УДК 504.064.3

МОНИТОРИНГ СОДЕРЖАНИЯ ^{85}Kr В АТМОСФЕРЕ ПО ПРОБАМ КРИПТОНА, ОТОБРАННЫМ В НОРИЛЬСКЕ

¹Епифанова И.Э., ²Иванов В.Н., ²Тертышник Э.Г., ²Епифанов А.О., ²Сахибгареев Д.Г.

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии»,
Обнинск, e-mail: epifan.obninsk@gmail.com;

²ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун» Росгидромета РФ,
Обнинск, e-mail: epifanov@rpatyphoon.ru

Приведено описание метода определения содержания ^{85}Kr в приземном слое атмосферы с помощью гамма-спектрометрии образцов технического криптона, отобранных с использованием промышленных воздуходелительных установок. Даны результаты измерений содержания ^{85}Kr в некоторых пунктах территории Российской Федерации. Отмечены преимущества метода, приведенного в данной работе, при проведении мониторинга базового (фонового) уровня активности ^{85}Kr в атмосфере по сравнению с методами, используемыми специалистами в Западной Европе: отбор проб воздуха с применением промышленных воздуходелительных установок обеспечивает более высокий, а следовательно, более представительный объем получаемых проб. Кроме того, при большом объеме проб исследователи получают возможность использования гамма-анализа, который характеризуется большей избирательностью и стабильностью, чем бета-счёт в методах зарубежных специалистов. Отмечено, что базовый уровень активности ^{85}Kr в атмосферном воздухе изменяется очень медленно. Поэтому достоверное определение превышения этого базового уровня может быть использовано для установления факта недекларированной переработки отработанного ядерного топлива с целью извлечения из него плутония. В работе поднимается проблема целесообразности возобновления регулярных наблюдений за содержанием радиоактивного криптона в атмосфере над территорией РФ.

Ключевые слова: криптон-85, мониторинг атмосферного воздуха, промышленные воздуходелительные установки, гамма-спектрометрия, Норильск

MONITORING OF ^{85}Kr 'S CONTENT IN ATMOSPHERE BY CRYPTON SAMPLES FROM NORILSK

¹Epifanova I.E., ²Ivanov V.N., ²Tertyshnik E.G., ²Epifanov A.O., ²Sakhibgareev D.G.

¹Russian Institute of Radiology and Agroecology, Obninsk, e-mail: epifan.obninsk@gmail.com;

²Research and Production Association «Typhoon» of Roshydromet RF, Obninsk,
e-mail: epifanov@rpatyphoon.ru

The method for determining the ^{85}Kr content in the atmospheric surface layer by gamma-spectrometry of commercial crypton samples taken from industrial air separation plants is described. Measuring results of ^{85}Kr content in atmospheric air samples taken within several points of the territory Russia are presented. It is shown that described in this paper method has advantages in comparison with others which West Europe specialists using – by air separation plant there is the possibility to achieve samples of higher volume, and, consequently, more representative selected samples then by laboratory methods. Alongside this under conditions of higher volume samples there is possibility for researches to apply gamma-spectrometry methods which characterized by more selectivity and stability than beta count in foreign specialists methods. It is noted that the basic level of ^{85}Kr activity in atmospheric air changes very slowly. Therefore firmly reliable determination exceedance this level may indicate an unreported processing of spent nuclear fuel (SNF) with aim to extract plutonium. The problem of the requirement for resumption of regular observations for radioactive Kr content in atmospheric air across the RF territory is also noted in this article.

Keywords: crypton-85, atmospheric air's monitoring, industrial air separation plants, gamma-spectrometry, Norilsk

Газообразный долгоживущий продукт деления ^{85}Kr (период полураспада 10,739 лет) вносит существенный вклад в радиоактивное загрязнение атмосферы планеты [1, 2]. Теоретические расчёты рассеяния ^{85}Kr в атмосфере с использованием моделей глобальной диффузии позволяют построить широтный ход средней концентрации ^{85}Kr в приземном слое атмосферы для источника с постоянной мощностью выброса (1 Ки/год), расположенного в широтном поясе 30–50° с.ш. [3–5]. При расчёте глобального запаса произведение объёма ат-

мосферы на среднегодовое содержание ^{85}Kr в умеренных широтах северного полушария необходимо умножить на коэффициент 0,8, учитывающий неравномерность распределения ^{85}Kr между полушариями [1]. Пренебрегая ^{85}Kr , который содержится в мировом океане, с учетом, что общий объём атмосферы равен $4 \cdot 10^{18} \text{ м}^3$ (при нормальной температуре и давлении), можно оценить, что удельной объёмной активности ^{85}Kr 1 Бк/м³ воздуха, зафиксированной в умеренных широтах северного полушария, соответствует глобальный запас $3,2 \cdot 10^{18}$ Бк

(86 МКи). В настоящее время пополнение атмосферного резервуара ^{85}Kr происходит за счёт техногенного воздействия предприятий атомной отрасли (комбинатов по переработке отработавшего ядерного топлива, в меньшей степени – от выбросов атомных электростанций) [4, 6].

Задачи определения содержания ^{85}Kr в атмосферном воздухе и наблюдения его динамики являются важной составляющей радиологического мониторинга окружающей среды. Данная работа представляет интерес для специалистов, занимающихся проблемами мониторинга приземного слоя атмосферы: в ней изложен опыт работ по оценке глобального (базового) уровня загрязнения атмосферы ^{85}Kr с применением промышленных воздухоразделительных установок для получения образцов технического криптона при проведении радиологического мониторинга.

Особенности использования лабораторных портативных и промышленных установок при подготовке проб воздуха

Исследования по определению содержания ^{85}Kr , выполненные специалистами Германии, Швейцарии и Японии с применением лабораторных портативных установок для извлечения криптона из воздуха, приведены в [7, 8]. В этих установках используется пропускание воздуха через ловушку с активированным углем или силикагелем, охлаждаемому жидким азотом, с последующей фракционированной десорбцией и разделением фракций воздуха методом газовой хроматографии. Объём пробы воздуха, из которой извлекается криптон (ксенон), составляет 10 м^3 [8]. Поскольку в 1 м^3 воздуха содержится $1,14\text{ см}^3$ криптона, объём выделенной пробы криптона с учётом неполного извлечения составляет всего несколько см^3 (при нормальной температуре и давлении). Активность ^{85}Kr в пробе определяется с помощью низкофоновой радиометрической аппаратуры с использованием бета-счетчиков. В [8] приведены результаты еженедельных определений содержания ^{85}Kr во Фрайбурге (Freiburg, FRG) и в обсерватории Юнгфрауйох (Jungfrau-joch), расположенной в горах Швейцарии. Наблюдается большой разброс результатов, обусловленный как малым объёмом проб криптона, выделяемых лабораторной установкой из атмосферного воздуха, так и близостью пунктов отбора к предприятиям по регенерации ядерного топлива.

Определение активности ^{85}Kr в атмосфере с использованием лабораторных установок имеет ряд преимуществ. С их помощью детектируются выбросы радиоактивных изотопов ксенона и криптона при подземных испытаниях ядерного оружия.

Такие установки можно разместить вблизи границ государств, которые подозреваются в нарушении Договора о нераспространении ядерного оружия, для обнаружения превышения объёмной активности ^{85}Kr над уровнем глобальной активности (базовый уровень) этого радионуклида – такое превышение однозначно свидетельствует об операциях с облучённым ядерным топливом, направленных на получение оружейного плутония [9, 10].

Но для мониторинга глобального (базового) уровня загрязнения атмосферы ^{85}Kr , по мнению авторов данной работы, целесообразнее измерение активности в образцах криптоноксеноновой смеси, выделяемых из атмосферы с помощью промышленных воздухоразделительных установок. Поскольку отбор проб криптоноксеноновой смеси производится из стандартного баллона объёмом 40 л при давлении в нём 60 кг/см^2 , объём криптона в баллоне составляет $2,20\text{--}2,3\text{ м}^3$ (в зависимости от содержания в смеси ксенона), и этот объём криптона выделен из $1,97\cdot 10^6\text{ м}^3$ воздуха. Из чего следует, что пробы криптоноксеноновой смеси более чем в $2\cdot 10^5$ раз представительнее, чем пробы, отбираемые с помощью лабораторных установок, которые извлекают криптон из 10 м^3 воздуха с эффективностью менее 80%. Кроме того, пробы большой массы (объёма) позволяют использовать для измерений активности ^{85}Kr гамма-спектрометрию, которая по сравнению с методами измерения бета-активности характеризуется существенно большей избирательностью и стабильностью. Гамма-спектрометрия даёт возможность зарегистрировать в пробе присутствие радиоактивных изотопов ксенона ($^{131\text{m}}\text{Xe}$, $^{133\text{m}}\text{Xe}$ и ^{135}Xe). Эти радионуклиды поступают в атмосферу при ядерных взрывах и авариях на ядерных установках. Если воздушные массы, переносимые радиоактивные изотопы ксенона, проходят через точку отбора пробы, то гамма-излучение радиоксенона будет зарегистрировано.

Материалы и методы исследования

Для измерения проб технического криптона по гамма-излучению был изготовлен баллон измерительный, конструкция которого приведена на рис. 1. Нижняя часть стандартного газового баллона объёмом 2 л , предназначенного для заполнения газом до давления 150 кг/см^2 , была срезана и взамен её приварен стальной колпак (внутренний диаметр 71 мм). Толщина торцевой стенки колпака, через которую основная часть гамма-излучения попадает на детектор – 3 мм . Ослабление потока гамма-квантов ^{85}Kr с энергией 514 кэВ поглотителем из железа толщиной $0,3\text{ см}$ не превышает 20 %.

Рис. 1. Конструкция баллона измерительного для гамма-спектрометрии проб технического криптона

На рис. 2 показано размещение баллона измерительного (3) относительно детектора (4) внутри защитной камеры (2) из свинца. Крышка защитной камеры (1) раздвигается, чтобы установить баллон с измеряемой пробой внутрь камеры. Вес баллона измерительного с пробой криптона воспринимается полиэтиленовой втулкой (5). Холодпровод (6), погружённый в сосуд Дьюара с жидким азотом (на рисунке не показан), служит для охлаждения полупроводникового детектора до рабочей температуры. Используются детектор из сверхчистого германия марки Gem-30185 фирмы «EG&G Ortec» (США) и защитная камера из свинца с толщиной стенок 10 см той же фирмы.

Рис. 2. Размещение баллона измерительного с пробой относительно детектора:

1 – крышка защитной камеры; 2 – защитная камера; 3 – баллон с пробой криптона; 4 – детектор полупроводниковый; 5 – втулка полиэтиленовая; 6 – холодпровод детектора

Пробы криптоксеноновой смеси доставляются в лабораторию в транспортных малолиitraжных баллонах, снабжённых мембранным вентилем марки KB-1М, ёмкость баллонов 0,7 или 1,3 л. Перед заполнением измерительный баллон вакуумируется и часть смеси переводится в измерительный баллон, создавая давление 5–7 кг/см². Измерительный баллон с пробой выдерживается в течение суток, чтобы температура газа уравнилась с температурой помещения лаборатории, и с помощью образцового манометра марки МО160 кл. 0,4% измеряется равновесное давление криптоксеноновой смеси в измерительном баллоне. Результаты измерения регистрируются в рабочем журнале; регистрируется также температура в лаборатории, атмосферное давление и дата измерения. Далее измерительный баллон с пробой размещается в защитной камере, как показано на рис. 2, и выполняется измерение. На рис.3 приведён фрагмент аппаратного спектра, зарегистрированного при измерении пробы криптоксеноновой смеси. Проба выделена воздухоразделительной установкой Новолипецкого металлургического комбината в период 01.09–10.09.2014 г.; содержание криптона в смеси 0,9079. Время измерения 4880 с, давление смеси в измерительном баллоне 5,74 кг/см². Скорость счёта импульсов в пике, соответствующем энергии 514 кэВ – 0,39 имп/с.

Объёмная активность ⁸⁵Kr в измеряемой пробе на дату измерения a_c (Бк/см³, при нормальной температуре и давлении (НТД)) рассчитывается по формуле

$$a_c = (n \cdot T \cdot P_0) / \left(\epsilon \cdot \dot{\eta} \cdot T_0 \cdot P \cdot V \right), \quad (1)$$

где n – скорость счёта импульсов в пике, соответствующем энергии 514 кэВ, имп/с;
 T – температура помещения в момент измерения давления, °К;

P_0 – стандартное давление, 760 мм рт. ст.;

ϵ – эффективность регистрации гамма-квантов ⁸⁵Kr от смеси в баллоне, имп/квант;

$\dot{\eta}$ – квантовый выход излучения ⁸⁵K с энергией 514 кэВ, 0,00434 квантов/распад;

T_0 – стандартная температура, 273 °К;

V – объём измерительного баллона, 1064 см³;

P – абсолютное давление смеси в измерительном баллоне, мм рт. ст.

Для расчёта содержания ⁸⁵K в воздухе используется соотношение (2) (с учётом, что в 1 м³ воздуха при нормальных температуре и давлении (НТД) содержится 1,14 см криптона):

$$a_B = 1,14 \cdot a_c \cdot e^{\lambda \cdot t} / D_{KR}, \quad (2)$$

где a_B – содержание ⁸⁵K в атмосферном воздухе при НТД, Бк/м³;

a_c – содержание ^{85}Kr в измеряемой криптоноксеноновой смеси при НТД, Бк/см³;
 λ – постоянная распада ^{85}Kr , 0,00017672 дней⁻¹;
 t – интервал между датой отбора пробы и датой измерения, дней;
 D_{KR} – содержание криптона в измеряемой пробе криптоноксеноновой смеси.

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты определения содержания ^{85}Kr в приземном слое воздуха над территорией России, полученные путём гамма-анализа проб криптоноксеноновых смесей, представлены в таблице. Пробы отбирались в период 2013–2015 гг. с использованием воздухо-разделительных установок, расположенных в Липецке, Магнитогорске, Нижнем Тагиле и Норильске. Видно, что разброс результатов, полученных по пробам из Норильска, существенно меньше разброса результатов, полученных по пробам из умеренных широт, и не превышает 5%. Это обусловлено тем,

что Норильск расположен за пределами широтного пояса размещения источников поступления ^{85}Kr в атмосферу (предприятий по переработке ОЯТ). Многолетние ежемесячные измерения проб технического криптона, выполненные в ИЭМ (в настоящее время – ФГБУ «Научно-производственное объединение «Тайфун») с помощью сцинтилляционного бета-счётчика, показали, что отличие результатов отдельных измерений от среднегодовых значений достигало 15% [11].

Приведенные в данной работе результаты измерений содержания ^{85}Kr в атмосферном воздухе на 10÷15% ниже результатов, полученных в Западной Европе [8, 9]. Это может быть обусловлено близостью европейских пунктов наблюдения к источникам поступления ^{85}Kr в атмосферу. Другая возможная причина рассогласования данных – различие калибровок аппаратуры (использование разных образцовых радиоактивных смесей газов для калибровки по эффективности регистрации).

Рис. 3. Фрагмент аппаратного спектра, полученного при измерении пробы технического криптона из Липецка. Пик в 1302 канале соответствует энергии 514 кэВ

Содержание ^{85}Kr в приземном слое воздуха над территорией России по результатам гамма-анализа проб криптоноксеноновой смеси

Дата отбора	Содержание криптона-85, Бк/м ³ сухого воздуха при 0°C и 760 мм рт.ст. *)			
	Липецк, 52°35'с.ш.	Магнитогорск, 53°22'с.ш.	Нижний Тагил, 57°55'с.ш.	Норильск, 69°21'с.ш.
Июнь 2013	–	–	1,28	–
Сентябрь 2014	1,37	1,45	–	1,27
Декабрь 2014	–	–	–	1,3
Январь 2015	1,25	–	–	–
Февраль 2015	–	–	–	1,31
Май 2015	–	–	–	1,34
Июль 2015	–	1,29	–	1,35

Рис. 4. Результаты определения содержания ^{85}Kr в приземном слое атмосферы над территорией России методом гамма-спектрометрии проб технического криптона: Δ – пробы, отобранные в умеренных широтах; $\times$ – пробы, отобранные в Норильске (за полярным кругом)

В последние десятилетия отмечается отсутствие роста содержания радиокриптона в атмосфере. Это свидетельствует, что поступление ^{85}Kr компенсирует уменьшение его активности за счёт радиоактивного распада [12]:

$$N_{\text{РАВН}} = a_0/(\lambda \cdot t), \quad (3)$$

где $N_{\text{РАВН}}$ – запас ^{85}Kr в атмосфере при выходе содержания на плато, Бк;
 a_0 – ежегодное поступление (равновесная инжекция) ^{85}Kr в атмосферу, Бк/год;
 λ – постоянная распада ^{85}Kr , $0,06455 \text{ год}^{-1}$.

Выражение (3) описывает также изменение активности ^{85}Kr в атмосфере. Считается, что удельной объёмной активности ^{85}Kr 1 Бк/м^3 воздуха, зафиксированной в умеренных широтах северного полушария, соответствует глобальный запас $3,2 \cdot 10^{18} \text{ Бк}$ (86 МКи) [1]. Следовательно, при равновесной концентрации ^{85}Kr $1,3 \text{ Бк/м}^3$ воздуха (рис. 4) его глобальный запас оценивается как $4,16 \cdot 10^{18} \text{ Бк}$, а равновесная инжекция этого радионуклида в атмосферу составляет примерно $0,3 \cdot 10^{18} \text{ Бк/год}$.

Заключение

Мониторинг активности ^{85}Kr в приземном слое атмосферы по пробам криптоносеновой смеси, которые отбираются от воздуходелительных предприятий, размещённых в высоких широтах, и измеряются методом гамма-спектрометрии, позволяет контролировать глобальный базовый уровень загрязнения атмосферы ^{85}Kr с высокой точностью при малых затратах.

Обнаружение реального превышения объёмной активности ^{85}Kr на контролируемых территориях над базовым уровнем

поможет обнаружить недекларированную переработку облучённого ядерного топлива с целью извлечения из него оружейного плутония.

В середине 2015 г. содержание ^{85}Kr в атмосфере северного полушария составляло $1,3 \text{ Бк/м}^3$ воздуха (при давлении 760 мм рт.ст. и температуре 0°C), а глобальный запас этого радионуклида – $4,16 \cdot 10^{18} \text{ Бк}$ при его равновесной инжекции в атмосферу примерно $0,3 \cdot 10^{18} \text{ Бк/год}$.

В настоящее время регулярный мониторинг содержания ^{85}Kr в атмосфере над территорией России не ведётся. На наш взгляд, целесообразно возобновить регулярные наблюдения за содержанием радиокриптона над территорией РФ.

Авторы благодарят Д.Э. Гусева и М.Ю. Савинова за помощь при получении проб технического криптона.

Список литературы

1. Криптон-85 в атмосфере. Накопление, биологическое значение и способы контроля: Пер. с англ. Под ред. Ю.В. Сивинцева. М.: Атомиздат, 1978. 64 с.
2. Хвостова М.С. Экологические проблемы эксплуатации плавучей атомной тепловых электростанции в Арктическом регионе // Российская Арктика. 2018. № 1. С. 10–27.
3. Gilbert J. Ferber, Jerome L. Heffter, Alfred W. Klement Jr. Meteorological Dispersion of Released Radioactivity. CRC Press: Handbook of Environmental Radiation, 1982. 487 p. [Electronic resource]. URL: https://books.google.ru/books?id=JTWoDwAAQBAJ&pg=PT62&lpg=PT62&dq=Ferber+G.J.&source=bl&ots=21ZhMB3XO_&sig=ACfU3U3taJLvbYJ4UJ6giJV6gWX-7tEvlA&hl=ru&sa=X&ved=2ahUKewiH39f8xaLkAhVQllsKHfWwAnMQ6AEwA3oECAoQAQ#v=onepage&q=Ferber%20G.J.&f=false (date of access: 27.08.2019).
4. Гудков А.Н., Иванов В.И., Кароль И.Л., Колобашкин В.М., Лейпунский О.И., Некрасов В.И., Новичков В.П., Сербулов Ю.А., Ушакова Н.П. Широтное распределение криптона-85 в приземном слое атмосферы (по результатам экспедиции на НИС «Академик Курчатов») // Загрязнение ат-

мосферы продуктами деления: материалы к семинару. Вильнюс: Институт физики и математики АН Литовской ССР, 1976. С. 3–15. [Электронный ресурс]. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/10/420/10420782.pdf (дата обращения: 27.08.2019).

5. Connan O., Smith K., Organo C., Solier L., Maro D., Herbert D. Comparison of RIMPUFF, HYSPLIT, ADMS atmospheric dispersion model outputs, using emergency response procedures, with Kr-85 measurements made in the vicinity of nuclear reprocessing plant. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2013. vol. 124. P. 266–277.

6. Переволоцкая Т.В., Переволоцкий А.Н. Оценка объемной активности и мощности поглощенной дозы внешнего гамма-излучения от штатных выбросов радиоизотопов инертных газов Белорусской атомной электростанции // *Радиация и риск*. 2014. № 3 (23). С. 89–99.

7. Momoshima N., Inoue F., Sugihara S. et al. An improved method for ^{85}Kr analysis by liquid scintillation counting and its application to atmospheric ^{85}Kr determination. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2010. vol. 101. P. 615–621.

8. Schlosser C., Konrad M., Schmid S. ^{85}Kr Activity Determination in Tropospheric Air. Project of International

Foundation HFSJG. Activity Report 2018. P. 45–46. [Electronic resource]. URL: https://www.hfsjg.ch/wordpress/reports/2018/118_BfS_Schlosser_cf-ml.pdf (date of access: 27.08.2019).

9. Schlosser C., Klingberg F. Krypton-85 Monitoring at BfS in Germany and Possible Applications for Safeguards. International Safeguards Symposium IAEA CN-220, Vienna, Austria 20–24 Oct. 2014. [Electronic resource]. URL: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:46066220 (date of access: 27.08.2019).

10. Цветкова Т.В., Железняк Г.С., Пронько В.В., Суровенный В.Г., Суятин Б.Д., Невинский И.О. Измерение ^{85}Kr для контроля окружающей среды как средство обеспечения ядерной безопасности // *Математические методы и информационно-технические средства: материалы X Всероссийской научно-практической конференции*. Краснодар: Краснодарский университет МВД, 2014. С. 343–346.

11. Тертышник Э.Г., Корсаков А.Т. Темпы накопления ^{85}Kr в атмосфере // *Атомная энергия*. 1990. № 4. Т. 68. С. 267–271.

12. Корсаков А.Т., Тертышник Э.Г. Криптон-85 в атмосфере // *АНРИ*. 2013. № 4. Т. 75. С. 19–27.