

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

*На правах рукописи*



**Полякова Татьяна Романовна**

**Поведение урановых оксидных «горячих» частиц в  
реальных объектах и модельных средах**

Специальность 1.4.13 Радиохимия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2024

Диссертационная работа выполнена в лаборатории дозиметрии и радиоактивности окружающей среды на кафедре радиохимии Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова

- Научный руководитель** – **Власова Ирина Энгельсовна**, кандидат химических наук
- Официальные оппоненты** – **Кулюхин Сергей Алексеевич**, доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, заместитель директора института по научной работе
- **Лукашенко Сергей Николаевич**, доктор биологических наук, лаборатория радиохимии и аналитической химии, федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», главный научный сотрудник
- **Петров Владислав Александрович**, доктор геолого-минералогических наук, член-корреспондент Российской академии наук, Ордена Трудового Красного Знамени Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН), директор Института

Защита диссертации состоится «26» февраля 2025 г. в 16<sup>00</sup> на заседании диссертационного совета МГУ.014.6 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы 1 стр.10, ауд. 308.

E-mail: [severin@radio.chem.msu.ru](mailto:severin@radio.chem.msu.ru) (А.В. Северин, ученый секретарь диссертационного совета МГУ.014.6); [poliakova.radiochem@mail.ru](mailto:poliakova.radiochem@mail.ru) (Полякова Т.Р., соискатель).

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале:

<https://dissovet.msu.ru/dissertation/3270>

Автореферат разослан «\_\_» января 2025 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
кандидат химических наук



А.В. Северин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность исследования

Воздушная среда, один из ключевых компонентов среды обитания человека, содержит микрочастицы различного состава и происхождения. Состав и размер частиц значительно варьируют в зависимости от региона и типа воздушной среды: городская, сельская, среда жилых, общественных и производственных помещений. Микрочастицы имеют, в том числе, и респирабельный размер, и поэтому могут воздействовать на организм не только извне, но и изнутри, в результате ингаляционного попадания. Особую опасность для человека представляют радиоактивные микрочастицы – «горячие» частицы (агломерации радионуклидов, создающие неравномерное распределение активности, превышающей фоновые значения), поскольку их воздействие на организм имеет не только механическую и химическую природу, но и приводит к внутреннему облучению легких и других органов и тканей человека.

Источниками поступления урановых «горячих» частиц в окружающую среду являлись аварии и штатная работа предприятий ядерного топливного цикла, ядерные испытания и аварии носителей ядерного оружия, а также использование обедненного урана в качестве боеприпасов. Попадание «горячих» частиц в окружающую среду происходит сразу после их образования или при последующих пожарах и ветровом разносе загрязненных почв.

Частицы распространяются аэральным путем на различные расстояния и попадают в поверхностную гидросеть, почву и растения. В результате растворения и разрушения «горячих» частиц радионуклиды, заключенные в них (продукты деления урана и плутония и трансурановые элементы), переходят в биодоступные формы. Внутри человеческого организма частицы могут проникать при дыхании или в результате потребления пищи и воды, загрязненных «горячими» частицами. Следует отметить, что составы внутренних жидкостей организма и жидкостей окружающей среды различаются, и в каждой среде поведение «горячих» частиц будет отличаться. Для установления влияния состава сред на поведение частиц необходимы модельные эксперименты со статистически значимой выборкой частиц определенного состава и свойств в контролируемых условиях.

Под «поведением в реальных объектах и модельных средах» в данной работе подразумевается растворение и трансформация уран-оксидных частиц в различных

растворах биологического значения и окружающей среды, растворение и разрушение частиц в зависимости от их исходных параметров: выгорания топлива и степени окисления урана, а также особенности распределения активности в радиоактивно-загрязненных объектах на разном расстоянии от источника загрязнения.

Наиболее плотному выпадению уран-оксидных «горячих» частиц подверглись области, пострадавшие в результате аварии на Чернобыльской АЭС (1986 г.). Произошедший взрыв и разрушение четвертого энергетического блока, включая его активную зону, привели к выбросу в окружающую среду значительного количества топливных «горячих» частиц – механически образовавшихся микрочастиц уран-оксидного топлива. Несмотря на то, что авария произошла почти 40 лет назад, контроль и прогноз поведения топливных «горячих» частиц чернобыльского происхождения по-прежнему являются актуальными из-за ветрового и механического разноса загрязненных почв, а также ввиду перспектив возвращения загрязненных территорий в область хозяйственной деятельности.

«Горячие» частицы являются уникальными объектами, при исследовании которых можно получить информацию о сценарии аварии, поведении частиц в различных средах и сделать прогноз относительно дальнейшего разрушения и растворения «горячих» частиц в различных условиях. Для этого необходим комплекс дифракционных (рентгеновская и нейтронная дифракция) и спектрометрических (спектроскопия рентгеновского положения, спектроскопия комбинационного рассеяния, масс-спектрометрия) методов характеристики микрочастиц, применимый как для целей радиоэкологии, так и для ядерной криминалистики и дозиметрии. Такой комплекс может быть в перспективе использован для оценки воздействия «горячих» частиц разрабатываемых в настоящее время новых видов топлива на человеческий организм и окружающую среду.

### **Цель и задачи исследования**

**Целью** работы является разработка комплексного подхода к установлению валентного состояния, изотопного состава и форм нахождения урана в урановых оксидных «горячих» частиц при различных условиях их образования и среды нахождения.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Синтез серии оксидов урана ( $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$ ,  $\alpha-UO_3$ ), имитирующих урановые топливные «горячие» частицы. Характеризация полученных оксидов методами рентгеновской и нейтронной дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния (КР),

околокраевой структуры (XANES) и протяженной тонкой структуры (EXAFS) спектров рентгеновского поглощения.

2. Установление структурных трансформаций синтезированных частиц оксидов урана в растворах-имитаторах дождевой воды и жидкостей организма человека.

3. Разработка методического подхода к оценке распределения форм радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов: радиографическое определение доли активности, заключенной в «горячих» частицах ( $HP_{fr}$  – «hot» particles fraction).

4. Выделение и диагностика отдельных «горячих» частиц неразрушающими методами, в том числе методами спектроскопии КР, околокраевой структуры спектров рентгеновского поглощения XANES, спектроскопии с высоким разрешением по энергии HERFD XANES, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) для определения закономерностей поведения «горячих» частиц в окружающей среде в зависимости от условий их образования.

### **Научная новизна**

Впервые разработан методический подход к радиографическому определению доли активности ( $HP_{fr}$ ), заключенной в «горячих» частицах, в природной техногенно загрязненной пробе. Этот параметр позволит оценить вклад особой кинетически стабильной формы нахождения радионуклидов – «горячих» частиц, в суммарную активность пробы.

Впервые определены структурные трансформации частиц оксидов разновалентного урана с различными степенями окисления урана в имитаторах жидкостей организма человека с использованием неразрушающих методов, основанных, в том числе, на синхротронном излучении.

Впервые с использованием метода HERFD XANES было установлено соотношение степеней окисления урана в «горячей» частице чернобыльского происхождения. Впервые для чернобыльских «горячих» частиц был использован комплекс методов (МСВИ, XANES, КР-спектроскопия, гамма-спектрометрия) для определения изотопных отношений урана и степени окисления урана.

### **Практическая значимость работы**

Практическая значимость работы заключается в разработке методического подхода к радиографическому определению доли активности пробы ( $HR_{fr}$ ), заключенной в «горячих» частицах, который может быть применен к любому техногенно загрязненному объекту. Этот метод, совместно с гамма-спектрометрическим определением соотношения активностей  $^{241}Am$  и  $^{137}Cs$ , позволит оценивать такие параметры как запасы «горячих» частиц в почвах без предварительной пробоподготовки и длительного анализа. Проведение таких исследований позволяет правильно организовать рекультивацию загрязнённых территорий.

Исследования трансформации урановых оксидных микрочастиц в имитаторах жидкостей организма человека могут быть использованы для оценки дозовой нагрузки на лёгкие и остальные внутренние органы человека. Детальное изучение поведения «горячих» частиц с различным валентным состоянием урана позволяет получить информацию об их влиянии на здоровье при вдыхании или проглатывании, а также о поведении различных радионуклидов, содержащихся в «горячих» частицах, в условиях окружающей среды и, следовательно, оценить долгосрочный риск для персонала, работающего в зонах радиоактивного загрязнения.

Комплекс неразрушающих методов характеристики отдельных микрочастиц, применяемый в работе, может быть использован как для целей радиоэкологии, так и для ядерной криминалистики и дозиметрии.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. В имитаторах жидкостей организма человека наиболее выраженные структурные изменения наблюдаются в оксиде  $U_4O_9$  при воздействии на него легочной жидкости: исходная структура трансформируется и образует другую, более стабильную, нестехиометрическую фазу,  $U_4O_{9-y}$ .

2. Разработанный методический подход к неразрушающему определению доли активности пробы, заключенной в «горячих» частицах,  $HR_{fr}$ , с использованием метода цифровой радиографии применим для определения форм нахождения радионуклидов в окружающей среде.

3. Морфологическое разрушение чернобыльских урановых оксидных «горячих» частиц зависит не столько от условий окружающей среды, сколько от степени окисления урана в исходном оксиде, в то время как степень выгорания топлива не оказывает существенного влияния на трансформацию частиц в окружающей среде.

### **Методология и методы исследования**

В работе был использован комплексный методологический подход к исследованию поведения уран-оксидных частиц в различных средах, включающий экспериментальное моделирование процессов растворения уран-оксидных частиц в природных и биологических жидкостях в строго контролируемых лабораторных условиях с детальной диагностикой «горячих» уран-оксидных частиц, отобранных в окружающей среде. Также в работе был использован комплекс инструментальных методов исследования: цифровая радиография с использованием гибких запасающих пластин Imaging Plate, гамма-спектрометрия, масс-спектрометрия вторичных ионов, растровая электронная микроскопия с рентгеноспектральным микроанализом, спектроскопия комбинационного рассеяния, спектроскопия рентгеновского поглощения с использованием синхротронного излучения, рентгеновская и нейтронная дифракция.

### **Соответствие паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.13 Радиохимия по следующим областям исследований. Соединения радиоактивных элементов. Синтез. Строение. Свойства. Определение радиоактивных элементов и изотопов. Методы радиохимического анализа. Авторадиография. Формы существования и миграции радионуклидов в природных средах. Естественные и техногенные радионуклиды в биосфере. Определение радионуклидов в объектах окружающей среды.

### **Степень достоверности**

Достоверность результатов определяется использованием современных инструментальных методов и подтверждается высокой сходимостью параллельных исследований.

### **Личный вклад автора**

Автором был проведен предварительный критический обзор литературы по теме диссертационной работы; проведен синтез оксидов урана в различных степенях окисления; проведена подготовка природных проб к радиографическому исследованию и локализация «горячих» частиц; проведены эксперименты по выдерживанию оксидов урана в жидкостях, измерения с использованием синхротронных методов; обработка полученных спектроскопических и дифракционных данных; анализ «горячих» частиц на основе данных МСВИ, РЭМ с РСМА и других спектроскопических методов исследования; разработан методический подход к определению доли активности пробы, заключенной в «горячих»

частицах; а также проведена подготовка публикаций, выступления на конференциях с докладами по теме диссертационной работы и написание диссертационной работы.

### **Апробация результатов**

Результаты диссертационной работы представлены в виде устных и стендовых докладов на следующих международных и всероссийских научных конференциях: «Current Trends in Analytical Chemistry (СТАС-2023)» 2024 г. (Мумбаи, Индия); Международный форум природоподобных технологий: Курчатовский форум синхротронных и нейтронных исследований (Курчатов ФСНИ-2023) 2023 г. (Москва, Россия); «Goldschmidt» 2023 г. (онлайн); «Радиобиология и экологическая безопасность» 2023, 2024 г. (Гомель, Беларусь); «Радиохимия» 2018, 2022 г. (Санкт-Петербург, Россия); «Nucleus» 2022 г. (Москва, Россия); «The 6<sup>th</sup> international conference on Environmental Radioactivity "ENVIRA-2021"» 2021 г. (онлайн); «Uranium Science conference» 2021 г. (онлайн); «50<sup>th</sup> Journées des Actinides» 2021 г. (онлайн); XXII межвузовская молодежная научная школа-конференция имени Б. С. Ишханова «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине» 2021 г. (Москва, Россия); XIX всероссийская конференция «Актуальные проблемы неорганической химии» 2020 г. (онлайн); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» 2019, 2020, 2024 (Москва, Россия); «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» 2019 г. (Санкт-Петербург, Россия); «27<sup>th</sup> International Conference on Nuclear Tracks and Radiation Measurements» 2017 г. (Страсбург, Франция).

### **Публикации**

Основные материалы работы отражены 5 печатных публикациях, в том числе в 4 статьях в журналах, индексируемых Web of Science и Scopus.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа изложена на 129 страницах печатного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Список цитируемой литературы содержит 225 наименований. Работа содержит 16 таблиц и 74 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**Обзор литературы (раздел 1)** состоит из четырех подразделов. В первом описаны известные сведения об уран-оксидных «горячих» частицах, в том числе чернобыльских топливных частицах. Второй подраздел посвящен структурным характеристикам, методам синтеза и характеризации оксидов урана, а также описанию исследований трансформации твердой фазы оксидов урана в различных средах. Третий подраздел содержит информацию о методах поиска «горячих» частиц и анализа форм урана в них. В четвертом подразделе представлено заключение из обзора литературы.

**Экспериментальная часть (раздел 2)** содержит: перечень используемого в работе оборудования, описание синтеза и характеризации образцов оксидов урана, условий проведения экспериментов по растворению оксидов урана в имитаторах жидкостей организма человека и дождевой воды, описание радиографического эксперимента, процесса отбора проб в полевых условиях, выделения и характеризации отдельных «горячих» частиц.

**Обсуждение результатов (раздел 3)** состоит из четырех подразделов. В первом представлены характеристики синтезированных в работе оксидов урана и обсуждены их структурные особенности. Второй подраздел посвящен изложению и обсуждению структурных трансформаций, а также кинетике растворения оксидов урана в имитаторах жидкостей организма человека и дождевой воде. В третьем подразделе показаны результаты радиографического эксперимента и применение параметра  $HP_{fr}$  для анализа радиоактивно загрязненных почв. Четвертый подраздел состоит из характеризации отдельных «горячих» частиц чернобыльского происхождения и обсуждения зависимости глубины их разрушения от выгорания топлива и степени окисления урана в них.

### **Имитаторы урановых топливных «горячих» частиц – оксиды урана в разных степенях окисления**

Простейшими имитаторами урановых топливных «горячих» частиц были выбраны оксиды урана в разных степенях окисления:  $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$ ,  $\alpha-UO_3$ , эти оксиды

синтезировали в лабораторных условиях. Средний размер частиц исходного оксида  $UO_{2,05}$  по данным РЭМ составил около 300 нм, варьируя от 150 до 450 нм. По данным РЭМ размеры и форма частиц оксидов урана  $UO_{2,05}$ ,  $UO_{2,10}$ ,  $UO_{2,15}$ ,  $UO_{2,20}$  близки, ввиду синтеза последних трёх оксидов из первого. Морфология стехиометричного  $U_4O_9$  сильно отличается от  $UO_{2+x}$  – частицы крупнее на несколько порядков. Это объясняется разницей способов их получения:  $UO_{2,10}$ ,  $UO_{2,15}$ ,  $UO_{2,20}$  были получены твердофазным синтезом из  $UO_{2,05}$ , исходный размер которого сохранился у оксидов в результате синтеза, а  $U_4O_9$  был получен при высокотемпературном спекании двух оксидов урана, что обеспечило большой размер частиц.

При характеристике оксидов спектроскопия КР позволила обнаружить изменения в кристаллической решетке, о чем свидетельствует плавный переход от пика  $560\text{ см}^{-1}$  к пику  $630\text{ см}^{-1}$  в диапазоне оксидов от  $UO_2$  до  $U_4O_9$  (рис. 1 А), его появление обусловлено искажением анионной подрешетки в оксиде урана, имеющего структуру флюорита, в результате внедрения кислорода, а также появление новых линий рассеяния в спектрах оксидов в более высоких степенях окисления (рис. 1 Б).

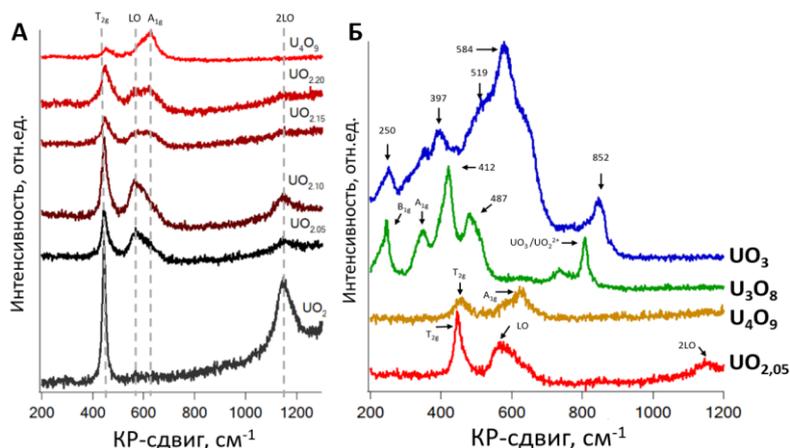


Рис. 1. Спектры КР (А) серии оксидов урана от  $UO_2$  до  $U_4O_9$ ; (Б) оксидов, использованных в эксперименте по растворению в биологических жидкостях  $UO_{2,05}$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$  и  $UO_3$ .

Спектроскопия XANES позволяет продемонстрировать небольшие изменения степени окисления урана по разнице положения пика первой производной с разрешением лучше 1 эВ (рис. 2 А, Б, Д). С помощью EXAFS были обнаружены изменения в кислородной подрешетке в результате окисления урана для всего ряда оксидов, что также широко обсуждалось ранее [1–6]. Для решеток оксидов урана  $UO_{2+x}$ , где  $x \geq 0,05$  искажение исходной структуры флюорита и расщепление кислородной подрешетки, урановая подрешетка остается неизменной до  $U_4O_9$ . При  $x = 0,10-0,20$  кислородная подрешетка

флюорита устойчива. Значительное увеличение параметра Дебая-Уоллера для  $\text{UO}_{2,15}$  и  $\text{UO}_{2,20}$  свидетельствует о разупорядочении урановой подрешетки при  $x \geq 0,15$  (рис. 2 В, Г).

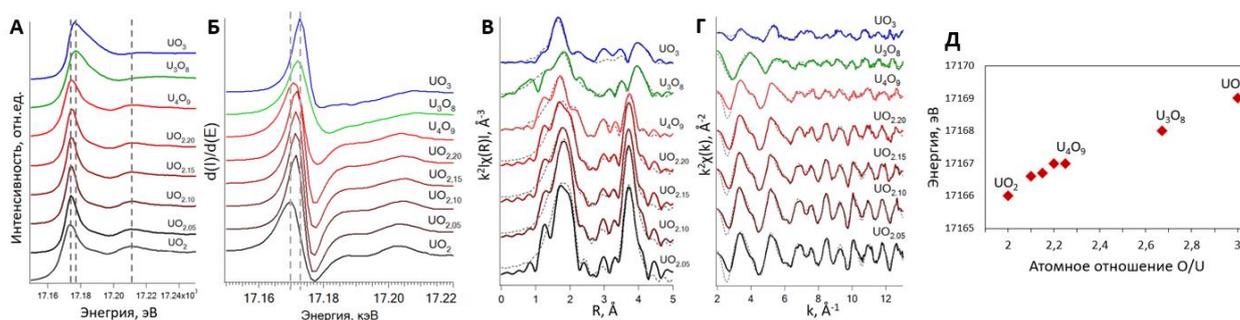


Рис. 2. XANES спектры на  $L_3$  крае урана для разновалентных оксидов урана (А) и их первые производные (Б); EXAFS спектры на  $L_3$  крае урана для референсных оксидов в различных степенях окисления (В) и их Фурье-трансформанты (Г). Непрерывные линии соответствуют экспериментальным данным, пунктирные линии соответствуют расчетным данным. Энергетическое положение первой производной спектра XANES в зависимости от атомного соотношения кислорода к урану в оксидах (Д).

По результатам нейтронной дифракции синтезированного оксида  $\text{U}_4\text{O}_9$  были уточнены данные о межатомных расстояниях для кубических и кубоктаэдрических полиэдров. Пространственная группа оксида  $I-43d$ , координационное число урана равно 11. Структура оксида  $\text{U}_4\text{O}_9$  является предельной флюоритоподобной структурой в серии оксидов  $\text{UO}_{2+x}$ .

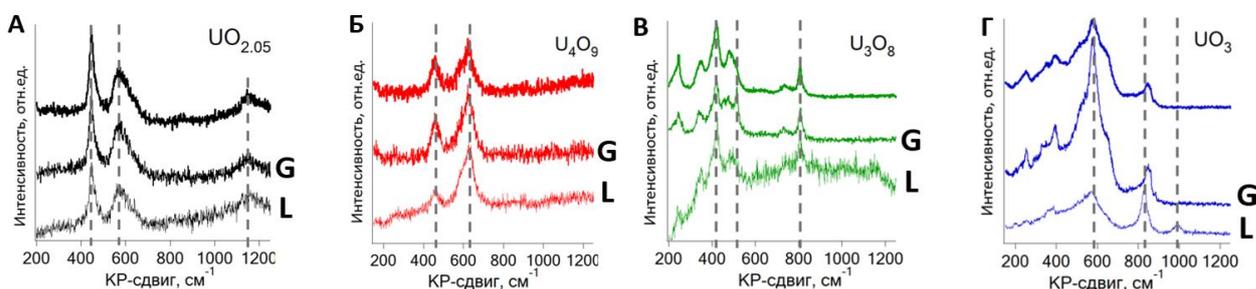
### Изменения твердой фазы и растворимость частиц оксидов урана в имитаторах жидкостей организма человека и в условиях окружающей среды

Для проведения эксперимента по растворению оксидов урана в имитаторах жидкостей организма и дождевой воды были выбраны оксиды  $\text{UO}_{2,05}$ ;  $\text{U}_4\text{O}_9$ ;  $\text{U}_3\text{O}_8$ ;  $\text{UO}_3$ , как наиболее отличные по спектроскопическим характеристикам для отслеживания поведения микрочастиц оксидов урана в наибольшем диапазоне соотношений уран-кислород.

Размер частиц и морфология исследованных оксидов в процессе растворения в растворах-имитаторах жидкостей желудочно-кишечного тракта и лёгочной жидкости изменяются по-разному. Морфологических изменений  $\text{UO}_{2,05}$  обнаружено не было, а средний размер уменьшается от 300 нм до 200 нм. Морфология частиц  $\text{U}_4\text{O}_9$  несколько меняется: после выдерживания в растворах, имитирующих желудочно-кишечные жидкости организма, частицы становятся более остроугольными, а после лёгочной жидкости - хлопьевидными. Средний размер частиц уменьшается с 3,5 до 1 мкм. Для  $\text{U}_3\text{O}_8$  средний

размер частиц после воздействия имитаторов жидкостей организма человека меняется незначительно, как и морфология. Морфологические изменения частиц  $UO_3$  после воздействия легочной жидкости заключались в следующем: исходно изометричные частицы приобретают удлиненную форму при неизменном среднем размере, что свидетельствует о перекристаллизации частиц или о значительном поверхностном растворении частиц оксида в указанных условиях.

Оксиды урана после выдерживания в жидкостях – имитаторах жидкостей организма человека были подвергнуты тем же анализам, что и исходные оксиды (КР-спектры оксидов до и после выдерживания в жидкостях представлены на рисунке 3).



*Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния оксидов урана до и после выдерживания в имитаторах легочной жидкости (L) и жидкостях ЖКТ (G): (A)  $UO_{2,05}$ ; (Б)  $U_4O_9$ ; (В)  $U_3O_8$ ; (Г)  $UO_3$ . «G» в названии образца означает, что этот образец был выдержан в имитаторах жидкостей желудочно-кишечного тракта, «L» в названии образца означает, что образец выдерживали в имитаторе легочной жидкости.*

Результаты КР-спектроскопии показали стабильность  $UO_{2,05}$  во всех средах. Это противоречит предыдущим исследованиям, которые показали, что в результате выдерживания в жидкостях стехиометричного диоксида урана на поверхности образуется фаза  $UO_{2,25}$  [7,8]. Это противоречие можно объяснить тем, что в нашей работе в эксперименте не использовался проточный реактор, и pH всех жидкостей был ниже, чем в работе Торреро и соавторов [8], где кинетика имеет большее влияние на окисление поверхности диоксида урана. Ульрих и соавторы установили появление пассивирующего слоя  $UO_{2+x}$  на поверхности гранул в окислительных условиях. Лейндерс и соавторы [9] показали образование неупорядоченного  $U_4O_9$  в начале процесса окисления гранул  $UO_{2,03}$ , после чего происходит упорядочение и дальнейшее окисление с образованием на поверхности включений аморфного триоксида урана. Поскольку в случае гиперстехиометричного диоксида урана спектроскопия комбинационного рассеяния чувствительна к окислительным процессам, отсутствие изменений в спектрах комбинационного рассеяния света указывает на отсутствие изменений в поверхности

оксидов, что может свидетельствовать о том, что окисленный поверхностный слой оксида сразу переходит в раствор и не остается на поверхности частицы. Поверхностных изменений в  $U_4O_9$  по данным спектроскопии КР не наблюдается. Для  $U_3O_8$  было замечено наличие примесей в виде более восстановленной формы оксида на поверхности гранул (максимум в районе  $520\text{ см}^{-1}$ ). Оксид  $\alpha\text{-}UO_3$  по результатам спектроскопии КР оказался стабилен по отношению к воздействию жидкостей организма человека. По результатам спектроскопии КР наибольшее влияние на все оксиды оказало воздействие легочной жидкости.

Данные EXAFS спектроскопии подтверждают стабильность  $\alpha\text{-}UO_3$  по отношению к воздействию жидкостей организма человека, чего нельзя сказать о других оксидах, а именно  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$  и  $UO_{2,05}$ . По результатам подгонки EXAFS спектров оксидов  $U_3O_8$  и  $UO_{2,05}$  произошло упорядочение кислородной подрешетки после выдерживания в жидкостях. Наиболее выраженные изменения наблюдаются для оксида  $U_4O_9$  при воздействии легочной жидкости в течение 34 дней: исходная структура претерпевает трансформации и образует другую, более стабильную структуру, предположительно, нестехиометрическую фазу  $U_4O_{9-y}$ .

На растворимость микрочастиц оксида урана  $UO_{2,05}$  наибольшее влияние оказывает состав жидкостей по сравнению со временем проведения эксперимента. На кинетических кривых (рис. 4) показано, что концентрация урана в растворах-имитаторах желудочной и легочной жидкости изменяется незначительно на протяжении более чем 100 часов, что превышает среднее время возможного нахождения частицы в желудке и лёгких. В имитаторах желудочной жидкости (в кислой области значений pH) концентрация урана в растворе превышала концентрации урана в лёгочной жидкости (нейтральная область значений pH) уже по прошествии 10 минут с начала эксперимента.

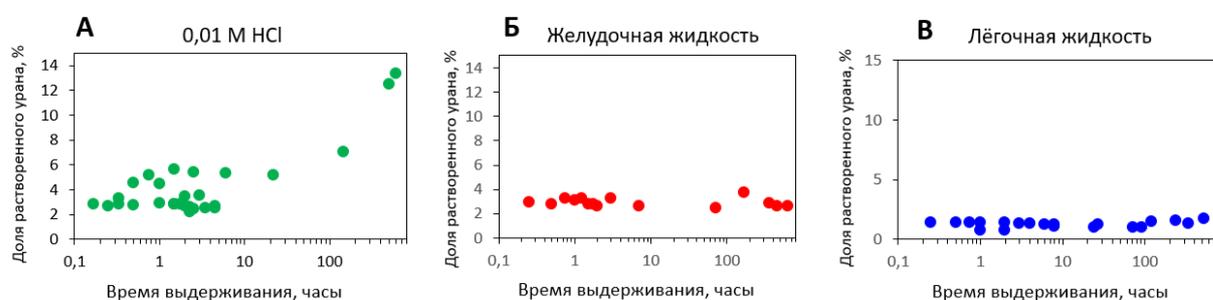


Рис. 4. Кинетические кривые растворения оксида урана  $UO_{2,05}$  в различных растворах: простейшем имитаторе желудочной жидкости  $0,01M\ HCl$  (А), имитаторе желудочной жидкости (Б), имитаторе легочной жидкости (В).

При этом наиболее выраженная трансформация твёрдой фазы произошла именно в имитаторе лёгочной жидкости. Можно предположить, что в первом случае (желудочная жидкость) верхний слой частиц оксидов урана сразу переходит в раствор, поэтому изменения твёрдой фазы были менее выражены, а во втором случае (легочная жидкость) трансформировавшаяся поверхность микрочастиц остается в твёрдой фазе.

### **Цифровая радиография для неразрушающего определения форм нахождения радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов**

Для перехода от имитаторов «горячих» частиц в виде микрочастиц оксидов урана к анализу реальных «горячих» частиц, отобранных в окружающей среде, необходим надежный способ их обнаружения и выделения. Поскольку зачастую радиоактивные микрочастицы рассеяны среди больших объемов почв, донных осадков, грунтов и т.д., их обнаружение – важная задача для дальнейших исследований. Простым способом обнаружения «горячих» частиц является цифровая радиография с использованием гибких запаасающих пластин Imaging Plate (IP), она позволяет распознать локальное скопление радионуклидов. Помимо поиска «горячих» частиц, с использованием цифровой радиографии можно получать количественные или сравнительные полуколичественные данные о распределении активности в пробах. Ввиду высокой активности некоторых радионуклидов, которые могут содержаться в природных пробах, цифровая радиография остается единственным методом для анализа проб, где даже при малой концентрации радионуклидов их активности имеют высокие значения. Для перехода от качественной визуализации распределения активности к количественному/полуколичественному анализу радиографических данных необходима градуировка радиографической системы.

В работе было доказано, что прирост удельной фотостимулированной люминесценции (photostimulated luminescence, PSL<sub>уд</sub>), сигнала на радиограмме, имеет прямую корреляцию с активностью пробы, в первом приближении это изменение можно принять за прямую пропорциональность в диапазоне от 0,4 до 4 Бк/источник (рис. 5, уравнение 1), что соответствует активности проб окружающей среды. Это означает, что можно сравнивать образцы разной активности между собой. Исследуемые радионуклиды в различных радиоактивно загрязненных образцах обычно входят в диапазон энергий и типов распада, исследованный в работе. Поэтому, зная диапазон коэффициентов эффективности для указанных радионуклидов, можно сравнивать объекты между собой с близким радионуклидным составом.

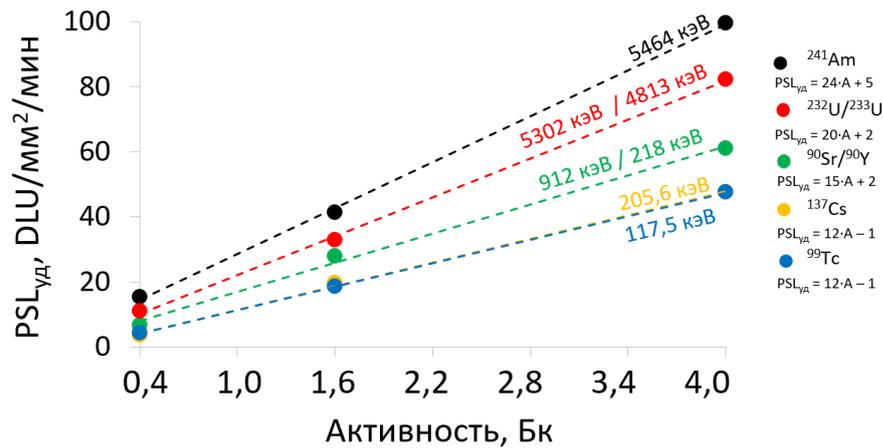


Рис. 5. Градуировка отклика Imaging Plate по эффективности. Зависимость прироста удельной PSL в единицу времени от активности образца.

$$\text{PSL}_{\text{уд}} = \varepsilon \cdot A, \quad (1)$$

где  $\text{PSL}_{\text{уд}}$  – удельная фотостимулированная люминесценция,  $\varepsilon$  – коэффициент эффективности регистрации излучения,  $A$  – значение активности источника излучения.

Верхним пределом детектирования метода радиографии с использованием запасяющих пластин Imaging Plate является предел физической чувствительности пластины – 101 тыс. DLU (digital luminescence units, цифровые единицы люминесценции) на пиксель за время экспозиции. Минимальное достоверное время экспозиции составляет около 1 минуты с учетом неизбежной погрешности при установке пластины на образец. Расчет пределов детектирования проводился для двух радионуклидов: с низкой энергией распада ( $^{137}\text{Cs}$ ) и высокой энергией распада ( $^{241}\text{Am}$ ) по уравнению (1) для каждого радионуклида, соответственно. Максимальная детектируемая активность  $^{241}\text{Am}$  составляет 2,4 МБк/мм<sup>2</sup>, а  $^{137}\text{Cs}$  – 4,8 МБк/мм<sup>2</sup>. Для успешного обнаружения PSL должен превышать 580 DLU/мм<sup>2</sup>/мин, что означает 24 Бк/мм<sup>2</sup> для  $^{137}\text{Cs}$  и 48 Бк/мм<sup>2</sup> для  $^{241}\text{Am}$ . Таким образом, диапазон чувствительности Imaging Plate составляет 5 порядков по величине активности.

Для долгосрочного прогноза распространения радионуклидов в окружающей среде представляют интерес данные о доле активности, заключенной в «горячих» частицах ( $\text{НР}_{\text{гр}}$ , уравнение 2). В данной работе этот радиографический параметр приведен впервые. При увеличении расстояния от источника загрязнения доля активности падает, причем на расстоянии 190 км частиц не было обнаружено (рис. 6 А), так же, как и не был обнаружен  $^{241}\text{Am}$  (рис. 6 Б). В точке на расстоянии 1-2 км от четвертого энергоблока ЧАЭС  $\text{НР}_{\text{гр}}$  составляет около 8%, что превышает значения в остальных исследуемых точках. Также

соотношение активностей  $^{241}\text{Am}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в этой точке принимает наибольшие значения (рис. 6 А, Б).

$$HP_{fr} = \Sigma(DLU_{\text{«горячих» частиц}}) / DLU_{\text{(образца)}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $HP_{fr}$  – доля активности, заключенной в «горячих» частицах, в общей активности образца, DLU (digital luminescence units – единицы запасённой люминесценции) – запасённая люминесценция на радиограмме.

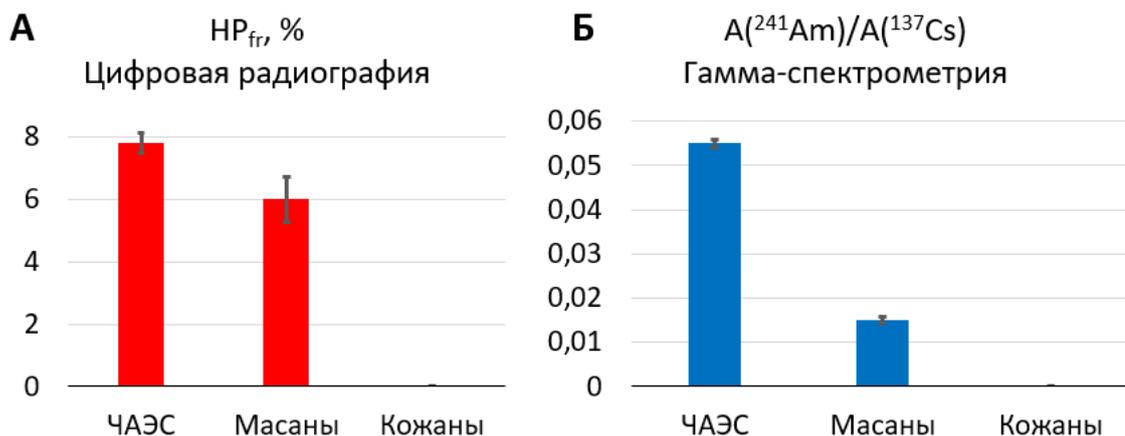


Рис. 6. А –  $HP_{fr}$  (%), определенная с использованием цифровой радиографии. Б – соотношение активностей  $^{241}\text{Am}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в тех же образцах.

Прямая корреляция между  $HP_{fr}$  и соотношением активностей  $^{241}\text{Am}$  и  $^{137}\text{Cs}$  объясняется тем, что наличие  $^{241}\text{Am}$  сопряжено с присутствием топливных урановых «горячих» частиц в зонах чернобыльского загрязнения.

### Неразрушающая диагностика «горячих» частиц Чернобыльского происхождения

Наряду с радиографическим анализом ГЧ в почвенных пробах, была проведена экстракция отдельных ГЧ достаточно большого размера для проведения локального микроанализа.

Индивидуальные «горячие» частицы были выделены из проб почв, отобранных к западу от аварийного энергоблока Чернобыльской АЭС, на западном Чернобыльском следе, а также были отобраны из северного Чернобыльского следа (рис. 7). Все обнаруженные 16 частиц можно отнести к уран-оксидным [10,11].

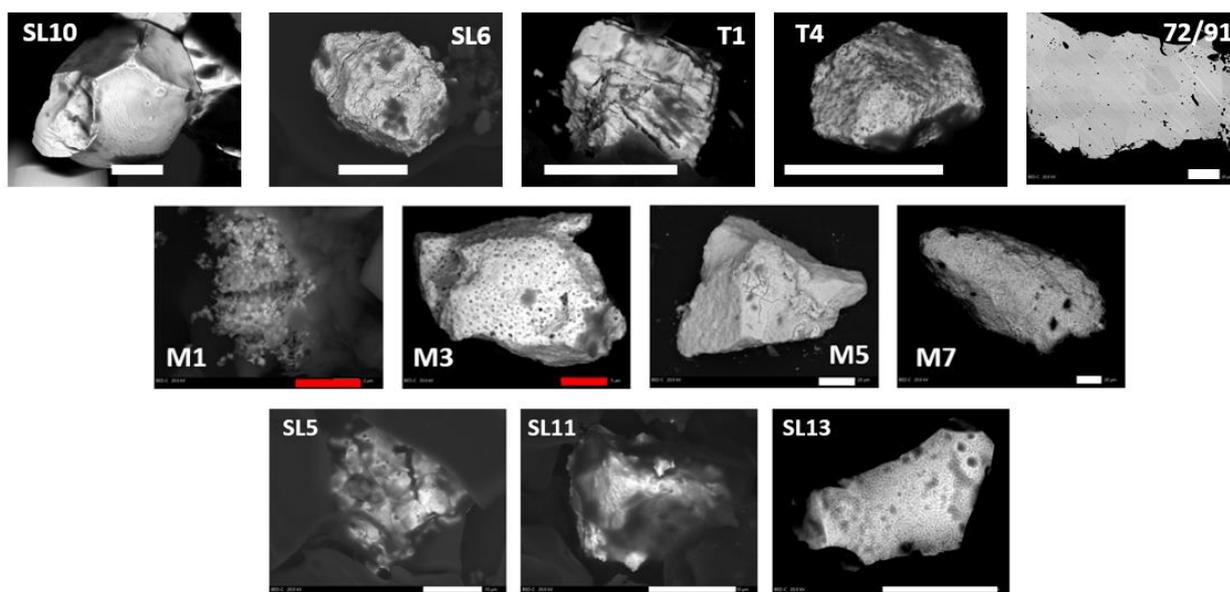


Рис. 7. РЭМ-изображения в режиме ОПЭ «горячих» частиц Западного следа: **SL10, SL6, SL5, SL11, SL13, T1, T4, 72/91, T5, T2, T7, SL12**; Северного следа: **M1, M3, M5, M7**.

Масштабные линейки: красная – 5 мкм, белая – 20 мкм.

С использованием XANES спектроскопии (рис. 8) было установлено, что степень окисления урана в частицах **SL10, SL13, T4, 72/91** и **M3** равна +4. Эти частицы принадлежат к подгруппе частиц  $UO_2$ , согласно классификации, представленной в работах [10,11], где топливные уран-оксидные «горячие» частицы подразделяются на два типа:  $UO_2$  и  $UO_{2+x}$ . В данной классификации вторая группа включает в себя, в том числе, и  $U_3O_8$ , и  $UO_3$ . Группа  $UO_2$  относительно стабильна в условиях окружающей среды, а период полураспада этих частиц ранее был оценен на основе экспериментального моделирования в 70 лет [12]. При детальном изучении морфологии частиц **SL10** и **72/91** топливные зерна керамического диоксида урана (материал топливных таблеток), очевидно, не подвергались значительному воздействию нейтронного потока: грани и края зерен плотные и гладкие (рис. 7).

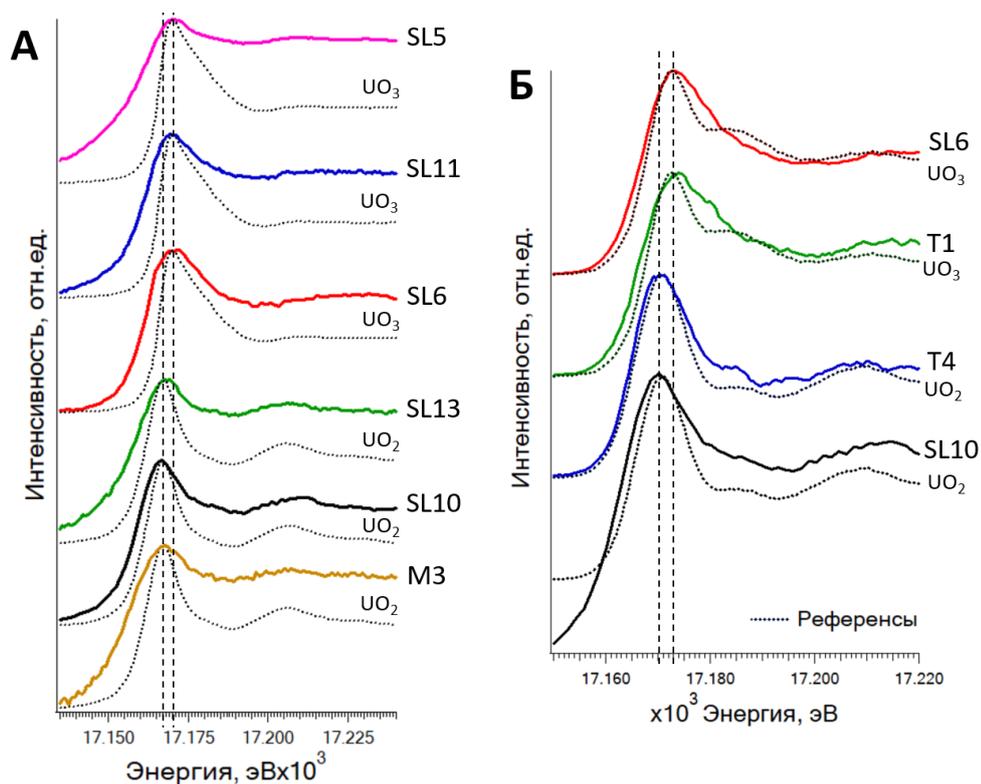


Рис. 8. XANES спектры «чернобыльских «горячих» частиц *SL5*, *SL11*, *SL6*, *SL13*, *SL10* и *M3* вместе со спектрами референсных образцов оксидов урана  $UO_2$  и  $UO_3$  (А). HERFD XANES спектры на  $L_3$ -крае урана «горячих» частиц *SL6*, *T1* и *T4* и XANES спектр на  $L_3$ -крае урана «горячей» частицы *SL10* вместе со спектрами референсных образцов оксидов урана  $UO_2$  и  $UO_3$  (Б).

С использованием масс-спектрометрии вторичных ионов были определены изотопные отношения урана в обнаруженных «горячих» частицах (рис. 9). Значения обогащения урана изученных нами «горячих» частиц лежат между изотопным соотношением урана топлива РБМК с 2,00 и 2,02% обогащением [13], что соответствует обогащению урана на 4-м энергоблоке ЧАЭС. Полученные данные показали чрезвычайно низкую степень выгорания топлива – материала частиц **SL10** и **72/91**. Поверхность частиц **T4** и **M3** пористая, с каналами выхода газов, что, в совокупности с высоким содержанием  $^{241}\text{Am}$ , позволяет предполагать высокую степень выгорания топливного материала частицы. При этом следует отметить, что общая форма частиц **T4** и **M3** аналогична форме топливных зерен, грани и ребра сохраняются. Поверхность скола частиц **SL13** содержит следы каналов газов – продуктов деления (рис. 7). Данные МСВИ показали высокую степень выгорания топлива частиц **M3** и **SL13**. Таким образом, частицы, в которых уран находится в четырехвалентном состоянии, не претерпели морфологических изменений за 30 лет (и за 5 лет для частицы **72/91**) пребывания в окружающей среде, независимо от степени выгорания их материала – топлива.

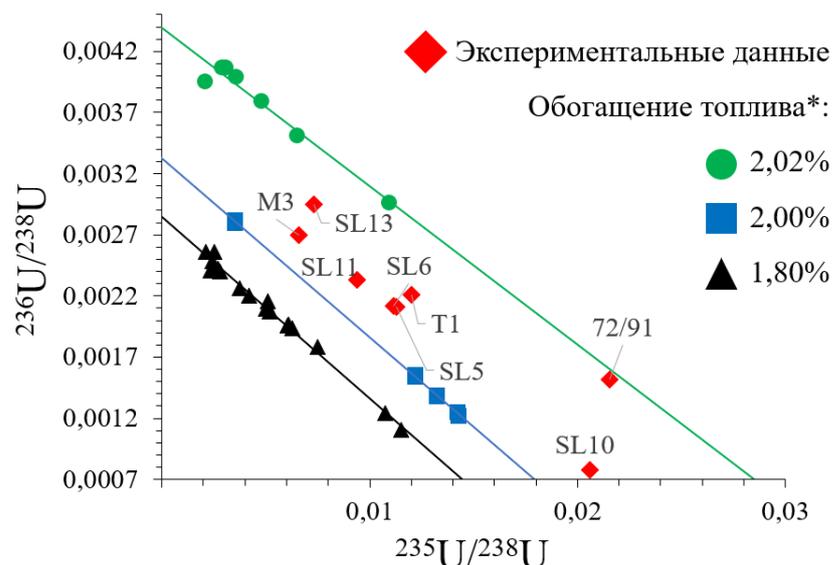


Рис. 9. Изотопное соотношение урана в черномыльских «горячих» частицах (красные ромбы) по сравнению с литературными данными изотопного соотношения урана и в топливе РБМК с различным значением обогащения урана и выгорания топлива (\*, зеленые круги, синие квадраты и черные треугольники), установленное методом масс-спектрометрии вторичных ионов [13].

Пять других частиц (**SL5**, **SL6**, **SL11**, **T1**, **M7**), в которых уран присутствует в шестивалентном состоянии, резко отличаются по морфологическим особенностям (рис. 7). Процесс разрушения частиц исказил первоначальную форму топливных зерен; в отдельных участках отмечена слоистость, характерная для оксидов и оксигидроксидов U(VI) [14]. По результатам МСВИ, их степень выгорания была высокой для черномыльского топлива. Согласно той же классификации топливных частиц [10,11], частицы **SL6** и **T1** можно отнести к подгруппе частиц  $UO_{2+x}$ , которая менее стабильна, а время ее полурасстворения оценивается в диапазоне от 1 до 14 лет [12]. Уран в частице **SL6** находится в степенях окисления: 0,2%  $U^{+4}$  и 99,8%  $U^{+6}$  (рис. 10), что было установлено методом разложения спектров рентгеновского поглощения.

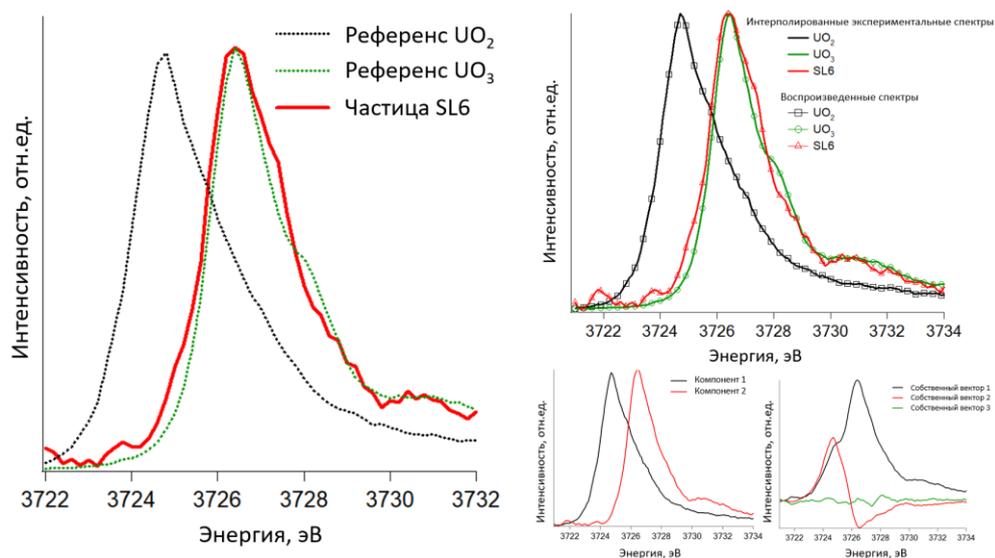


Рис. 10. Анализ линейной комбинации спектров рентгеновского поглощения референсных оксидов урана в спектре частиц SL6 на  $M_4$  крае урана.

Частица **M7** состоит из соединений уранил-катиона и следов оксидов урана в высших степенях окисления. Частица **72/91** состоит из диоксида урана, на поверхности окисленного до  $UO_{2+x}$  (рис. 11).

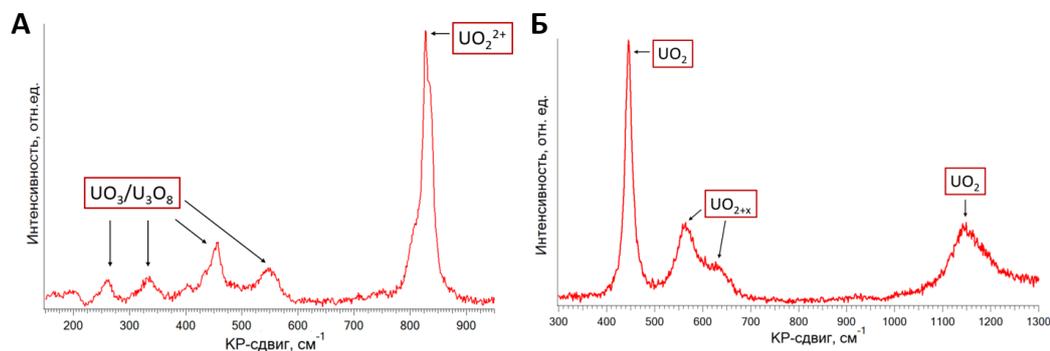


Рис. 11. Спектры комбинационного рассеяния «горячих» частиц: (А) **M7**; (Б) **72/91**.

Детальные исследования ряда топливных частиц, находящихся на протяжении 30 лет в одном и том же районе зоны отчуждения (т.е. в одинаковых условиях окружающей среды), показывают, что скорость разрушения частиц, по всей вероятности, зависит не от условий окружающей среды, а от исходного состояния частиц, а именно от степени окисления урана. По нашим данным степень выгорания топлива не оказывает существенного влияния на поведение частиц (таблица 1).

Таблица 1. Краткая характеристика «горячих» частиц.

Частица и след	Степень выгорания, МВт·день/кг(U)	$A(^{241}\text{Am})/ A(^{137}\text{Cs})$	Валентность урана и метод определения	Особенности морфологии
<b>T1</b> (запад)	14,9	0,07	U(VI) HERFD- XANES	Слоистая частица
<b>T4</b> (запад)	Не определено	0,09	U(IV) HERFD- XANES	Пористая изометричная частица
<b>SL5</b> (запад)	10,8	2,3	U(VI) XANES	Состоит из фрагментов с небольшим количеством пор
<b>SL6</b> (запад)	13,9	0,05	0,2% U(IV) 99,8% U(VI) HERFD- XANES	Слоистая частица
<b>SL10</b> (запад)	3,9	0,008	U(IV) XANES	Неразрушенные топливные зерна
<b>SL11</b> (запад)	14,0	0,06	U(VI) XANES	Частица с шероховатой поверхностью
<b>SL13</b> (запад)	>17	0,04	U(IV) XANES	Гладкая поверхность с обильными межзеренными каналами
<b>M3</b> (север)	15,1	0,04	U(IV) XANES	Частица с кубическими порами снаружи и сферическими – внутри
<b>M7</b> (север)	Не определено	Не определено	U(VI) Спектроскопия КР	Большая частица, состоящая из сферических частиц субмикронного размера
<b>72/91</b> (запад)	5,0	$0,7 \cdot 10^{-4}$	U(IV) Спектроскопия КР	Неразрушенные топливные зерна

## ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлены изменения оксидов урана  $UO_{2+x}$ ,  $U_4O_9$ ,  $U_3O_8$ ,  $\alpha-UO_3$  при выдерживании их в имитаторах жидкостей ЖКТ, лёгочной жидкости и дождевой воды с использованием спектроскопии КР, околограевой структуры (XANES) и протяженной тонкой структуры (EXAFS) спектров рентгеновского поглощения: наиболее выраженные изменения наблюдаются в  $U_4O_9$  при воздействии легочной жидкости: происходит изменение кислородной стехиометрии и образование другой, более стабильной структуры, предположительно, фазы  $U_4O_{9-y}$ .

2. Разработан методический подход к определению доли активности пробы, заключенной в «горячих» частицах  $HP_{fr}$ , с использованием метода цифровой радиографии:  $HP_{fr} = \Sigma(DLU_{\text{«горячих» частиц}})/DLU_{\text{(образца)}} \cdot 100\%$  с целью неразрушающей оценки форм нахождения радионуклидов в пробах радиоактивно загрязненных объектов.

3. Установлено, что, по мере удаления от 4-го энергоблока Чернобыльской АЭС, доля активности пробы, заключенная в «горячих» частицах, уменьшается, как и отношение активностей  $A(^{241}\text{Am})/A(^{137}\text{Cs})$ .

4. Установлено, что степень разрушения урановых топливных «горячих» частиц зависит, преимущественно, от исходной степени окисления урана, причем степень выгорания топлива не оказывает существенного влияния на степень разрушения и растворения частиц.

## Публикации автора с соавторами по теме диссертации

**Статьи, опубликованные в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science:**

1. Poliakova T. R., Weiss, M., Trigub, A. L., Yapaskurt V. O., Zheltonozhskaya M. V., Vlasova I. E., Walther C., Kalmykov S. N. Chernobyl fuel microparticles: uranium oxidation state and isotope ratio by HERFD-XANES and SIMS // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2024. V. 333, P. 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10967-024-09706-0>. (WoS, JIF 1,5; 0,6 п.л. / 70 %)
2. Poliakova T. R., Vlasova I. E., Kalmykov S. N. Imaging plate radiography for non-destructive determination of the radioactivity fraction in “hot” particles // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2024. V. 1065. P. 169555. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2024.169555>. (WoS, JIF 1,5; 0,6 п.л. / 80 %)
3. Poliakova T. R., Krot A. D., Trigub A. L., Nevolin I. M., Averin A. A., Yapaskurt V. O., Vlasova I. E., Matveev P. I., Kalmykov S. N. Uranium oxides structural transformation in human body liquids // Scientific reports. 2023. V. 13. P. 4088. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-31059-z>. (WoS, JIF 3,8; 0,7 п.л. / 70 %)
4. Vlasova I. E., Yapaskurt V. O., Averin, A. A., Melnik O. E., Zolotov D. A., Senin R. A., Poliakova T. R., Nevolin I. M., Shiryayev A. A. Nuclear melt glass from experimental field, Semipalatinsk test site // Energies. 2022. V. 15, no. 23. P. 9121. <https://doi.org/10.3390/en15239121>. (WoS, JIF 3,0; 1,5 п.л. / 10 %)

## Прочие публикации

5. Желтоножская М. В., Кузьменкова Н. В., Власова И. Э., Полякова Т. Р., Розанов В. В., Черняев А. П. Исследование поведения аварийных топливных выпадений в окружающей среде // Наукоемкие технологии. 2023. Т. 24, № 1. С. 13–23.

## Список литературы

1. Conradson S.D. et al. Local structure and charge distribution in the  $\text{UO}_2\text{-U}_4\text{O}_9$  system // *Inorg Chem*. 2004. V. 43, № 22. P. 6922–6935.
2. Kvashnina K.O. et al. Chemical state of complex uranium oxides // *Phys Rev Lett*. American Physical Society, 2013. V. 111, № 25. P. 2530021–2530025.
3. Batuk O.N. et al. Multiscale speciation of U and Pu at Chernobyl, Hanford, Los Alamos, McGuire AFB, Mayak, and Rocky Flats // *Environ Sci Technol*. American Chemical Society, 2015. V. 49, № 11. P. 6474–6484.
4. Sanyal K. et al. 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*. American Chemical Society, 2017. V. 89, № 1. P. 871–876.
5. Petiau J. et al. Delocalized versus localized unoccupied 5 f states and the uranium site structure in uranium oxides and glasses probed by x-ray-absorption near-edge structure // *Physical Review*. 1986. V. 34, № 10. P. 7350–7361.
6. Conradson S.D. et al. Charge distribution and local structure and speciation in the  $\text{UO}_{2+x}$  and  $\text{PuO}_{2+x}$  binary oxides for  $x \leq 0.25$  // *Journal of Solid State Chemistry*. Academic Press Inc., 2005. V. 178, № 2 SPEC. ISS. P. 521–535.
7. Ulrich K.U. et al. Comparative dissolution kinetics of biogenic and chemogenic uraninite under oxidizing conditions in the presence of carbonate // *Geochim Cosmochim Acta*. 2009. V. 73, № 20. P. 6065–6083.
8. Torrero M.E. et al. Kinetics of Corrosion and Dissolution of Uranium Dioxide as a Function of pH // *J Chem Kinet*. 1997. V. 29. P. 261–267.
9. Leinders G. et al. Low-Temperature Oxidation of Fine  $\text{UO}_2$  Powders: Thermochemistry and Kinetics // *Inorg Chem*. American Chemical Society, 2018. V. 57, № 7. P. 4196–4204.
10. Zhurba M. et al. The “Hot Particles” Data Base // *Radioactive Particles in the Environment*. Springer Science / ed. Oughton D.H., Kashparov V. 2009. P. 187–196.
11. Kashparov V.A. Hot Particles at Chernobyl // *Special Issue of ESPR Devoted to Chernobyl Problems*. 2003.
12. Kashparov V.A. et al. Dissolution kinetics of particles of irradiated Chernobyl nuclear fuel: influence of pH and oxidation state on the release of radionuclides in the contaminated soil of Chernobyl // *J.Nuc.Mat*. 2000. V. 279. P. 225–233.
13. Makarova T.P., Bibichev B.A., Domkin V.D. Destructive analysis of the nuclide composition of spent fuel of WWER-440, WWER-1000, and RBMK-1000 reactors // *Radiochemistry*. 2008. V. 50, № 4. P. 414–426.
14. Burns P.C., Finch R.J. Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment. Mineralogical Society of America, 1999. 679 p.

Работа была выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант №19-73-20051, грант №23-73-30006), Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 075-15-2022-1107) и Программы развития МГУ ( $\gamma$ -спектрометрия).

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.н.х. Власовой Ирине Энгельсовне за помощь в постановке задач, поддержку, ценные советы, интерес к работе и вдохновение на всех этапах работы.

Огромную благодарность автор выражает всему коллективу кафедры радиохимии МГУ и ее заведующему д.х.н., профессору, академику, вице-президенту РАН Степану Николаевичу Калмыкову за содействие и поддержку на всех этапах работы и обучения.

Особую благодарность автор выражает ученому секретарю диссертационного совета МГУ.014.6 к.х.н. Северину Александру Валерьевичу и официальным оппонентам д.х.н. Кулюхину Сергею Алексеевичу, д.б.н. Лукашенко Сергею Николаевичу, д.г.–м.н. Петрову Владиславу Александровичу.

Автор благодарит д.ф.-м.н. Квашнину Кристину Олеговну за руководство в отдельных экспериментальных исследованиях, полезные обсуждения и важные замечания, научный коллектив линии ROBL BM20 центра синхротронного излучения ESRF за помощь в проведении экспериментов по спектроскопии рентгеновского поглощения; коллектив института радиэкологии и радиационной защиты Университета Лейбница в Ганновере: Prof. Dr. Clemens Walther, Dr. Martin Weiss и Paul Hanemann за помощь в получении и интерпретации данных масс-спектрометрии вторичных ионов; к.г.–м.н. Япаскурта Василия Олеговича, д.ф.–м.н. Ширяева Андрея Альбертовича, к.ф.-м.н. Сарайкина Владимира Васильевича, к.ф.-м.н. Артёмова Владимира Викторовича, к.ф.-м.н. Тригуба Александра Леонидовича, Новичкова Даниила Андреевича, к.ф.–м.н. Аверина Алексея Александровича, к.т.н. Стебелькова Владимира Альвиановича, к.х.н. Романчук Анну Юрьевну, к.х.н. Неволина Юрия Михайловича и Крот Анну Дмитриевну за помощь в проведении отдельных экспериментов, измерений и интерпретации результатов; к.т.н. Желтоножскую Марину Викторовну, к.г.н. Кузьменкову Наталью Викторовну, к.с.–х.н. Никитина Александра Николаевича за предоставление проб и помощь в организации экспедиций; преподавательский коллектив кафедры радиохимии: д.ф.-м.н. Преснякова Игоря Александровича, д.х.н. Орлову Марину Алексеевну, д.х.н. Чернышеву Марию Григорьевну, к.х.н. Гопина Александра Викторовича, к.х.н. Соболева Алексея Валерьевича, к.х.н. Бадуна Геннадия Александровича, Дубовую Ольгу Валерьевну, к.х.н. Афиногенова Алексея Максимовича, к.х.н. Петрова Владимира Геннадиевича, к.х.н. Федотову Александру Константиновну за ценные советы и поддержку на всех этапах работы и обучения; студентов Чересленко Евгению, Смирнову Александру, Строганова Николая, Зубкову Владиславу, Серую Софью за помощь в синтезе и получении данных; д.х.н. Федосеева Александра Михайловича, к.х.н. Смирнову Анастасию Андреевну, к.х.н. Матвеева Петра Игоревича, к.г.–м.н. Торопова Андрея Сергеевича, Титченко Николая Андреевича, Хабирову Софью Юрьевну, Иванову Татьяну Александровну за поддержку и помощь.

Автор выражает особую благодарность своей семье, друзьям и близким за всестороннюю поддержку.