.В. Ларионова, С.Н. Лукашенко, А.О. Айдарханов, Е.В. Спириин // Радиация и риск. – 2014. – Т. 23. – № 1. – С. 97–103.
17. Паницкий А.В., Лукашенко С.Н., Кадырова Н.Ж. Радионуклиды в организме диких животных семипалатинского испытательного полигона // Ядерная и радиационная физика: Материалы 10-й международной конференции. – Курчатов: НЯЦ РК, 2015. – С. 137–138.
18. Радиоэкологическое состояние территорий, прилегающих к семипалатинскому испытательному полигону / А.О. Айдарханов, С.Н. Лукашенко, М.А. Умаров, Н.В. Ларионова // Ядерная и радиационная физика: Материалы 10-й международной конференции. – Курчатов: РГП НЯЦ РК, 2015. – С. 122–123.
19. Экспериментальное исследование особенностей перехода искусственных радионуклидов в органы и ткани овец в условиях СИП / Ж.А. Байгазинов, А.В. Паницкий, С.М. Лукашенко, С.А. Келлер, С.С. Каратаев, О.Р. Иванова // Актуальные вопросы радиоэкологии Казахстана: монография. Вып. 2: Сборник трудов Института радиационной безопасности и экологии за 2007–2009. – Павлодар: Дом печати, 2010. – С. 355–386.
20. Исследование распределения искусственных радионуклидов по гранулометрическим фракциям почв на условно «фоновых» территориях Семипалатинского испытательного полигона / А.М. Кабыракова, А.Е. Кундузбаева, С.Н. Лукашенко, Н.В. Ларионова, Г.Н. Байсеркенова, А.Т. Меньдубаев // Современная наука: актуальные проблемы теории и практики. – 2016. – № 8. – С. 5–16.
21. Радиоэкологическое состояние «юго-восточной» (район с. Саржал) части территории СИП / Ю.Г. Стрильчук, С.Н. Лукашенко, В.В. Каширский и др. // Актуальные вопросы радиоэкологии Казахстана. Сборник трудов Национального ядерного центра Республики Казахстан за 2011–2012. – Павлодар: Дом печати, 2013. – Т. 1. – Вып. 4. – С. 26–31.
22. Kozhakhonov T.E., Lukashenko S.N., Larionova N.V. Accumulation of artificial radionuclides in agricultural plants in the area used for surface nuclear tests // Journal of Environmental Radioactivity. – 2014. – V. 137. – P. 217–226.
23. Panitskiy A.V., Lukashenko S.N., Kadyrova N.Zh. ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr IN lizards of Semipalatinsk test site // Journal of Environmental Radioactivity. – 2017. – V. 166. – P. 91–96.
24. Studying of tritium content in snowpack of Degelen mountain range / D.V. Turchenko, S.N. Lukashenko, A.O. Aidarkhanov, O.N. Lyakhova // Journal of Environmental Radioactivity. – 2014. – V. 132. – P. 115–120.
25. Long-lived intermediate level waste from Swedish nuclear power plants. Stockholm / M. Elfving, L. Evins, M. Gontier, P. Grahm, P. Mårtensson, S. Tunbrant // Technical Report. – 2014. – 140 p.
26. Results of the EURAMET. RI (II) - S7.Sm-151 Supplementary Comparison (EURAMET Project 1292) / B. Marie-Martine et al. // Metrologia. – 2015. – V. 52. – P. 2–18.
27. Altiztoglou T., Rožkov A. Standardisation of the ¹²⁹I, ¹⁵¹Sm and ^{166m}Ho activity concentration using the CIEMAT/NIST efficiency tracing method // Journal of Applied Radiation and Isotopes. – 2016. – V. 109. – P. 281–285.
28. Радиоэкологическое состояние «северной» части территории Семипалатинского испытательного полигона // Актуальные вопросы радиоэкологии Казахстана / под рук. Лукашенко С.Н. – Павлодар: Дом печати, 2010. – Вып. 1. – 234 с.
29. Андрюшкин И.А., Юдин Ю.А. Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом. URL: http://www.ranipool.ru/images/data/gallery/1_7365_spentfuel.pdf (дата обращения 18.04.2018).
30. Henner P., Hurtevent P., Thiry Y. Soil-to-plant transfer factors of radioactive Ca, Sm and Pd isotopes: critical assessment of the use of analogies to derive best-estimates from existing non-specific data // Journal of Environmental Radioactivity. – 2014. – V. 136. – P. 152–161.
31. Информационный бюллетень Государственного научного учреждения «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны». № 7–8 (13–14). URL: http://sosny.bas-net.by/wp-content/uploads/2012/09/bul_2010_7_8.pdf (дата обращения 22.02.2018).
32. Separation and purification and beta liquid scintillation analysis of ¹⁵¹Sm in Savannah River Site and Hanford Site DOE high level waste / R.A. Dewberry, W.T. Boyce, N.E. Bibler, A.E. Ekechukwu, D.M. Ferrara // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2002. – V. 252. – № 3. – P. 503–513.
33. Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников, В.Г. Прохоров. – М.: Недра, 1990. – 480 с.
34. Справочник химика / Б.П. Никольский, О.Н. Григоров, М.Е. Позин и др. Т. 4. – Л.: Изд-во «Химия» 1967. – 920 с.
35. Тихонов В.Н. Аналитическая химия магния. – М.: Изд-во «Наука», 1973. – 256 с.
36. Вдовенко В.М., Дубасов Ю.В. Аналитическая химия радия. – М.: Изд-во «Наука», 1973. – 192 с.
37. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Изд-во «Наука», 1965. – 261 с.
38. Коренман И.М. Аналитическая химия таллия. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – 170 с.
39. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 357 с.
40. Полуэктов Н.С., Мешкова С.Б., Полуэктова Е.Н. Аналитическая химия лития. – М.: Изд-во «Наука», 1975. – 204 с.
41. Пискарева С.К., Барашков К.М., Ольшанова К.М. Аналитическая химия. – М.: Высшая школа, 1994. – 384 с.

Поступила 11.05.2018 г.

Информация об авторах

Сальменбаев С.Е., начальник группы исследований высокоактивных образцов Института радиационной безопасности и экологии Национального ядерного центра; аспирант кафедры мелиорации земель и экологии Алтайского государственного аграрного университета.

Макарычев С.В., доктор биологических наук, профессор, заведующий кафедрой физики Алтайского государственного аграрного университета.

Степанова А.А., инженер группы исследований высокоактивных образцов Института радиационной безопасности и экологии Национального ядерного центра.

Нургайсинова Н.К., техник группы исследований высокоактивных образцов Института радиационной безопасности и экологии Национального ядерного центра.

UDC 546.442:539.163

EXPERIMENTAL EVALUATION OF THE DEGREE OF SAMARIUM ISOTOPES PURIFICATION FROM ALKALINE AND ALKALINE-EARTH ELEMENTS BY PRECIPITATION OF HYDROXIDES OF POLYVALENT METALS

Sayan E. Salmenbaev^{1,2},
salmenbayev@nnc.kz

Sergey V. Makarychev²,
makarychev1949@mail.ru

Alisa A. Stepanova¹,
alisa2008.84@mail.ru

Nazgul K. Nurgaysinova¹,
nazgul.nurgaysinova14@mail.ru

¹ National Nuclear Center of Kazakhstan,
2, Krasnoarmeyskaya street, Kurchatov, 071100, Kazakhstan.

² Altai State Agrarian University,
98, Krasnoarmeyskiy avenue, Barnaul, 656049, Russia.

The relevance of the research is caused by the need to develop a methodological base for determining ¹⁵¹Sm content in the territory of the former Semipalatinsk test site. At present, there is no information on the levels of content of this radionuclide in the environment. This does not allow estimating the internal exposure doses for population.

The aim of the research is to evaluate the degree of purification of samarium isotopes from alkaline and alkaline-earth elements by precipitation of polyvalent metals' hydroxides as part of the development of a method for determining ¹⁵¹Sm in the soil cover in the territory of former Semipalatinsk test site.

Object of the research is a model solution based on nitric acid and containing the basic elements of the soil matrix and stable isotopes of some natural radionuclides (bismuth, lead and thallium).

Methods. pH of solutions was determined using MARK-901; concentrations of chemical elements were determined using the Agilent 7700x quadrupole mass spectrometer and the iCAP 6300 Duo atomic emission spectrometer.

Results. The authors have proposed the optimal solution pH value for removing the most part of the alkaline and alkaline-earth elements with a sufficiently high yield of samarium. Purification from alkaline elements was on the average of 90 %, from alkaline-earth – 80 %.

Key words:

Macroelements and microelements, samarium-151, precipitation of hydroxides, experimental evaluation of purification degree, coprecipitation.

REFERENCES

1. Wendel C.C., Fifield L.K., Oughton D.H., Lind O.C., Skipperud L., Bartnicki J., Tims S.G., Høibråten S., Salbu B. Long-range tropospheric transport of uranium and plutonium weapons fallout from Semipalatinsk nuclear test site to Norway. *Journal of Environment International*, 2013, vol. 59, pp. 90–102.
2. Tims S.G., Froehlich M.B., Fifield L.K., Wallner A., Cesare M.De. ²³⁶U and ^{239,240}Pu ratios from soils around an Australian nuclear weapons test site. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, vol. 151, pp. 563–567.
3. Pozolotina V.N., Molchanova I.V., Karavaeva E.N., Mikhaylovskaya L.N., Antonova E.V., Karimullina E.M. Up-to-date studies of the terrestrial ecosystems on the territory of the East-Urals radioactive trace. *Issues of radiation safety*, 2007, no. 8, pp. 32–43. In Rus.
4. Gwynn J.P., Nikitin A., Shershakov V., Heldal H.E., Lind B. Main results of the 2012 joint Norwegian-Russian expedition to the dumping sites of the nuclear submarine K-27 and solid radioactive waste in Stepovogo Fjord, Novaya Zemlya. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2016, vol. 151, pp. 417–426.
5. Forkapic S., Vasin J., Bikit I., Mrdija D., Bikit A., Milic S. Correlations between soil characteristics and radioactivity content of Vojvodina soil. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 166, pp. 104–111.
6. Sýkora I., Holý K., Jeřkovský M., Müllerová M., Bulko M., Povinec P. Long-term variations of radionuclides in the Bratislava air. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 166, pp. 27–35.
7. Mietelski J., Nalichowska E., Tomankiewicz E., Brudecki K., Janowski P., Kierepko R. Gamma emitters in atmospheric precipitation in Krakow (Southern Poland) during the years 2005–2015. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 166, pp. 10–16.
8. Mikhailovskaya L.N., Molchanova I.V., Pozolotina V.N., Zhuravlev Yu.N., Timofeeva Ya.O., Burdukovsky M.L. Radioactive contamination of the soil e plant cover at certain locations of Primorsky Krai, Sakhalin Island and Kamchatka Peninsula: Assessment of the Fukushima fallout. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 172, pp. 1–9.
9. Ramzaev V., Barkovsky A., Goncharova Yu., Gromov A., Kaduka M., Romanovich I. Radiocesium fallout in the grasslands on Sakhalin, Kunashir and Shikotan Islands due to Fukushima accident: the radioactive contamination of soil and plants in 2011. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, vol. 118, pp. 128–142.
10. Kaneyasu N., Ohashi H., Suzuki F., Okuda T., Ikemori F., Akata N., Kogure T. Weak size dependence of resuspended radiocesium adsorbed on soil particles collected after the Fukushima nuc-

- lear accident. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 172, pp. 122–129.
11. Grabovskiy V.A., Dzendzelyuk O.S., Kushmir O.S. Temporal and seasonal variations of radiocaesium content in some plants from the western part of Ukrainian Polesye. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, vol. 117, pp. 2–8.
 12. Lyakhova O.N., Lukashenko S.N., Mulgin S.I., Zhdanov S.V. Tritium as an indicator of venues for nuclear tests. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, vol. 124, pp. 13–21.
 13. Larionova N.V., Lukashenko S.N. Issledovanie variativnosti koefitsientov nakopleniya iskusstvennykh radionuklidov rasteniyami v mestakh provedeniya nazemnykh yadernykh ispytany [Investigation of variability of accumulation coefficients of artificial radionuclides by plants in nuclear test sites]. *Radiobiologiya: vyzovy XXI veka: Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii, posvyashchennoy 30-letiyu instituta radiobiologii* [Radiobiology: Challenges of the 21st Century. Proc. of the international scientific conference dedicated to the 30th anniversary of the Institute of Radiobiology]. Gomel, Institute of Radiobiology of the National Academy of Sciences of Belarus Publ., 2017. pp. 106–108.
 14. Lyahova O.N., Lukashenko S.N., Umarov M.A., Ajdarhanov A.O. Investigation of the tritium content in environmental objects at the Degelen test site area. *Bulletin of the NNC RK*, 2007, vol. 4, pp. 80–86. In Rus.
 15. Aidarkhanov A.O., Lukashenko S.N., Lyakhova O.N., Subbotin S.B., Yakovenko Yu.Yu., Genova S.V., Aidarkhanova A.K. Mechanisms for surface contamination of soils and bottom sediments in the Shagan River zone within former Semipalatinsk Nuclear Test Site. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013, vol. 124, pp. 163–170.
 16. Lyakhova O.N., Larionova N.V., Lukashenko S.N., Aydarkhanov A.O., Spirin E.V. On the tritium migration pathways outside the former «Degelen» site. *Radiation and Risk*, 2014, vol. 23, no. 1, pp. 97–103. In Rus.
 17. Panitskiy A.V., Lukashenko S.N., Kadyrova N.Zh. Radionuklidy v organizme dikikh zhivotnykh semipalatinskogo ispytatelnogo poligona [Radionuclides in the wild animals body of the Semipalatinsk test site]. *Yadernaya i radiatsionnaya fizika: Materialy 10-y mezhdunarodnoy konferentsii* [Nuclear and Radiation Physics: Proc. of the 10th International Conference]. Kurchatov, NNC Publ., 2015. pp. 137–138.
 18. Aydarkhanov A.O., Lukashenko S.N., Umarov M.A., Larionova N.V. Radioekologicheskoe sostoyanie territoriy, prilagayushchikh k semipalatinskomu ispytatelnomu poligonu [Radioecological condition of the territories adjacent to the Semipalatinsk test site]. *Yadernaya i radiatsionnaya fizika: Materialy 10-y mezhdunarodnoy konferentsii* [Nuclear and Radiation Physics: Proc. of the 10th International Conference]. Kurchatov, NNC Publ., 2015. pp. 122–123.
 19. Baygazinov Zh.A., Panitskiy A.V., Lukashenko S.M., Keller S.A., Karataev S.S., Ivanova O.R. Experimentalnoe issledovanie osobennostey perekhoda iskusstvennykh radionuklidov v organy i tkani ovets v usloviyakh SIP [Experimental study of peculiarities of transition of artificial radionuclides to the organs and tissues of sheep in the conditions of the STS]. *Aktualnye voprosy radioekologii Kazakhstana: monografiya* [Topical issues of radioecology of Kazakhstan]. Pavlodar, Dom Pechati Publ., 2010. No. 2, pp. 355–386.
 20. Kabdyrakova A.M., Kunduzbaeva A.E., Lukashenko S.N., Larionova N.V., Bayserkenova T.N., Mendubaev A.T. Investigation of artificial radionuclides in particle-size fraction of soils at the conditionally «background contaminated» areas of Semipalatinsk test site. *Modern science: actual problems of theory and practice*, 2016, no 8, pp. 5–16. In Rus.
 21. Strilchuk Yu.G., Lukashenko S.N., Kashirskiy V.V. Radioekologicheskoe sostoyanie «yugo-vostochnoy» (rayon s. Sarzhhal) chasti territorii SIP [Radioecological state of the «southeast» (Sarzhhal village) part of the Semipalatinsk test site]. *Aktualnye voprosy radioekologii Kazakhstana* [Topical issues of radioecology of Kazakhstan]. Pavlodar, Dom Pechati Publ., 2013. Vol. 1, Iss. 4, pp. 26–31.
 22. Kozhakhonov T.E., Lukashenko S.N., Larionova N.V. Accumulation of artificial radionuclides in agricultural plants in the area used for surface nuclear tests. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, vol. 137, pp. 217–226.
 23. Panitskiy A.V., Lukashenko S.N., Kadyrova N.Zh. ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr IN lizards of Semipalatinsk test site. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2017, vol. 166, pp. 91–96.
 24. Turchenko D.V., Lukashenko S.N., Aidarkhanov A.O., Lyakhova O.N. Studying of tritium content in snowpack of Degelen mountain range. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, vol. 132, pp. 115–120.
 25. Elfving M., Evins L., Gontier M., Graham P., Mårtensson P., Tunbrant S. Long-lived intermediate level waste from Swedish nuclear power plants. Stockholm. *Technical Report*, 2014. 140 p.
 26. Marie-Martine B. Results of the EURAMET. RI(II)-S7.Sm-151Supplementary Comparison (EURAMET Project 1292). *Metrologi*, 2015, vol. 52, pp. 2–18.
 27. Altzitzoglou T., Rožkov A. Standardisation of the ¹²⁹I, ¹⁵¹Sm and ^{166m}Ho activity concentration using the CIEMAT/NIST efficiency tracing method. *Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 2016, vol. 109, pp. 281–285.
 28. Radioekologicheskoe sostoyanie «severnoy» chasti territorii Semipalatinskogo ispytatelnogo poligona [Radioecological state of the «northern» part of the Semipalatinsk test site]. *Aktualnye voprosy radioekologii Kazakhstana* [Topical issues of radioecology of Kazakhstan]. Ed. by S.N. Lukashenko. Pavlodar, Dom Pechati Publ., 2010. Iss. 1, 234 p.
 29. Andryushkin I.A., Yudin Yu.A. *Obzor problem obrashcheniya s radioaktivnymi otkhodami i otrabotavshim yadernym toplivom* [Review of problems with radioactive waste management and spent nuclear fuel]. Available at: http://www.ranipool.ru/images/data/gallery/1_7365_spentfuel.pdf (accessed 18 April 2018).
 30. Henner P., Hurtevent P., Thiry Y. Soil-to-plant transfer factors of radioactive Ca, Sm and Pd isotopes: critical assessment of the use of analogies to derive best-estimates from existing non-specific data. *Journal of Environmental Radioactivity*, 2014, vol. 136, pp. 152–161.
 31. *Informatsionny byulleten Gosudarstvennogo nauchnogo uchrezhdeniya «Obedinenny institute energeticheskikh i yadernykh issledovaniy – Sosny»* [Information Bulletin of the State Scientific Institution «Joint Institute for Energy and Nuclear Research – Sosny»]. No. 7–8 (13–14). Available at: http://sosny.basnet.by/wp-content/uploads/2012/09/bul_2010_7_8.pdf (accessed 22 February 2018).
 32. Dewberry R.A., Boyce W.T., Bibler N.E., Ekechukwu A.E., Ferrara D.M. Separation and purification and beta liquid scintillation analysis of ¹⁵¹Sm in Savannah River Site and Hanford Site DOE high level waste. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2002, vol. 252, no. 3, pp. 503–513.
 33. Vojtkevich G.V., Kokin A.V., Miroshnikov A.E., Prokhorov V.G. *Spravochnik po geokhimi* [Handbook of Geochemistry]. Moscow, Nedra Publ., 1990. 480 p.
 34. Nikolskiy B.P., Grigorov O.N., Pozin M.E. *Spravochnik khimika* [Chemical Handbook]. Leningrad, Khimiya Publ., 1967. Vol. 4, 920 p.
 35. Tikhonov V.N. *Analiticheskaya khimiya magniya* [Analytical Chemistry of Magnesium]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 256 p.
 36. Vdovenko V.M., Dubasov Yu.V. *Analiticheskaya khimiya radiya* [Analytical chemistry of radium]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 192 p.
 37. Pyatnitskiy I.V. *Analiticheskaya khimiya kobalta* [Analytical chemistry of cobalt]. Moscow, Nauka Publ., 1965. 261 p.

38. Korenman I.M. *Analiticheskaya khimiya talliya* [Analytical chemistry of thallium]. Moscow, AN SSSR Press, 1960. 170 p.
39. Polyanskiy N.G. *Analiticheskaya khimiya elementov. Svinets* [Analytical chemistry of elements. Lead]. Moscow, Nauka Publ., 1986. 357 p.
40. Poluektov N.S., Meshkova S.B., Poluektova E.N. *Analiticheskaya khimiya litiya* [Analytical chemistry of lithium]. Moscow, Nauka Publ., 1975. 204 p.
41. Piskareva S.K., Barashkov K.M., Olshanova K.M. *Analiticheskaya khimiya* [Analytical chemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1994. 384 p.

Received: 11 May 2018.

Information about the authors

Sayan E. Salmenbaev, team lead for High Active Sample Research, National Nuclear Center of Kazakhstan; post-graduate of the Altai State Agrarian University.

Sergey V. Makarychev, Dr. Sc., professor, Altai State Agrarian University.

Alisa A. Stepanova, engineer of the High Active Sample Research Team, National Nuclear Center of Kazakhstan.

Nazgul K. Nurgaysinova, technician of the High Active Sample Research Team, National Nuclear Center of Kazakhstan.