

МОНИТОРИНГ ^{32}P , ^{33}P , ^7Be В АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЯХ СЕВАСТОПОЛЬСКОГО РЕГИОНА

И. И. Довгий^{1,2}, Д. А. Кременчуцкий¹, В. Ю. Проскурнин³

¹ Морской гидрофизический институт РАН, Севастополь, РФ, dovhyi.illarion@yandex.ru

² Севастопольский государственный университет, Севастополь, РФ

³ Институт морских биологических исследований им. А. О. Ковалевского РАН, Севастополь, РФ

Мониторинг ^7Be в различных природных объектах проводится в Морском гидрофизическом институте уже более 5 лет, в то время как мониторинг ^{32}P , ^{33}P является новым направлением. В данной работе приводятся первые результаты ежемесячного мониторинга активности ^{32}P и ^{33}P в атмосферных выпадениях Севастопольского региона и проводится их сопоставление с данными по ^7Be .

Ключевые слова: ^{32}P , ^{33}P , ^7Be , космогенные радионуклиды, атмосферные выпадения

Фосфор-32 (^{32}P) ($T_{1/2} = 25,3$ дня), фосфор-33 (^{33}P) ($T_{1/2} = 14,3$ дня) и бериллий-7 (^7Be) ($T_{1/2} = 53,3$ дня) – это короткоживущие радионуклиды космогенного происхождения. Космогенные радионуклиды являются удобными трассерами, позволяющие проводить изучение ряда процессов в окружающей среде на различных временных масштабах [1, 2]. В морской среде ^{32}P и ^{33}P используется, в частности, для изучения биогеохимического цикла фосфора, исследований в эвфотической и прибрежной зонах, а ^7Be наиболее широко используется для оценки коэффициента вертикальной турбулентной диффузии, скоростей апвеллинга и времени седиментации взвеси [3, 4]. Основным источником поступления рассматриваемых радионуклидов в морскую среду выступает поток с влажными атмосферными выпадениями. В этой работе мы сообщаем результаты первых определений потоков ^{32}P и ^{33}P с влажными атмосферными выпадениями на подстилающую поверхность в Севастопольском регионе и проводим сопоставление полученных величин с данными наблюдений потока ^7Be .

Материал и методы. Пробы дождевых осадков отбирались открытым способом с крыши здания ФГБУН МГИ в эмалированные кюветы площадью $0,64 \text{ м}^2$, расположенные на высоте 1,5 метра относительно уровня подстилающей поверхности. Кюветы были соединены с пластиковыми емкостями объемом 50 л, чтобы минимизировать потери в результате испарения проб. После выпадения осадков пробы консервировались путем подкисления раствором соляной кислоты до $\text{pH} < 2$. Использовались реактивы квалификации ч.д.а.

За основу метода выделения ^{32}P , ^{33}P в пробах атмосферных выпадений был взят метод, предложенный К. Benitez-Nelson [5] и развивавшийся в работах [6, 7]. Для выполнения отдельных стадий методики (осаждение гидроксида железа(+3) $\text{Fe}(\text{OH})_3$, фосфомолибдата аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, фосфата аммония-магния $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), использовались прописи, представленные в руководстве по аналитической химии Шарло Г. [8].

Подкисленные пробы дождевой воды фильтруют через фильтр синяя лента, добавляют 100 мг $\text{Fe}(\text{+3})$ в виде раствора хлорида железа(+3) FeCl_3 , 6 мг P в виде раствора дигидрофосфата калия KH_2PO_4 , до достижения равновесия пробу выдерживают 4–6 ч.

Далее ^{32}P , ^{33}P концентрируют соосаждением на коллаторе $\text{Fe}(\text{OH})_3$. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ осаждали из горячей пробы 6 М аммиаком. Осадок $\text{Fe}(\text{OH})_3$ выдерживают 1 сутки, от-

деляют декантацией, растворяют в концентрированной HNO_3 , добавляют аммиак и осаждают фосфомолибдат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 15%-ным молибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$. Осадок $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ промывают 0,1 М HNO_3 , растворяют в концентрированном аммиаке. Далее проводят переосаждение $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с последующим растворением в концентрированном аммиаке и доведением pH раствора до 7 концентрированной HCl . Из полученного раствора магnezальной жидкостью при охлаждении на ледяной бане осаждают фосфат аммония-магния $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, который растворяют в концентрированной HCl и пропускают через катионит КУ-2. Элюат упаривают досуха, корректируют объем, нейтрализуют аммиаком, при необходимости фильтруют до конечного объема 3 мл. 50 мкл пробы отбирается для анализа химического выхода по классической методике получения синего фосфомолибденового комплекса.

Подготовленную пробу смешивают с 15 мл сцинтилляционного коктейля и проводят измерения активности во всем измеряемом диапазоне не менее 300 мин.

Масса фосфора в пробе:

$$m(P) = \frac{c(P) \cdot M(P) \cdot V}{\varphi}, \quad (1)$$

где $c(P)$ – концентрация фосфора, найденная по классической методике получения синего фосфомолибденового комплекса (мкмоль/л); $M(P)$ – молярная масса фосфора 31 г/моль; V – объем колбы для разведения аликвоты (л); φ – доля пробы, взятая для анализа стабильного фосфора.

Химический выход рассчитывается по формуле:

$$\eta = \frac{m(P) \cdot 100\%}{m_0(P)}, \quad (2)$$

где $m_0(P)$ – масса внесенного стабильного фосфора 6 мг/л.

Объемная активность ^{33}P (dpm/l) рассчитывается по формуле:

$$A(33P) = \frac{(R_{150-450} - R_{ph150-450})}{[\eta \cdot (1 - \varphi) \exp(-\lambda(33P) \cdot t) \cdot V]}, \quad (3)$$

где $R_{150-450}$ – скорость счета по каналам 150-450; $R_{ph150-450}$ – скорость счета фона по каналам 150-450; η – химический выход; $(1 - \varphi)$ – доля пробы, взятая на ЖСС; t – время, прошедшее с пробоотбора до измерения; $\lambda(^{33}\text{P}) = \ln 2 / T_{1/2} = \ln 2 / 25,3 = 0,0274 \text{ сут}^{-1}$ – константа распада ^{33}P ; V – объем пробы (л).

Объемная активность ^{32}P (dpm/l) рассчитывается по формуле:

$$A(32P) = \frac{(R_{450-800} - R_{ph450-800})}{[\eta \cdot (1 - \varphi) \exp(-\lambda(32P) \cdot t) \cdot V]}, \quad (4)$$

где $R_{450-800}$ – скорость счета по каналам 450-800; $R_{ph450-800}$ – скорость счета фона по каналам 450-800; η – химический выход; φ – доля пробы, взятая на ЖСС; t – время, прошедшее с пробоотбора до измерения; $\lambda(^{32}\text{P}) = \ln 2 / T_{1/2} = \ln 2 / 14,3 = 0,04847 \text{ сут}^{-1}$ – константа распада ^{32}P ; V – объем пробы (л).

Преконцентрирование ^7Be в пробах осадков проводилось путем их последовательного пропускания через две колонки с сильноокислым катионитом (Dowex HSR S/S). Определение эффективности сорбции ^7Be катионитом определялось по распределению активности радионуклида между колонками со смолой. Измерения активности ^7Be проводились на гамма-спектрометре со сцинтилляционным детектором NaI (TI) (63*63 мм, разрешение 7 % по пику ^{137}Cs). Погрешность измерений – 15 %.

Результаты и обсуждение. По результатам измерений концентрация ^{33}P в осадках варьировалась в интервале от 1,5 до 2,4 дпм/л (среднее $1,8 \pm 0,1$ дпм/л), концентрация ^{32}P от 1,6 до 2,4 дпм/л (среднее $2 \pm 0,1$ дпм/л), концентрация ^7Be от 170 до 257 дпм/л (среднее 215 ± 26 дпм/л). Поток ^{33}P с влажными атмосферными выпадениями варьировался от 4,8 до 38,0 дпм/м² (среднее $11,8 \pm 0,8$ дпм/м²), поток ^{32}P от 6,3 до 37,8 дпм/м² (среднее $12,2 \pm 0,9$ дпм/м²), поток ^7Be от 716 до 4013 дпм/м² (среднее 2180 ± 242 дпм/м²) (табл 1, рис. 1). Величина отношения потоков $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ варьировалась в интервале от 0,7 до 1 (среднее 0,9).

Табл. 1 Результаты измерений

Дата сбора	Количество осадков, мм	Наименование радионуклида	Поток, дпм/м ²	Концентрация дпм/л
27.02.2016	3,3	^{32}P	6,3 $\pm$ 0,4	1,9 $\pm$ 0,1
		^{33}P	4,8 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,1
		^7Be	716 $\pm$ 107	218 $\pm$ 33
24.03.2016	10,6	^{32}P	16,6 $\pm$ 1,0	1,6 $\pm$ 0,1
		^{33}P	15,8 $\pm$ 1,0	1,5 $\pm$ 0,1
		^7Be	1809 $\pm$ 217	170 $\pm$ 20
27.04.2016	15,6	^{32}P	37,8 $\pm$ 1,2	2,4 $\pm$ 0,1
		^{33}P	38,0 $\pm$ 1,0	2,4 $\pm$ 0,1
		^7Be	4013 $\pm$ 401	257 $\pm$ 26

Согласно полученным данным, временная изменчивость потока этих радионуклидов имеет схожий характер, что свидетельствует о подобии механизма вымывания их из атмосферы влажными выпадениями. Различия в абсолютных величинах потока, по-видимому, обусловлены различиями в величинах концентрации этих радионуклидов в приземном слое атмосферы. Так, согласно результатам, представленным в [9, 10], концентрация ^7Be в приземной атмосфере г. Вильнюса на 2 порядка выше приземной концентрации ^{32}P и ^{33}P . В работе [4] также отмечается, что величина приземной концентрации ^{32}P выше концентрации ^{33}P на 10–100%. Это обуславливает то, что величина отношения потоков $^{33}\text{P}/^{32}\text{P}$ меньше или близка к единице.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными наблюдений, представленными в [4–7].

Выводы. Впервые проведен совместный мониторинг объемной активности космогенных радионуклидов ^{32}P , ^{33}P и ^7Be в атмосферных выпадениях Севастопольского региона. Согласно полученным результатам, за исследуемый период средние величины потоков радионуклидов с влажными атмосферными выпадениями следующие: ^{32}P $12,2 \pm 0,9$ дпм/м², ^{33}P $11,8 \pm 0,8$ дпм/м² и ^7Be 2180 ± 242 дпм/м². Показано, что рассматриваемые радионуклиды имеют подобную временную изменчивость поступления на подстилающую поверхность. Различия в абсолютных величинах потоков этих радионуклидов обусловлены различиями в их концентрации в приземной атмосфере.

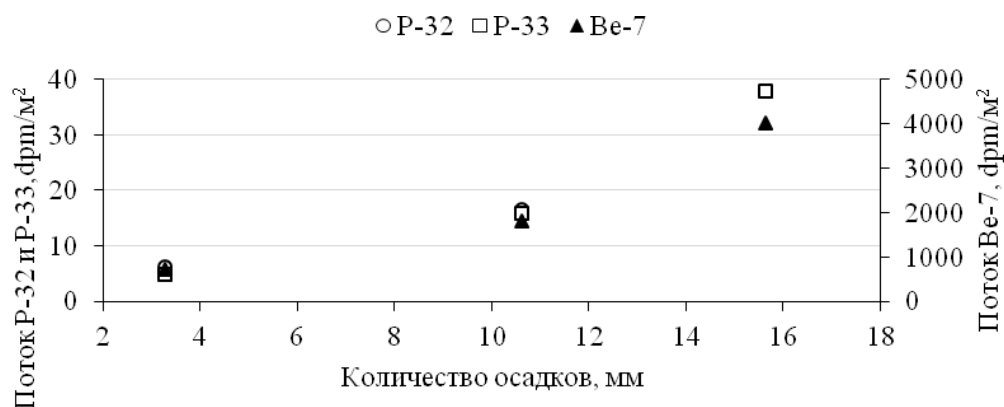


Рис. 1 Зависимость потока ^{32}P , ^{33}P и ^{7}Be от количества выпадающих осадков

1. Lal D. An overview of five decades of studies of cosmic ray produced nuclides in oceans // *Science of The Total Environment*. 1999. Vol. 237-238. P. 3–13.
2. Papastefanou C. Radioactive nuclides as tracers of environmental processes // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2006. Vol. 267, No. 2. P. 315–320.
3. Kadko D., Johns W. Inferring upwelling rates in the equatorial Atlantic using ^{7}Be measurements in the upper ocean // *Deep Sea Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.*, 2011 Vol. 58, P. 647–657. doi:10.1016/j.dsr.2011.03.004.
4. Baskaran, M. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011, 951 p. DOI 10.1007/978-3-642-10637-8.
5. Benitez-Nelson C. R., Buesseler K. O. Measurement of Cosmogenic ^{32}P and ^{33}P Activities in Rainwater and Seawater // *Analytic Chemistry*. 1998. Vol. 70, No. 1. P. 64–72.
6. Nakanishi T., Kusakabe M., Aono T., Yamada M. Simultaneous measurements of cosmogenic radionuclides ^{32}P , ^{33}P and ^{7}Be in dissolved and particulate forms in the upper ocean // *Journal Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2009. Vol. 279, No. 3. P. 769–776.
7. Chen M., Yang Z., Zhang L., Qiu Y., Ma Q., Huang Y. Determination of cosmogenic ^{32}P and ^{33}P in environmental samples // *Acta Oceanologica Sinica*. 2013. Vol. 32, No. 6. P. 18–25.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия. 1965. 976 с.
9. Шопанскене Д. А. и Шведов В. П. Концентрации радиоизотопов фосфора в приземном слое воздуха и осадков // *Ядерная метеорология*, 1972, часть 2, С. 33–37.
10. Lujanien G. Study of removal processes of ^{7}Be and ^{137}Cs from the atmosphere // *Czechoslovak Journal of Physics*, 2003, Vol. 53, P. 57–65.

MONITORING OF ^{32}P , ^{33}P , ^{7}Be IN ATMOSPHERIC PRECIPITATION OF SEVASTOPOL REGION

I. I. Dovhyi^{1,2}, D. A. Kremenchutskii¹, V. Yu. Proskurnin³

¹ Marine Hydrophysical Institute of RAS, Sevastopol, RF, dovhyi.illarion@yandex.ru

² Sevastopol State University, Sevastopol, RF

³ Kovalevsky Institute of Marine Biological Research of RAS, Sevastopol, RF

Monitoring of ^{7}Be in various natural objects held in the Marine hydrophysical institute for more than 5 years, while monitoring ^{32}P , ^{33}P is a new trend. In this paper we present the first results of ^{32}P and ^{33}P of the monthly activity monitoring atmospheric precipitation Sevastopol region, and compared these with the data on the ^{7}Be .

Key words: ^{32}P , ^{33}P , ^{7}Be , cosmogenic radionuclides, atmospheric deposition