



ЗБОРНИК РАДОВА



XXX СИМПОЗИЈУМ ДРУШТВА ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ

2. - 4. октобар 2019. године
Хотел “Дивчибаре”, Дивчибаре, Србија

**ДРУШТВО ЗА ЗАШТИТУ ОД ЗРАЧЕЊА
СРБИЈЕ И ЦРНЕ ГОРЕ**



ЗБОРНИК РАДОВА

**XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
Дивчибаре
2- 4. октобар 2019. године**

**Београд
2019. године**

**RADIATION PROTECTION SOCIETY OF
SERBIA AND MONTENEGRO**



PROCEEDINGS

**XXX SYMPOSIUM RPSSM
Divčibare
2nd - 4th October 2019**

**Belgrade
2019**

ЗБОРНИК РАДОВА

XXX СИМПОЗИЈУМ ДЗЗСЦГ
2-4.10.2019.

Издавачи:

Институт за нуклеарне науке „Винча“
Друштво за заштиту од зрачења Србије и Црне Горе

За извршног издавача:

Проф. др Снежана Пајовић, научни саветник
в.д. директора Института за нуклеарне науке Винча

Уредници:

Др Михајло Јовић
Др Гордана Пантелић

ISBN 978-86-7306-154-2

©Institut za nuklearne nauke „Vinča“

Техничка обрада:

Михајло Јовић, Гордана Пантелић

Електронско издање:

Институт за нуклеарне науке ”Винча”, Мике Петровића Аласа 12-14, 11351
Винча, Београд, Србија

Тираж:

150 примерака

Година издања:

Септембар 2019.

ISPITIVANJE KONTAMINACIJE ŽIVOTNE SREDINE OSIROMAŠENIM URANIJUMOM U SRBIJI, 20 GODINA KASNIJE

**Mirjana RADENKOVIĆ, Marija JANKOVIĆ, Nataša SARAP, Dragana
TODOROVIĆ, Jelena KRNETA NIKOLIĆ, Milica RAJAČIĆ,
Ivana VUKANAC i Gordana PANTELIĆ**

*Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Beograd, Srbija,
mirar@vinca.rs, marijam@vinca.rs, natasas@vinca.rs, beba@vinca.rs,
jnikolic@vinca.rs, milica100@vinca.rs, vukanac@vinca.rs, pantelic@vinca.rs*

SADRŽAJ

U radu su prikazane mogućnosti za ispitivanje kontaminacije životne sredine, do koje je došlo 1999. godine tokom dejstava NATO avijacije osiromašenim uranijumom na nekoliko lokaliteta u južnoj Srbiji. S obzirom na proteklo vreme, imajući u vidu da je izvršena sanacija kontaminiranih područja i da rezultati monitoringa ne pokazuju značajna odstupanja od prirodnih varijacija, za sva dalja istraživanja bi bilo potrebno razmotriti unapredjivanje i uvođenje osetljivijih metoda i tehnika za određivanje niskih koncentracija uranijuma i njegovih izotopa u složenim matriksima iz životne sredine i biološkim materijalima. Dosadašnja istraživanja su obuhvatila radiohemijsku karakterizaciju projektila, ispitivanje sadržaja, distribucije i migracije OU kroz različite segmente životne sredine, mobilnost i veze sa prirodnim supstratima u zemljištu. Za analizu su korišćene radiohemijske analitičke procedure i tehnike kao što su separacija primenom jonske hromatografije, primena trasera, elektrodepozicija, višestepene sekvencijalne ekstrakcije, fluorimetrijska, alfa spektrometrijska i gamaspektrometrijska merenja. Dalja ispitivanja bi se mogla vršiti u pravcu specijacije OU, analize njegove kinetike i termodinamike u fizičko-hemijskim procesima u životnoj sredini uz primenu komplementarnih analitičkih procedura i tehnika visoke osetljivosti i tehnika pogodnih za mikroanalizu čestica i karakterizaciju materijala, kao što su HR ICP-MS, LSC, SIMS, μ -XANES itd.

1. Uvod

Tokom dejstava NATO avijacije 1999. godine na teritoriji južne Srbije, došlo je do kontaminacije životne sredine osiromašenim uranijumom (OU), a nedavno je pokrenuta inicijativa da se utvrde posledice ovog događaja na zdravlje ljudi. S obzirom na proteklo vreme, činjenicu da je izvršena sanacija nekoliko kontaminiranih lokaliteta i da rezultati nacionalnog monitoringa radioaktivnosti ne pokazuju bitna odstupanja od varijacija sadržaja prirodnog uranijuma na ovim područjima, u životnoj sredini se ne očekuju značajne koncentracije zaostalog OU [1]. Zato bi odabir odgovarajuće analitičke tehnike određivanja koncentracije OU kao kontrolne metode za ispitivanje zaostale kontaminacije, mobilnosti ili ugradjivanja OU u različite neorganske ili organske susprate bio odlučujući za planiranje svakog narednog istraživanja. Ispitivanjem kontaminacije životne sredine osiromašenim uranijumom bavilo se više

истраživačkih grupa u Srbiji, uglavnom u okviru naučno-istraživačkih projekata koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, kao i tokom projekata sanacije lokaliteta u južnoj Srbiji, a ostvarena je i međunarodna saradnja u ovoj oblasti. Od 2011. godine, u okviru programa nacionalnog monitoringa radioaktivnosti je propisana kontrola radioaktivnosti uzoraka iz životne sredine na područjima, gde je dejstvovano municijom sa OU [2]. Rezultati ovih analiza ne ukazuju na značajna odstupanja od prirodnih varijacija sadržaja i odnosa izotopa uranijuma, te bi se za dodatna ispitivanja morale razmatrati analitičke tehnike sa većom osetljivošću, kao što je masena spektrometrija visoke rezolucije, ali i druge naprednije fizičko-hemijske tehnike, zavisno od potreba istraživanja, koje bi se moglo kretati u smeru ispitivanja specijacije i mobilnosti osiromašenog uranijuma u životnoj sredini. Istraživanja vezana za uticaj na zdravlje, neće biti razmatrana.

2. Rezultati dosadašnjih ispitivanja

Prva ispitivanja su se odnosila na radiohemijsku karakterizaciju projektila i proveru prisustva i nivoa kontaminacije na različitim lokalitetima. Rezultati alfa-spektrometrijske analize projektila su pokazali prisustvo izotopa prirodnog porekla (u Bq/kg): $11,4 \times 10^6$ ^{238}U ; $1,4 \times 10^6$ ^{234}U ; $1,14 \times 10^5$ ^{235}U ali i $7,70 \times 10^4$ ^{236}U , 76 $^{239,240}\text{Pu}$; kao i tragove ^{237}Np nastalih u nuklearnim reakcijama [2]. Uzorci iz životne sredine koji su analizirani pre sanacije terena bili su kontaminirani OU zavisno od lokaliteta i medijuma od 0 do preko 90%, u odnosu na ukupni uranijum. Za utvrđivanje udela OU i prirodnog uranijuma korišćen je odnos izotopa $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ i $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ za šta su neophodne merne tehnike koje mogu da odrede pojedinačne izotope uranijuma. Pokazalo se da je najpogodnija skrining metoda za uzorke iz životne sredine gama spektrometrija, zbog svoje jednostavnosti i pouzdanosti pri određivanju ^{238}U i ^{235}U , ali da je za niske koncentracije OU u uzorcima voda, vazduha i biološkom materijalu pogodnija alfa spektrometrija, kojom se mogu odrediti sva tri izotopa uranijuma i njihovi odnosi. Najveći nedostatak alfa spektrometrije je svakako dugotrajna procedura radiohemijske separacije uranijuma, koja uprkos visokom radiohemijskom prinosu, obuhvata veliki broj sukcesivnih postupaka (totalno razaranje uzorka, jonska hromatografija, ekstrakcija, uparavanje, koprecipitacija, elektroliza itd.) kao i višednevno merenje na ovaj način pripremljenog alfa-izvora. S druge strane, minimalna detektabilna koncentracija (MDL) je veoma niska, te je u nekim slučajevima (vazduh, urini) ova tehnika nezamenljiva. Pored pomenutih, korišćene su i tehnike za određivanje ukupnog uranijuma (fluorimetrija, fotometrija), koje se takodje mogu koristi kao grube skrining metode, jer povišena koncentracija uranijuma u odnosu na prosečnu za određenu vrstu uzoraka, obično ukazuje na prisustvo kontaminacije pa se mogu preduzeti dalje analize. U periodu do 2007. je uradjena sanacija kontaminiranih područja u južnoj Srbiji (bez Kosova i Metohije), prikupljeni su i analizirani projektili i kontaminirano zemljište do dubine oko 1-2 m. Kontrolna merenja kao i višegodišnji rezultati nacionalnog monitoringa radioaktivnosti na ovim lokalitetima nisu pokazali bitnije varijacije koncentracija uranijuma od prirodno prisutnih, niti odnos izotopa koji značajnije odstupa od prirodnog te bi se moglo zaključiti da osiromašeni uranijum ovde više ne predstavlja značajan izvor širenja kontaminacije (tabela 1) [3]. S druge strane, ne može se isključiti mogućnost da su čestice OU malog aerodinamičkog prečnika, transportovane vazдушnim strujama mogle stići na velike udaljenosti. Analiza uzoraka

vazduha uzetih tokom sanacije terena je pokazala visoke procenete kontaminacije usled resuspenzije [2].

Istraživanja mobilnosti i geo-frakcionacije OU u zemljištu su pokazala da, u uslovima visoke kontaminacije, OU može biti veoma mobilan i jonska izmena sa okolinom je veoma izražena. Primenom postupka višestepenih sekvencijalnih ekstrakcija po Tessieru, pokazano je da frakcionacija u različitim supstratima zavisi pre svega od tipa zemljišta, dominantna je veza sa oksidima Fe i Mn kao i sa karbonatnim supstratima u zemljištu, ali ne i vezivanje za organsku fazu, što je značajan podatak za predviđanje mobilnosti i potencijalne biodostupnosti pojedinih hemijskih oblika OU [4].

Tabela 1. Opseg koncentracija i odnosa izotopa uranijuma u zemljištu na lokalitetima u južnoj Srbiji, određeni 2017. godine.

Lokalitet	²³⁸ U (Bq/kg)		²³⁵ U (Bq/kg)		²³⁵ U/ ²³⁸ U (Bq/Bq)
	min	Max	min	max	
Bratoselce	91 ± 8	130 ± 10	5,0 ± 0,4	7 ± 1	0,050 - 0,071
Reljan	28 ± 5	60 ± 6	1,7 ± 0,3	3,6 ± 0,3	0,043 - 0,073
Pljačkovica	21 ± 3	65 ± 6	1,1 ± 0,1	2,6 ± 0,2	0,040 - 0,063
Borovac	14 ± 2	20 ± 3	0,61 ± 0,09	1,1 ± 0,1	0,045 - 0,072

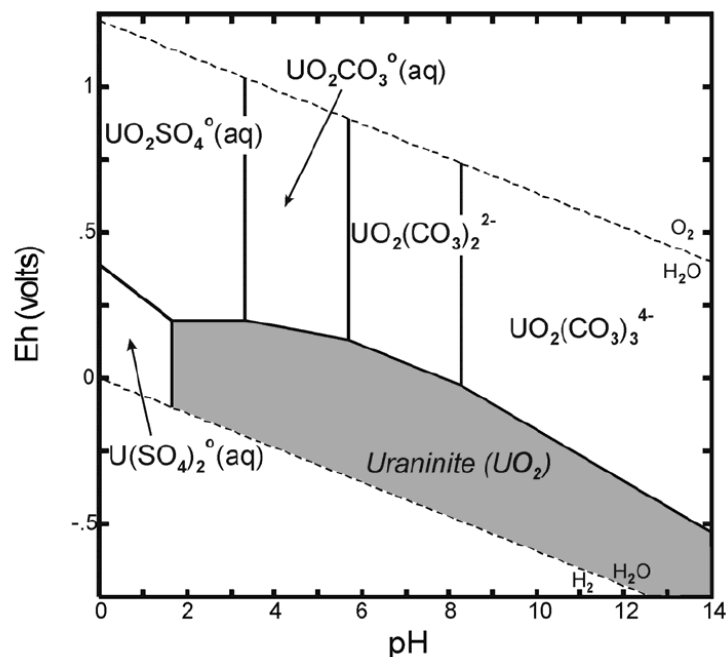
Od velike važnosti za tumačenje rezultata je i vreme kada je sprovedeno ovo istraživanje, u odnosu na trenutak pojave odnosno sanacije kontaminacije OU.

3. Napredne metode i tehnike za ispitivanje kontaminacije uranijumom

Analiza dosadašnjih rezultata ispitivanja kontaminacije životne sredine OU u Srbiji, pokazuje da su razvijeni komplementarni postupci i procedure koji u potpunosti mogu da reše problem određivanja niskih koncentracija uranijuma u različitim matriksima. Ako razmišljamo o sadašnjem trenutku, prvi problem sa kojim se suočavamo je protok vremena i mogućnost detekcije potencijalno niskih koncentracija OU, ali i uzimanje reprezentativnih uzoraka. Analitička određivanja bi morala biti unapredjena, vreme izvođenja procedura skraćeno, a osetljivost poboljšana uvođenjem savremenijih materijala, opreme i merne tehnike koja ima višu efikasnost, bolju rezoluciju, itd. Kao prvi izbor se nameće metoda induktivno spregnute plazme sa masenom spektrometrijom (ICP MS), koja u modu visoke rezolucije i uz radiohemijsku separaciju uranijuma, može da postigne dovoljnu osetljivost i selektivnost za određivanje svih izotopa uranijuma sa minimalnom količinom uzorka a može se uspešno primenjivati i za analizu bioloških materijala. Osim toga, za određivanje izotopa uranijuma ili ukupnog uranijuma mogu se koristiti: spektrofotometrija, laserska fluorimetrija (LF), tečna scintilaciona tehnika (LSC), energetski disperzivna fluorescencija x zračenja (EDRF), neutronska aktivaciona analiza sa izotopskim razblaženjem (ID NAA), adsorptivna stripping-voltometrija (ASV), itd.

Drugi pravac istraživanja bi trebalo da se odnosi na ispitivanje specijacije OU, njegove mobilnosti i biodostupnosti ali i razumevanje kinetike i termodinamike fizičko-hemijskih procesa u životnoj sredini. Ukoliko tokom sanacije lokaliteta nisu uklonjeni svi projektili iz zemljišta, oni su verovatno korodirali i potencijalno mobilni ili vezani za supstrate u zemljištu, a pod određenim fizičko-hemijskim uslovima, promenama pH, jonske jačine i oksidoredukcionih potencijala, mogu postati rastvorljivi u vodi i

biodostupni. Na dijagramu (slika 1) se može videti da kombinacija Eh/pH određuje ponašanje uranijuma u nekoj sredini i da veoma male razlike mogu biti odlučujuće i izazvati fiksaciju ili mobilnost u nekoj fazi ili na granicama faza [5]. Za ovu vrstu istraživanja se osim pomenutih mogu koristiti i različite sinhlotronske tehnike karakterizacije materijala i mikroanalize čestica, kao što su SIMS, TXRF-XANES, μ -XANES, μ -XRD i μ -XRF, kojima se mogu odrediti oksidaciona stanja OU i kristalografske osobine čestica OU u različitim sredinama, itd. [5-8]. Pored značaja za ispitivanje pomenutih procesa, ove metode su bitne i za procenu hemijske i radiotoksičnosti uranijuma koja je direktna funkcija morfologije, hemijskog oblika i rastvorljivosti malih čestica uranijuma koje kroz životnu sredinu stižu do živih organizama.



Slika 1. Dijagram Eh/pH vrednosti uranijuma u kondenzovanoj materiji.

Svaka od navedenih metoda i tehnika ima određene prednosti i ograničenja (nedostatke) koji se moraju uzeti u obzir pri odabiru, zavisno od mogućnosti i konkretnog cilja istraživanja. Međutim, s obzirom na mobilnost istraživača i dostupnost istraživačke opreme kakva danas postoji, izvesno je da se i tehnike koje trenutno nisu prisutne u Srbiji, mogu koristiti uspostavljanjem međunarodne tehničke saradnje. Teorijska razmatranja i primena modeliranja mogu značajno doprineti rasvetljavanju procesa koji su se već odigrali u životnoj sredini, predikciji njihovog daljeg razvoja kao i adekvatnoj proceni uticaja kontaminacije OU na životnu sredinu i zdravlje ljudi [9-10].

4. Zaključak

Na osnovu izloženih rezultata može se zaključiti da ispitivanja posledica prisustva osiromašenog uranijuma u životnoj sredini u Srbiji, koja bi se mogla sprovesti u ovom trenutku, podrazumevaju odabir analitičkih tehnika visoke osetljivosti ali i komplementarnih metoda za ispitivanje specijacije, kinetike i termodinamike uranijuma u životnoj sredini kao i odgovarajuće procene primenom modeliranja.

5. Zahvalnica

Autori su zahvalni MPNTR za podršku u kroz finansiranje projekta III43009.

6. Literatura

- [1] Direktorat za radijacionu i nuklearnu sigurnost i bezbednost Srbije, Ispitivanje sadržaja radionuklida u životnoj sredini u 2017. godini na lokacijama na kojima je dejstvovano osiromašenim uranijumom, <http://www.srbatom.gov.rs/srbatom/monitoring-radioaktivnosti.htm>.
- [2] Pravilnik o utvrdjivanju programa sistematskog ispitivanja radioaktivnosti u životnoj sredini Sl. glasnik br. 100/10, 2010.
- [3] M. Radenković, *Uticaj kontaminacije uranijumom na radiološke i hemijske karakteristike ekosistema*, doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, 2008.
- [4] M. Radenković, S. Cupać, J. Joksić J, D. Todorović. Depleted uranium mobility and fractionation in contaminated soil (Southern Serbia), *Env. Sci. Poll. Res.* 15(1), 2008, 61-67.
- [5] D. Langmuir: Uranium Solution- Mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits, *Geo. Cosmochim. Acta.* 42, 1978, 547-569.
- [6] K. Sanyal, A. Khooha, G. Das, M. Tiwari and N. L. Misra. Direct determination of oxidation states of uranium in mixed-valent uranium oxides using total reflection X-ray fluorescence X-ray absorption near-edge spectroscopy, *Anal. Chem.* 89, 2017, 871–876
- [7] S. Torok, J. Osana, L. Vincze, S. Kurunczi, G. Tamborini, and M. Betti. Characterization and speciation of depleted uranium in individual soil particles using microanalytical methods, *Spectrochim. Acta.* 59, 2004, 689–699.
- [8] K. Elena L. Mühr-Ebert, F. Wagner, C. Walther. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques, *Appl. Geochem.* 100, 2019, 213–222.
- [9] *An introduction to the chemometric evaluation of environmental monitoring data using PMF* Sara Comero, Luisa Capitani and Bernd Manfred Gawlik, EC JRC Ed. Institute for Environment and Sustainability, Ispra, 2009.
- [10] A new version of the ERICA tool to facilitate impact assessments of radioactivity on wild plants and animals J.E. Brown, B. Alfonso, R. Avila, N.A. Beresford, D. Coplestone, A. Hossein, *J. Environ. Rad.* 152, 2016, 141-148.

**STUDY ON THE ENVIRONMENTAL CONTAMINATION BY
DEPLETED URANIUM IN SERBIA, 20 YEARS LATER**

**Mirjana RADENKOVIĆ, Marija JANKOVIĆ, Nataša SARAP,
Dragana TODOROVIĆ, Jelena KRNETA NIKOLIĆ, Milica RAJAČIĆ,
Ivana VUKANAC and Gordana PANTELIĆ**

*University of Belgrade, Vinča Institute of Nuclear Sciences, Belgrade, Serbia,
mirar@vinca.rs, marijam@vinca.rs, natasas@vinca.rs, beba@vinca.rs,
jnikolic@vinca.rs, milica100@vinca.rs, vukanac@vinca.rs, pantelic@vinca.rs*

ABSTRACT

The capabilities of study on environmental contamination caused 1999 by NATO air strikes using depleted uranium at several locations in southern Serbia. Having in mind passed time, implemented clean up activities in contaminated areas and no indication of significant deviations from natural levels within the monitoring assessment, for any further studies on low level uranium and its isotopes concentrations in complex environmental and biological samples, the advanced and more sensitive methods and techniques should be involved. Up to now, the studies on the radiochemical characterization of the projectile, depleted uranium contents, distribution and migration through the environmental departments and on ingress into natural substrates, have been conducted using the radiochemical analytical procedures and techniques like ion chromatography separations, application of tracers, electrodeposition, multi-step sequential extractions, fluorometric, alpha spectrometric and gama spectrometric measurements. The topic of further studies may be depleted uranium speciation, kinetic and thermodynamic analysis of its behaviour in environmental physicochemical processes so that complementary highly sensitive analytical procedures and techniques as well as techniques suitable for particles microanalysis and materials characterization, like HR ICP-MS, LSC, SIMS, μ -XANES, etc, should be considered.